



Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples

Emmanuelle Martinot

► To cite this version:

Emmanuelle Martinot. Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112386 . tel-00786422

HAL Id: tel-00786422

<https://theses.hal.science/tel-00786422>

Submitted on 8 Feb 2013

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : ED 107
Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay

DISCIPLINE : Physique

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 14/12/2012

par

Emmanuelle MARTINOT

Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples

Directeur de thèse :	Frédéric Restagno	Chargé de recherche au Laboratoire de Physique des Solides (Orsay)
Co-directeur de thèse :	Liliane Léger	Professeur émérite de l'Université Paris Sud
<u>Composition du jury :</u>		
Président du jury :	Elie Raphaël	Directeur de Recherche à l'UMR Gulliver 7083 (Paris)
Rapporteurs :	Christophe Derail	Professeur de l'Université de Pau et des pays de l'Adour
	Philippe Richetti	Directeur de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal (Bordeaux)
Examineurs :	Brigitte Pansu	Professeur de l'université Paris Sud
	Etienne Barthel	Directeur de Recherche à Saint-Gobain Isover

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit s'est déroulé au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Je souhaiterais tout d'abord remercier Jean-Paul Pouget et Dominique Chandesris de m'y avoir accueillie.

Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche que je remercie également.

J'aimerais remercier Elie Raphaël d'avoir présidé le jury de ma thèse, ainsi que Christophe Derail et Philippe Richetti pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail assez long et pour leurs commentaires très justes. Je remercie également Brigitte Pansu et Etienne Barthel pour avoir bien voulu y participer, (Etienne, merci également pour les discussions autour de ton modèle JKR).

Liliane Léger et Frédéric Restagno ont co-dirigé cette thèse. Je tiens à les remercier vivement tous les deux. Liliane et Frédéric, merci pour vos nombreux conseils avisés et pour les discussions animées autour du projet. Merci Liliane pour toute l'aide apportée dans les moments difficiles de la thèse, en particulier sur la fin. Merci Frédéric pour avoir toujours été là pour répondre à mes nombreuses questions et pour les discussions culinaires autour du café.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration avec l'équipe d'Elisabeth Charlaix du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures de Lyon.

Je tiens à remercier très chaleureusement le thésard local Richard Villey avec qui j'ai réalisé une partie des expériences présentées dans ce manuscrit et sans qui leur organisation et réalisation auraient été beaucoup plus difficiles. Merci Richard pour toute ton aide et ta patience, notamment lors des discussions animées sur la raideur de la machine (j'espère qu'elle ne sera plus un mystère de la science à la fin de ta thèse), et lors des longues heures passées dans la cave du SFA à regarder les points s'afficher sur l'écran de l'ordinateur tout en écoutant la musique d'ascenseur de Samuel.

J'aimerais également remercier Elisabeth Charlaix et Cécile Cottin-Bizonne pour les nombreuses discussions passées sur la raideur machine du SFA. Merci Cécile pour tes conseils d'ancienne thésarde du SFA et ton regard toujours positif sur le projet. Merci également à Samuel Leroy pour avoir commencé le projet avec moi et ce, pendant sont temps de rédaction. Merci enfin à Agnès Piednoir pour son aide sur les mesures AFM.

Je tiens à remercier Christophe Poulard avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer sur toute la partie JKR et dans le cadre du monitorat. Christophe, merci pour ton aide précieuse, tes bons conseils et ta gentillesse à toute épreuve.

Une part importante de ce travail n'aurait pas vu le jour sans le service instrumentation du laboratoire. Merci en particulier à David Brunello, Vincent Klein et Sambath Saranga pour leur aide.

Je souhaiterais remercier toutes les personnes des autres services du laboratoire : généraux, administratif, mécanique, informatique, que j'ai eu l'occasion de côtoyer au cours de ces trois années. Je souhaite n'oublier personne donc merci à tous et toutes. J'ai une pensée particulière pour Mélanie Decraene, Marie-France Cozic et Sabine Hoarau sans qui bon nombre de commandes et missions auraient été difficiles (merci Sabine pour ton aide à la conférence à Montpellier).

A tous les autres membres du groupe AFPO, un grand merci ! Merci Thomas sans qui je n'aurais jamais eu la chance de connaître Fred. Merci Céline pour ton amitié, et tous les bons moments passés au labo et ailleurs, bientôt à Nice quand je passerais (enfin !). Sandrine, pour tous tes bons gâteaux à la pause café ; Alexis, pour ton aide sur la réflectivité neutrons des couches de polymères et pour toutes tes histoires rocambolesques de voiture ; Elise, pour avoir approuvé les séances ménages entre autres choses. Merci enfin aux petits nouveaux du groupe, Mélanie, Laetitia et Hector.

Merci aussi aux autres thésards, post-docs et permanents du laboratoire que j'ai eu la chance de rencontrer. Merci Laurie pour ton amitié et toutes les péripéties que nous avons traversées ensemble. Merci à toute l'équipe MOUS ; Emmanuelle pour ton aide sur les heures de monitorat ; Wiebke, Laura, Armando, Nessima, Clément etc. Merci à Frédéric Bouquet pour les heures de monitorat et son aide pour préparer les TDs.

Je remercie très chaleureusement tous mes amis pour m'avoir soutenue durant cette longue étape : merci Bianka, Hehe, Zarina, Mizuki, Cyril, Jonathan, Rémy, Florian, Laurie-chat, Benoît, Thomas, Anne-So, Claire, Colin, Johannes, Prisca...et j'espère que je n'oublie personne ! J'envoie un immense merci à Alex qui a eu la gentillesse de m'héberger durant tous les séjours à Lyon que j'ai fait pour les campagnes d'expériences au LPMCN et sans qui ces semaines n'auraient jamais été aussi agréables et amusantes !

Je remercie très fort toute ma famille pour leur soutien inconditionnel et toute leur aide durant ces trois ans!

Merci enfin à Fred pour toute sa patience, son aide au quotidien et tellement d'autres choses que les mots me manquent...merci enfin à Mushu pour avoir partagé avec nous les derniers mois de rédaction !

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. Nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées en bon solvant.....	7
 CHAPITRE 1 LES CHAINES DE POLYMERES : GENERALITES	9
1.1. Généralités sur les polymères.....	11
1.1.1 Définition d'une chaîne de polymère	11
1.1.2 Indice de polymérisation.....	11
1.2. Conformations d'une chaîne idéale isolée.....	12
1.2.1 Définition et flexibilité	12
1.2.2 Entropie de la chaîne idéale.....	13
1.3. Conformations d'une chaîne réelle.....	14
1.3.1 Chaîne réelle isolée.....	14
1.3.2 Chaîne réelle dans un solvant	15
1.4. Solutions semi-diluées en bon solvant : statique.....	19
1.4.1 Concentration de premier recouvrement.....	19
1.4.2 Régime semi-dilué en bon solvant.....	19
1.4.3 Pression osmotique	22
1.5. Dynamique de chaînes réelles en bon solvant.....	23
1.5.1 Diffusion d'une chaîne isolée en bon solvant.....	23
1.5.2 Diffusion d'une solution semi-diluée	24
1.5.3 Diffusion d'une chaîne parmi les autres : modèle de Reptation ²⁵	25
1.5.4 Rhéologie des solutions semi-diluées.....	26
1.6. Les élastomères.....	31
1.6.1 Définition d'un réseau élastomère	31
1.6.2 Elasticité caoutchoutique d'un élastomère	32
1.6.3 Taux de gonflement d'un réseau élastomère en bon solvant ³⁰	33
1.7. Les polymères aux interfaces	33
1.7.1 Définition de la densité de chaînes par unité de surface.....	34
1.7.2 Chaînes greffées sur une paroi inerte.....	34
1.7.3 Chaînes adsorbées sur une paroi.....	37
1.7.4 Taille effective des monomères en présence d'un bon solvant.....	38
1.7.5 Profils des densités par réflectivité neutrons	39
1.7.6 Forces entre deux surfaces planes dont l'une porte une brosse	40

CHAPITRE 2 ETAT DE L'ART: COMPRESSION DE COUCHES POLYMERES.....	43
2.1. Les technologies des appareils à forces de surface.....	46
2.1.1 Mesure statiques avec un SFA	46
2.1.2 Mesures dynamiques avec un SFA	47
2.2. Forces quasi-statiques mises en jeu dans un appareil à forces de surfaces à géométrie sphère - plan	48
2.2.1 Approximation de Derjaguin.....	49
2.2.2 Force répulsive entre une brosse de polymère gonflée et une sphère	50
2.2.3 Interactions attractives de chaînes de polymères	53
2.3. Forces dynamiques mises en jeu dans l'appareil à forces de surface à géométrie sphère - plan	57
2.3.1 Définition des forces d'interaction dynamiques.....	57
2.3.2 Forces de lubrification : écoulement de Reynolds ⁹⁹	58
2.3.3 Application de la sonde fluide à des surfaces déformables.....	62
2.3.4 Sollicitation dynamique d'une couche élastique: modèle de Leroy <i>et al.</i> ⁷⁶	64
2.3.5 Nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées : modèle de Fredrickson <i>et al.</i> ¹⁰⁵	74
2.3.6 Nano-rhéologie de couches adsorbées gonflées.....	84
2.3.7 Nano-rhéologie de fondus de polymères.....	89
Annexe : liste des valeurs numériques de la fonction $g_k(x)$	92
CHAPITRE 3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL : APPAREIL A FORCES DE SURFACES	93
3.1. Rappel du principe de l'expérience.....	95
3.2. Description de l'appareil à forces de surface dynamiques du LPMCN.....	96
3.2.1 Isolation des vibrations extérieures et des poussières	96
3.2.2 Vue d'ensemble du SFA	97
3.2.3 Mécanique du SFA (1)	97
3.2.4 Capteur de force (2).....	99
3.2.5 Capteur de la distance de séparation sphère – échantillon (2).....	105
3.2.6 Chaîne d'acquisition des données (3).....	110
3.3. Protocole expérimental.....	111
3.3.1 Nettoyage du matériel ou « De la chasse aux poussières »	111
3.3.2 Montage des surfaces	111
3.3.3 Mise en place du solvant entre la sphère et l'échantillon	112
3.3.4 Recherche du contact sphère - échantillon	113
3.3.5 Calibrations des capteurs de force et de position	114
3.3.6 Définition du « contact » sphère-échantillon et distance absolue	114
3.3.7 L'expérience.....	116
3.4. Analyse des données brutes : détermination de la raideur machine	117
3.4.1 Courbes expérimentales typiques et corrections	117
3.4.2 Correction de raideur machine	123
Annexe 1 Détermination de la raideur du bilame 1 via une série de mesure de sa fréquence de résonance à différentes masses.....	130
Annexe 2 Détermination de la fonction de transfert du bilame 1 et du facteur de qualité Q.....	130

CHAPITRE 4	FABRICATION DES BROSSES DE POLYMERES.....	131
4.1.	Les ingrédients : polymère et surface choisis.....	133
4.1.1	Le Polydiméthylsiloxane	133
4.1.2	La surface de silice	134
4.2.	Greffage de chaînes de PDMS sur une surface de silice.....	136
4.2.1	L'oligomère précurseur	136
4.2.2	Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	137
4.2.3	Formation d'une monocouche de silane précurseur	138
4.2.4	Greffage des chaînes de PDMS	140
4.2.5	Caractérisation des couches greffées : ellipsométrie	142
4.2.6	Caractérisation de l'épaisseur des brosses gonflées en bon solvant par réflectivité des neutrons.....	145
CHAPITRE 5	RESULTATS ET DISCUSSION DES EXPERIENCES DE NANORHEOLOGIE	151
5.1.	Paramètres expérimentaux	153
5.2.	Première étape : les mesures quasi-statiques.....	154
5.2.1	Résultats typiques pour la force quasi-statique à la compression.....	154
5.2.2	Sensibilité aux paramètres moléculaires.....	157
5.2.3	Analyse quantitative des lois de force et détermination de la distance absolue sphère/substrat	159
5.2.4	Comparaison des épaisseurs gonflées déduite des lois de force, au modèle d'Alexander-de Gennes ^{137,139}	162
5.2.5	Estimation de a_{eff} à partir du taux de gonflement de chaînes de PDMS.....	164
5.2.6	Comparaison aux données de réflectivité neutrons	165
5.2.7	Courbes de force statique à la décompression.....	165
5.3.	Deuxième étape : Résultats et discussion des mesures dynamiques	169
5.3.1	Réponse dissipative mesurée pour une couche de polymère	169
5.3.2	Sensibilité à la masse molaire de la couche sondée.....	171
5.3.3	Sensibilité à la densité de greffage du tapis de chaînes	172
5.3.4	Réponse élastique mesurée pour une couche de polymères	173
5.3.5	Comparaison de nos résultats de réponse dynamique au modèle de Fredrickson <i>et al.</i> ¹⁴⁸	174
5.4.	Troisième étape : Mesures dynamiques obtenues pour un substrat nu	179
5.4.1	Interprétation de l'expérience sur substrat nu.....	181
5.5.	Quatrième étape : Influence de la déformation du substrat sur les mesures dynamiques obtenues pour les brosses : comparaison au modèle de Leroy <i>et al.</i>.....	186
5.5.1	Substrat déformable versus substrat infiniment rigide	186
5.5.2	Comparaison entre les mesures dynamiques pour les brosses et le modèle de Leroy <i>et al.</i>	188
5.6.	Prise en compte du substrat dans les expériences de Derail <i>et al.</i>¹³⁵	190
5.6.1	Expression de la réponse complexe du système étudié par Derail <i>et al.</i>	190
5.6.2	Comparaison simulations/expériences de Derail <i>et al.</i>	192
Annexe 1 :	Forces statiques avec poussières.....	198
Annexe 2 :	Détermination expérimentale des paramètres L_g, d, et d_a.....	198
Annexe 3 :	Courbes de forces statiques à la décompression.....	199

II. Caractérisation des propriétés mécaniques de films d'élastomères fins par test JKR.....	201
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART SUR LA MECANIQUE DU CONTACT.....	203
1.1. Descriptions mécaniques du contact élastique	205
1.1.1. Modèle de Hertz.....	205
1.1.2. Cas d'un poinçon plat : description de Boussinesq.....	207
1.1.3. Description de Johnson, Kendall et Roberts ou « JKR » ¹⁵⁴	208
1.1.4. Description de Derjaguin, Müller et Toporov ou « DMT » ¹⁶⁴	211
1.1.5. Etat de l'art sur les effets de taille finie dans la lentille.....	213
1.2. Test JKR sur des films minces élastiques support.....	214
1.2.1. Etat de l'art sur les mesures JKR pour des films minces supportés.....	215
1.2.2. Modèle analytique de Barthel du test JKR sur des films élastiques supportés.....	216
CHAPITRE 2 FABRICATION DE FILMS ELASTOMERE MICROMETRIQUES.....	221
2.1 Matériaux utilisés.....	222
2.1.1. L'élastomère: le polydiméthylsiloxane.....	222
2.1.2. Le substrat solide : la surface de silice.....	223
2.2 Choix d'un dispositif expérimental.....	223
2.2.1. Dépôt par écrasement d'une goutte de PDMS.....	223
2.2.2. Dépôt par « spin-coating ».....	224
2.2.3. Dépôt par « Dip-coating ».....	225
2.3 Caractérisation des films par réflectométrie	226
2.3.1. Principe de la mesure par réflectométrie.....	226
2.3.2. En pratique.....	227
2.3.3. Fabrication de lentilles élastomère.....	228
2.3.4. Protocole expérimental : formation de gouttes d'élastomère.....	229
2.3.5. Silanisation des lames de verre.....	229
2.4 Caractérisation du rayon de courbure des lentilles.....	230
CHAPITRE 3 RESULTATS ET DISCUSSION DES MESURES JKR SUR DES FILMS MINCES ELASTOMERIQUES.....	233
3.1. Dispositif expérimental : le test JKR utilisé.....	234
3.1.1. Description du montage expérimental.....	234
3.1.2. Sensibilités.....	236
3.2. Protocole expérimental	237
3.2.1. Positionnement de la lentille et de l'échantillon.....	237
3.2.2. Formation d'un contact minimal.....	238
3.2.3. Compression quasi-statique de l'échantillon.....	238
3.3. Résultats des mesures JKR sur des films minces d'élastomère.....	239
3.3.1. Cas classique : milieu semi-infini.....	239
3.3.2. Effet de l'épaisseur des films élastomère.....	242
3.4. Discussion : comparaison au modèle de Barthel¹⁸¹	243

3.4.1	Sensibilité du modèle aux différents paramètres du système.....	244
3.4.2	Comparaison aux résultats expérimentaux.....	250
Annexe 1 : Module de Young et énergie d'adhésion des lentilles utilisées.....		258
Annexe 2: Résultats des tests JKR effectués sur deux séries de films minces de PDMS		259
Annexe 3: Sensibilité de la pente des courbes en force sur la lentille utilisée: série 3...		260
 CONCLUSION GENERALE.....		 261
Annexe : Fabrication de surfaces silanisées.....		265
BIBLIOGRAPHIE.....		271

Introduction générale

Ce projet de thèse s'est inscrit dans le cadre d'une ANR blanche MERIG, (Mesure de propriétés mécaniques de surfaces présentant des gradients de propriétés aux échelles nanométriques), en collaboration avec deux autres partenaires : l'équipe d'E. Charlaix au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures (LPMCN) et celle d'E. Drockenmuller, au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), tous deux à l'université Claude Bernard à Lyon.

Nous nous sommes attachés à comprendre comment une couche interfaciale souple, déformable et supportée par un substrat solide plus rigide, réagissait à l'application de contraintes mécaniques appliquées par contact direct avec une sonde élastique solide, ou par l'écoulement d'un liquide confiné sur des échelles nanométriques entre cette sonde et la couche. En effet, la réponse à cette question représente un intérêt majeur pour de nombreuses situations pratiques utilisant des films minces de polymères comme couches interfaciales et pour lesquelles le contrôle de la transmission des contraintes mécaniques aux interfaces charges-polymère est essentiel. On peut citer, par exemple, l'interface prothèses – tissus de hanches ¹ ou des capteurs de pression de peau artificielle ² dans le domaine médical, ou bien encore, l'utilisation de matériaux nano-composites comme renforts contre l'usure (pneus de voiture) ³ ou comme revêtements thermiques ou isolants en microélectronique. Dans ce dernier exemple, la forme complexe des agrégats de nanoparticules renforçantes ne permet pas l'étude directe des mécanismes de transmission de contraintes. Il est alors essentiel de disposer de systèmes modèles, souvent constitués de couches de polymères déposées sur un substrat plan, afin d'identifier ces mécanismes et d'en tirer les conséquences pour des interfaces plus complexes. Ce travail suppose cependant de connaître et donc de savoir caractériser les propriétés mécaniques intrinsèques de couches fines de polymères.

Avec la course à la miniaturisation, le volume de ces couches interfaciales est sans cesse diminué au profit d'une plus large surface libre, pour atteindre des épaisseurs en-dessous de la centaine de nanomètres. Or, pour des films de cette dimension, les propriétés mécaniques, thermiques et optiques peuvent différer considérablement de celles du volume. S'il existe de nombreuses études optiques, acoustiques et spectroscopiques ⁴⁻⁶ sur la caractérisation des propriétés chimiques et structurales des films minces de polymère, les mesures directes de leurs propriétés mécaniques sont beaucoup plus rares. Ceci est inhérent au problème que pose la mesure des propriétés mécaniques des objets à la fois petits et mous (tapis de cellules, films minces de polymères souples, gels gonflés, de module élastique de l'ordre de la centaine de kiloPascal) : une mesure directe du module suppose en général que l'on appuie (ou que l'on tire) avec une force connue et que l'on mesure la déformation résultante. Une première possibilité est d'appuyer sur l'objet à l'aide d'une sonde élastique de raideur

connue. Cette mesure est alors fondée sur la formation d'un contact adhésif entre l'objet et la sonde qui, dans le cas de films minces mous et fragiles, peut être destructeur de la surface étudiée.

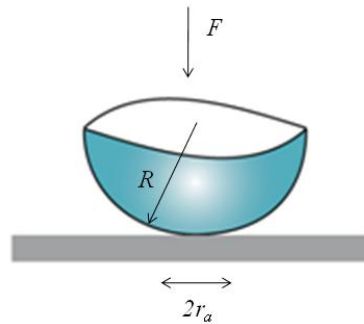


Figure 1 : Schéma d'un contact entre une sonde sphérique élastique de rayon de courbure R et un film élastique plan. Le rayon de contact est r_a et la force appliquée par la sonde sur le film, F . La relation $F(r_a)$ donne accès à la raideur du contact, qui dépend des modules élastiques des deux matériaux en contact. C'est le test dit de Johnson, Kendall et Roberts (JKR) ⁷.

Un second problème lié à ces tests par contact direct réside dans leur analyse mécanique lorsqu'ils sont appliqués à des films élastiques minces supportés par un substrat rigide. Un exemple classique de ce type de tests est représenté à la Figure 1. Il s'agit du test JKR (Johnson, Kendall et Roberts⁷) qui consiste à former un contact entre une lentille sphérique et l'objet à étudier, puis à analyser la relation entre l'aire de contact et la force appliquée. Cette analyse mécanique prend en compte l'équilibre entre l'adhésion et les déformations élastiques des deux solides en contact et suppose que ces deux solides soient élastiques, homogènes et semi-infinis. Elle ne s'applique donc pas au cas de films minces supportés par un substrat rigide.

Des analyses théoriques de l'indentation élastique d'un tel milieu stratifié (couche+substrat) décrivent par des méthodes d'éléments finis ⁸ ou semi-analytiques ⁹⁻¹¹ comment prendre en compte l'adhésion sonde/film dans de tels tests d'indentation. Ces analyses montrent que pour rester sensible principalement à la réponse mécanique de la couche, l'aire de contact doit rester bien inférieure à l'épaisseur de la couche, sinon, on sonde aussi la réponse du support solide ce qui rend l'analyse mécanique délicate. Avec des tests classiques de poinçon plat ou de JKR, cette condition n'est plus respectée pour des couches d'épaisseurs sub-micrométriques ¹¹ et des effets dus au substrat sous-jacent entrent en jeu, induisant des déviations aux théories classiques du contact ^{9,12-13}. Il devient alors difficile d'extraire les propriétés intrinsèques de ces films. Pour rester dans le régime des petites aires de contact, on peut penser à utiliser une pointe AFM très petite, mais cette technique ne permet pas une mesure directe de l'aire de contact et il n'est en général pas possible de connaître le mode exact de sollicitation mécanique utilisé à cause de la faible raideur du bilame porte-pointe ¹⁴.

Pour tenter de palier à ces difficultés, des approches alternatives ont été proposées par Hamm *et al.* ¹⁵ et Huang *et al.* ¹⁶. Les premiers ont mis au point une technique de caractérisation mécanique de films minces adhésifs de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, fondée sur l'arrachement de ces films de leur substrat rigide. La raideur du flambage du film peut ainsi être mesurée. Les seconds proposent une technique basée sur la déformation du film par un flux de gaz inerte « the bulge test », représenté sur la Figure 2. Les auteurs ont ainsi déterminé les propriétés mécaniques de films minces

de poly(méthyl méthacrylate) de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Cette dernière approche permet de s'affranchir des limitations engendrées par un contact direct adhésif entre la sonde et le film mince mais elle s'applique difficilement à des objets fragiles.

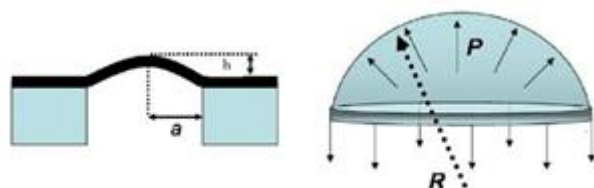


Figure 2 : ¹⁶ Schéma d'un film mince (en noir) fixé à ses extrémités et bombé au milieu par un flux de gaz inerte. Le rayon de courbure du film est R , la hauteur du bombement h et la pression appliquée par le flux P .

Arriver à caractériser finement les propriétés mécaniques de films minces déformables reste donc encore un défi à l'heure actuelle. Ceci est en partie dû au fait que les mécanismes moléculaires entrant en jeu dans la transmission des contraintes à une interface sont peu connus, d'où l'intérêt de notre projet. Récemment, Steinberger *et al.* ¹⁷ ont proposé une nouvelle technique de caractérisation des réponses interfaciales, fondée sur l'utilisation d'un appareil à forces de surface en mode dynamique mettant en jeu une sonde douce mieux adaptée à l'étude de surfaces molles et fragiles. Cette sonde est constituée de l'écoulement d'un liquide confiné entre le film à étudier et celle d'une sphère en verre, de rayon de courbure millimétrique, (Figure 3 à droite). Le mouvement d'approche (qui peut être oscillant) de la sphère vers le film engendre un écoulement du liquide confiné, à l'origine de forces agissant sur la surface du film. Les auteurs ont ainsi réussi à mesurer le module élastique d'un matelas de bulles d'air micrométriques encastrées dans une surface texturée superhydrophobe (Figure 3 à gauche) – mesure impossible à réaliser par une technique classique de contact qui détruirait immédiatement le tapis de bulles.

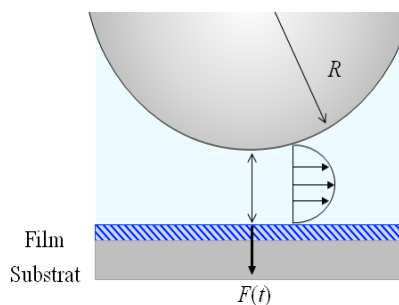
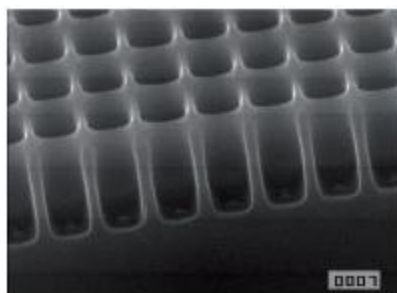


Figure 3 : À gauche, image MEB de Steinberger *et al.* ¹⁷ de la surface texturée superhydrophobe, réalisée avec un angle de 45° . Les trous ont un rayon de $0,65 \mu\text{m}$ et les centres de deux trous sont distants de $1,4 \mu\text{m}$. À droite, schéma de principe de la technique de sonde fluide : un liquide est confiné entre une sphère de rayon R et le film élastique supporté par un substrat solide plan. Lorsque la sphère s'approche de la surface du film, elle engendre en même temps un écoulement du liquide, à l'origine d'une force hydrodynamique $F(t)$ appliquée sur le film.

S. Leroy et collaborateurs ¹⁸ ont repris cette technique et l'ont étendue à la mesure du module élastique E_f de films d'élastomères en polydiméthylsiloxane (PDMS) d'épaisseurs L_f allant de quelques micromètres à quelques centaines de nanomètres, supportés par un substrat de pyrex. Ils ont ainsi pu

mesurer des modules de l'ordre de quelques MPa et observer une possible dépendance de ce module avec l'épaisseur du film (Figure 4). Les films étudiés ont été fabriqués à partir du même protocole expérimental.

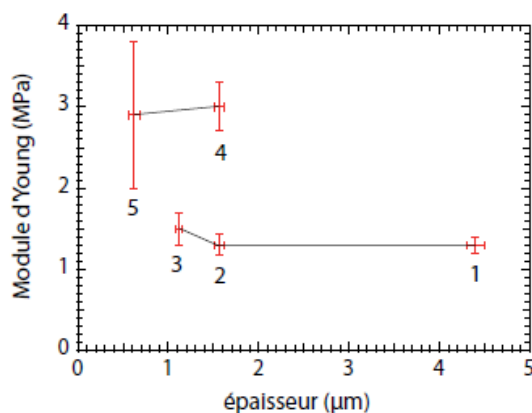


Figure 4 : ¹⁸ Module de Young pour différents films de PDMS. Les paramètres expérimentaux sont : film 1 : $L_f = 4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, $E_f = 1,5 \pm 0,5 \text{ MPa}$; film 2 : $L_f = 1,56 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $E_f = 1,5 \pm 0,5 \text{ MPa}$; film 3 : $L_f = 1,12 \pm 0,04 \mu\text{m}$, $E_f = 1,5 \pm 0,5 \text{ MPa}$; film 4 : $L_f = 1,56 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $E_f = 3 \pm 0,3 \text{ MPa}$; film 5 : $L_f = 620 \pm 60 \text{ nm}$, $E_f = 2,9 \pm 0,5 \text{ MPa}$. Les paramètres de fabrication du film 4 diffèrent de ceux des quatre autres films.

Un intérêt notable de cette technique de « sonde fluide » est qu'elle permet de s'affranchir des limitations liées au contact direct que l'on rencontre dans les tests classiques (JKR, AFM) : le contact film/fluide ne change pas au cours de l'expérience, ce qui change c'est la force de sollicitation hydrodynamique qui peut être ajustée dans une vaste gamme en variant l'épaisseur de la veine fluide. Cette sonde fluide apparaît ainsi comme une technique potentielle pour caractériser les propriétés mécaniques d'une grande diversité de films minces déformables, par un réglage fin de la force hydrodynamique appliquée, en jouant sur la distance d'approche, la fréquence d'oscillations de la sphère et la viscosité du liquide confiné.

Notre travail vise d'abord à établir l'appareil à forces de surface en mode dynamique comme sonde douce pour caractériser les propriétés mécaniques de films sub-micrométriques très déformables supportés par un substrat rigide. Le second objectif de ce projet est d'utiliser cette nouvelle technique pour caractériser des systèmes modèles constitués de couches de polymères greffées sur un substrat plan et gonflées dans le fluide servant de sonde, afin d'identifier les mécanismes physiques reliant la composition et l'organisation moléculaire de ces couches à leur capacité à transmettre des contraintes à l'interface.

Notre étude s'inscrit donc dans la lignée des travaux de thèse de S. Leroy et A. Steinberger selon deux directions : (i) contribuer à cerner les limites de sensibilité de la « sonde fluide » en l'utilisant pour sonder des systèmes très déformables et (ii) contribuer à faire avancer l'étude des propriétés mécaniques des films élastomères fins commencée par S. Leroy avec cette « sonde fluide ». Le premier point a consisté, d'abord à définir et élaborer des systèmes modèles d'épaisseurs nanométriques (brosses gonflées de polymère), beaucoup plus fins que ceux de S. Leroy, afin de

déterminer si la sonde fluide était capable de mesurer leur réponse mécanique face à une sollicitation. Nous avons ensuite étudié cette réponse mécanique en fonction des paramètres moléculaires des brosses fabriquées. Le second point s'est axé sur la fabrication contrôlée de films élastomères réticulés d'épaisseur micrométriques dont la caractérisation indépendante par test JKR devait être comparée aux données de la technique de sonde fluide obtenues par S. Leroy pour des systèmes similaires. Cependant, cette comparaison n'a pas été possible car nous nous sommes heurtés aux limites de sensibilité de l'expérience JKR. Notre étude systématique des effets d'épaisseur des films observés avec ce test a néanmoins permis de valider une modélisation semi-analytique proposée récemment par E. Barthel¹¹ pour rendre compte des effets de l'épaisseur finie des films dans l'analyse mécanique de leur contact avec la sphère élastique.

La présentation de notre travail s'articule donc suivant les deux directions présentées ci-dessus en deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude de nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées, avec la sonde fluide d'un appareil à forces de surface utilisé en mode dynamique. Après un chapitre introductif sur les polymères et les polymères aux interfaces, puis un chapitre décrivant l'état de l'art en termes de machines à forces de surface, nous présenterons les différentes étapes qui nous ont permis de disposer d'échantillons modèles (traitements de surface, synthèse chimique, caractérisation). Nous décrirons ensuite l'appareil à forces de surface dynamiques utilisé avant de présenter les résultats des expériences que nous avons réalisées sur des brosses gonflées en bon solvant, sollicitées avec la sonde fluide. Comme l'analyse des réponses dynamiques des couches a nécessité de développer celle des données des réponses statiques à l'aide des modèles existants, nous présenterons en un seul chapitre les résultats et leur discussion, en commençant par les données de force statique pour aller vers les données dynamiques. L'ensemble de nos résultats expérimentaux met en évidence l'extrême sensibilité de la technique de sonde fluide aux détails moléculaires des couches élastiques sollicitées. Nous discuterons alors l'état actuel de notre compréhension des réponses dynamiques anormales observées lors des expériences conduites avec un appareil à forces de surface dynamiques sur nos brosses de polymère gonflées, en nous appuyant plus particulièrement sur les résultats d'expériences tests conduites sur surface nue. Ces derniers résultats mettent en évidence de façon claire que le substrat n'est pas passif et indéformable dans ces expériences. Nous discuterons enfin, comment l'ensemble de ces résultats fournissent des pistes d'analyse et de compréhension pour différents résultats de nanorhéologie de la littérature, faisant état de réponses élastiques dynamiques anormales. Nous concluons finalement cette première partie en résumant les résultats essentiels de nos travaux.

La seconde partie est dédiée à l'analyse mécanique de films élastomères fins déposés sur un substrat plan plus rigide au moyen d'un test JKR. Après un chapitre introductif sur les descriptions de mécaniques du contact entre deux solides élastiques, nous décrirons le dispositif expérimental utilisé pour conduire les tests JKR ainsi que les méthodes de fabrication et de caractérisation des matériaux nécessaires à cette étude (films et micro-lentilles élastomères). Nous présenterons alors les résultats obtenus pour des films élastomères micrométriques. Ces résultats seront discutés par

comparaison à un modèle semi-analytique développé par E. Barthel. Nous mettrons ainsi en évidence les limites de sensibilité du test JKR utilisé quant à fournir une mesure quantitative précise du module élastique des films. Cependant, nous montrerons que l'ensemble de nos données expérimentales constituent un test fort de la validité du modèle de Barthel, pour rendre compte des effets de rigidification apparente des films résultant de leur confinement sous le contact avec la lentille-sonde. Nous terminerons cette seconde partie en ouvrant quelques perspectives quant aux caractéristiques pratiques d'un test JKR pouvant conduire à une meilleure évaluation des propriétés mécaniques de films minces élastiques supportés.

Enfin, nous conclurons ce mémoire en résumant les résultats que nous avons obtenus, et en ouvrant quelques perspectives à nos travaux, en particulier quant à l'amélioration de l'appareil à forces de surface dynamiques, afin d'en faire un outil de nanorhéologie interfaciale particulièrement performant.

I. Nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées en bon solvant

Chapitre 1

Les chaînes de polymères : généralités

Table des matières

1.1.	Généralités sur les polymères	11
1.1.1	Définition d'une chaîne de polymère	11
1.1.2	Indice de polymérisation.....	11
1.2.	Conformations d'une chaîne idéale isolée	12
1.2.1	Définition et flexibilité.....	12
1.2.2	Entropie de la chaîne idéale	13
1.3.	Conformations d'une chaîne réelle	14
1.3.1	Chaîne réelle isolée	14
1.3.2	Chaîne réelle dans un solvant.....	14
1.4.	Solutions semi-diluées en bon solvant : statique	19
1.4.1	Concentration de premier recouvrement	19
1.4.2	Régime semi-dilué en bon solvant	19
1.4.3	Pression osmotique	22
1.5.	Dynamique de chaînes réelles en bon solvant	23
1.5.1	Diffusion d'une chaîne isolée en bon solvant	23
1.5.2	Diffusion d'une solution semi-diluée.....	24
1.5.3	Diffusion d'une chaîne parmi les autres : modèle de Reptation ²⁵	25
1.5.4	Rhéologie des solutions semi-diluées	26
1.6.	Les élastomères.....	31
1.6.1	Définition d'un réseau élastomère	31
1.6.2	Elasticité caoutchoutique d'un élastomère	32
1.6.3	Taux de gonflement d'un réseau élastomère en bon solvant ³⁰	32

1.7. Les polymères aux interfaces.....	33
1.7.1 Définition de la densité de chaînes par unité de surface	34
1.7.2 Chaînes greffées sur une paroi inerte	34
1.7.3 Chaînes adsorbées sur une paroi	37
1.7.4 Taille effective des monomères en présence d'un bon solvant	38
1.7.5 Profils des densités par réflectivité neutrons	39
1.7.6 Forces entre deux surfaces planes dont l'une porte une brosse	40

Introduction

Les polymères sont des matériaux utilisés depuis l'Antiquité dans un grand nombre d'applications telles que le textile, la fabrication d'objets plastiques, *etc.* La cellulose constituant les feuilles de papier et le coton, ou la soie naturelle en sont deux exemples courants. Au cours du XIX^{ème} siècle, de nombreux polymères de synthèse, comme la nitrocellulose dans les explosifs ou dans les soies artificielles ont été découverts et développés à des fins industrielles. Les chimistes ont également commencé à s'intéresser de plus près à leur nature à cause de leurs propriétés si différentes des composés organiques habituels. Cependant, la définition de leur nature « macromoléculaire » n'a vu le jour qu'à partir des années 1920 avec les travaux du chimiste allemand Staudinger¹⁹⁻²⁰ sur des réactions de polymérisation qui lui valurent le prix Nobel de chimie.

Organisation du chapitre

Nous commençons ce chapitre par une brève présentation des polymères, en introduisant quelques notions essentielles sur les conformations des chaînes idéales et réelles, utiles à la suite du manuscrit.

Nous rappelons ensuite quelques éléments de base sur les propriétés statiques et dynamiques des solutions de polymères, en nous concentrant sur le cas des solutions semi-diluées.

Enfin, nous présentons les caractéristiques des différentes sortes de couches de polymères ancrées sur une surface solide et immergées en bon solvant et décrivons brièvement les modèles et les données expérimentales existants.

1.1. Généralités sur les polymères

1.1.1 Définition d'une chaîne de polymère

Un “polymère” (du grec *pollus meros* “plusieurs parties”) est une molécule géante (macromolécule) composée de l'enchaînement d'un très grand nombre de molécules unités de répétition, appelées « monomères »²¹. Les monomères sont liés entre eux par liaisons covalentes. L'image classique représentant ces grandes molécules est celle d'un collier de perles où chaque perle représente un monomère (Figure 1.1).

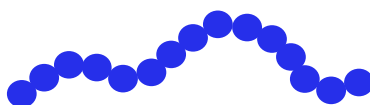


Figure 1.1 : Image d'une chaîne de polymère sous forme d'un collier de perles, où chaque perle représente un monomère lié de manière covalente avec ses voisins.

Un polymère formé par la répétition d'un seul type de monomère est appelé homopolymère. Au contraire, s'il contient différents monomères, c'est un copolymère. Le choix du motif chimique des monomères est très vaste.

Une macromolécule linéaire, ne portant pas de ramifications, est appelée chaîne de polymère.

1.1.2 Indice de polymérisation

Le nombre de monomères par chaîne est appelé indice de polymérisation. Nous le noterons N dans la suite du manuscrit. Usuellement, N est compris entre 100 et 10^6 .

- **Polymolécularité**

Un ensemble « idéal » de macromolécules ne contient que des chaînes ayant le même nombre de monomères ; il s'agit d'un ensemble “monodisperse”. En pratique, les réactions de polymérisation conduisent à des mélanges de polymères (différentes valeurs de N) qui sont “polydisperses”. Pour les caractériser, on détermine deux moyennes différentes de la masse molaire, donnant une estimation de la largeur de cette distribution. Ces masses molaires moyennes se définissent usuellement comme suit :

- **Masse molaire moyenne en nombre**

Il s'agit d'une moyenne sur toutes les masses présentes dans l'échantillon, pondérée par le nombre total de chaînes. On la note M_n et elle s'écrit :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad 1.1$$

Où n_i est le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

- **Masse molaire moyenne en masse**

Il s'agit de la valeur obtenue en pondérant par la fraction en masse des chaînes ayant un indice de polymérisation donné; elle est notée M_w , et s'écrit :

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i} \quad 1.2$$

- **Indice de polymolécularité**

Le rapport de ces deux masses molaires caractérise la largeur de la distribution des indices de polymérisation des chaînes de l'échantillon. Il est appelé indice de polymolécularité : $I_p = M_w/M_n$. Par construction, cet indice est toujours supérieur ou égal à 1, ce minimum correspondant à un échantillon idéal monodisperse. Lors d'une synthèse de polymère, les conditions et le mécanisme de la synthèse fixent la valeur de l'indice de polymolécularité²²⁻²³. Il est possible de caractériser cette distribution par chromatographie d'exclusion stérique²⁴.

1.2. Conformations d'une chaîne idéale isolée

1.2.1 Définition et flexibilité

Une chaîne idéale est constituée de monomères n'interagissant pas avec leurs voisins et pouvant donc prendre n'importe quelle orientation dans l'espace. Cette liberté de mouvement des liaisons entre monomères définit la *flexibilité* de la chaîne. Une chaîne idéale est dite infiniment flexible.

Comme les monomères ont une dimension fixée, la chaîne peut-être représentée par le modèle statistique d'une marche aléatoire (cf. encadré). Cela consiste à décomposer la chaîne idéale en une succession de N vecteurs de même longueur a , pouvant s'orienter dans n'importe quelle direction (Figure 1.2).

Modèle statistique du marcheur aléatoire
(R. Brown 1827)

On considère un marcheur qui se déplace d'un point i à un point j en réalisant n pas successifs de longueurs égales. À chaque pas, le marcheur a la possibilité de faire un nouveau pas dans n'importe quelle direction de l'espace.

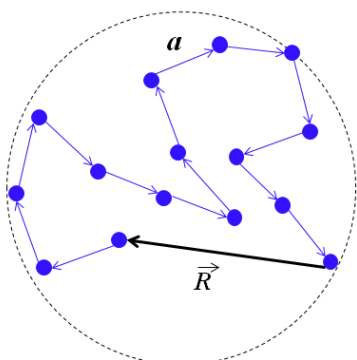


Figure 1.2 : Représentation d'une chaîne idéale de N monomères liés entre eux par des liaisons covalentes et symbolisées par les vecteurs de longueur a . En noir est représenté le vecteur bout à bout de la chaîne $\vec{R}$.

Lorsque, comme pour une chaîne idéale, toutes les conformations sont équiprobables, il est possible d'écrire la probabilité d'obtenir un vecteur entre extrémités donné $\vec{R}$ et d'en déduire la probabilité $P(N, R)$ de trouver les deux extrémités séparées d'une distance R ²⁵.

$$P(N, R)dR = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) 4\pi R^2 dR \quad 1.3$$

Cette loi de probabilité suit une loi gaussienne de largeur proportionnelle à $a\sqrt{N}$ qui définit la longueur moyenne du vecteur entre les deux extrémités de la chaîne, R_0 , aussi appelée « rayon quadratique moyen » de la chaîne.

$$R_0 = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = a\sqrt{N} \quad 1.4$$

Comme $N \gg 1$, une chaîne idéale a un rayon entre extrémités beaucoup plus petit que sa longueur étirée Na . Elle a en moyenne une conformation repliée, dite de « pelote statistique » et de taille typique R_0 .

1.2.2 Entropie de la chaîne idéale

D'après la loi de probabilité du rayon bout à bout (équation 1.3), une chaîne idéale peut adopter de nombreuses conformations, ayant chacune une distance R entre ses extrémités et à laquelle peut être associée une entropie $S(R)$, donnée par la relation :

$$S(R) = S(0) - \frac{3}{2} K_B \frac{R^2}{R_0^2} \quad 1.5$$

où K_B est la constante de Boltzmann. Cette expression traduit ainsi que, plus la chaîne est étirée, plus son nombre de conformations possibles diminue et donc, plus son entropie diminue.

L'énergie libre associée $\mathcal{F}(R)$ vaut alors:

$$\mathcal{F}(R) = U - TS(R) \quad 1.6$$

Soit, comme $U = 0$ dans le cas d'une chaîne idéale sans interaction entre monomères, $\mathcal{F}(R)$ se réécrit à partir de 1.5 et 1.6 sous la forme :

$$\mathcal{F}(R) = \mathcal{F}(0) + \frac{3}{2} K_B T \frac{R^2}{R_0^2} \quad 1.7$$

Par analogie avec un oscillateur dont l'énergie potentielle élastique est : $E_p = \frac{1}{2}kx^2$ où k est la raideur du ressort et x son allongement, la chaîne se comporte donc comme un ressort de raideur :

$$k_{ch} = \frac{3K_B T}{R_0^2} \quad 1.8$$

L'origine de cette raideur est purement entropique. Lorsque la chaîne est allongée de telle sorte que son vecteur entre extrémités ait une valeur R donnée, elle exerce une force de rappel élastique pour revenir à un état de plus haute entropie et maximiser son nombre de conformations possibles. Cet état d'entropie maximale est celui donné par la conformation de pelote statistique et caractérisé par le rayon moyen R_0 .

1.3. Conformations d'une chaîne réelle

1.3.1 Chaîne réelle isolée

Contrairement aux hypothèses émises pour une chaîne idéale, dans une chaîne réelle, les monomères interagissent, ce qui limite le nombre de conformations de la chaîne.

- **Longueur de Kuhn et corrélations d'orientation entre monomères**

Dans une chaîne réelle, deux monomères successifs sont liés par des liaisons covalentes, ce qui limite ainsi le nombre d'orientations relatives possibles entre eux et par conséquent, le nombre de conformations de la chaîne. Cependant, cette corrélation entre proches voisins s'atténue jusqu'à disparaître lorsque les monomères sont suffisamment éloignés l'un de l'autre. La longueur caractéristique d'une portion de la chaîne, comprenant à chaque bout un monomère dont les orientations sont décorréliées de l'autre extrémité, est appelée « longueur de Kuhn » ou longueur de persistance notée l_K (Figure 1.3). La chaîne réelle peut ainsi être considérée comme une chaîne idéale de N_K portions de longueur l_K , indépendantes les unes des autres du point de vue des corrélations angulaires. Chaque portion contient un certain nombre de monomères corrélés entre eux mais indépendants des monomères appartenant aux portions voisines.

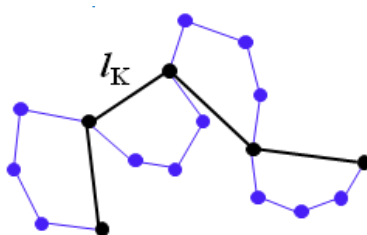


Figure 1.3 : Chaîne réelle (bleue) assimilée à une chaîne idéale (noire) de N_K portions de longueur l_K . Les maillons l_K de deux portions différentes sont décorrélés.

1.3.2 Chaîne réelle dans un solvant

Nous avons présenté les modélisations les plus simples pour une chaîne de polymère seule, dans le cas idéal, puis, dans le cas réel prenant en compte les interactions entre monomères dues à la présence de liaisons covalentes. D'autres interactions interviennent en fait. D'une part, les monomères ne peuvent pas occuper la même position (principe de Pauli) et d'autre part, dans le cas de solutions,

les interactions avec le solvant interviennent aussi. Considérons donc maintenant ce qui se passe pour une chaîne unique plongée dans un solvant.

- **Définition des interactions de volume exclu**

Les monomères d'une chaîne immergée dans un solvant interagissent avec les molécules du solvant et bien sûr interagissent entre eux. Le problème thermodynamique de la mise en solution de la chaîne ressemble à celui de la mise en solution de N molécules de soluté, avec en plus, la contrainte que les N monomères sont liés de façon covalente, ce qui diminue l'entropie de mélange²⁶⁻²⁷.

Lorsque la chaîne se replie sous l'effet de l'agitation thermique ambiante, deux monomères distants sur la séquence chimique peuvent se retrouver proches l'un de l'autre. Selon les conditions thermodynamiques, il sera alors plus favorable aux monomères de s'attirer (interaction de type Van der Waals), détruisant deux interactions monomères-solvant, ou au contraire, de se repousser, Figure 1.4. Ces interactions monomère-monomère à courte portée peuvent concerner des monomères très éloignés sur la séquence chimique, mais se retrouvant au contact lors d'un repliement de la chaîne. Elles sont appelées « les interactions de volume exclu »^{25,28}.

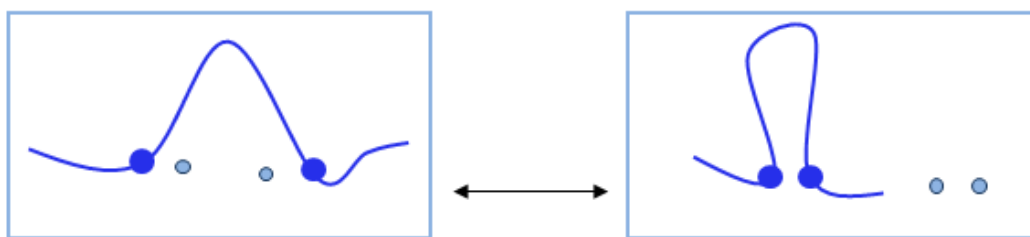


Figure 1.4 : Chaîne de polymère (bleue foncée) dont deux monomères éloignés sur la séquence chimique et en interaction avec les molécules de solvant environnantes (bleu clair) se rapprochent. Ils peuvent alors s'attirer jusqu'à expulser les molécules de solvant ou au contraire se repousser mutuellement.

- **Paramètre de volume exclu et qualité du solvant**

Flory et Huggins²⁹ ont été les premiers à proposer une description thermodynamique des chaînes dans un solvant et à montrer ainsi dans quels cas, les polymères allaient ou non se mélanger facilement au solvant. Pour ce faire, ils ont regardé comment ce mélange abaissait ou non l'énergie libre du système. Ils ont pour cela utilisé une *approche de champ moyen*, en considérant que les positions des monomères d'une chaîne étaient réparties indépendamment de leurs interactions de volume exclu.

Il est pratique de décrire la mise en solution à partir d'un modèle de réseau : chaque nœud du réseau (ou site) est occupé soit, par un monomère d'une chaîne, soit par une molécule du solvant. La Figure 1.5 représente un tel réseau à deux dimensions. La fraction en sites occupés par des monomères est notée φ et vaut :

$$\varphi = ca^3 \quad 1.9$$

Où c est la concentration en monomères (nombre de monomères par unité de volume) et a^3 le volume d'une unité du réseau (identifié au volume d'un monomère et supposé identique à celui d'une molécule de solvant).

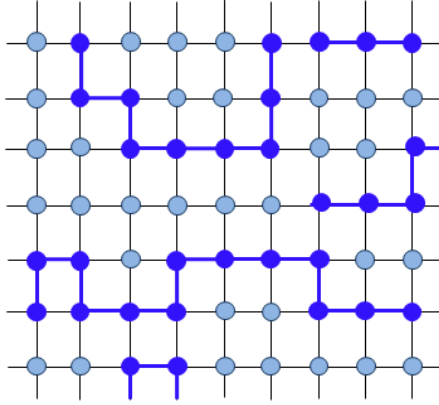


Figure 1.5 : Solution de polymères modélisée par une grille sur laquelle chaque monomères des chaînes et molécules de solvant occupent un nœud différent. Les chaînes sont en bleu foncé avec les monomères en rond bleu foncé et les molécules de solvant sont les ronds bleu ciel.

Cette approche permet ainsi d'estimer les énergies libres du système mélangé et du système ségrégué et donc, d'évaluer l'énergie libre de mélange. Celle-ci contient classiquement deux termes, l'entropie gagnée (ou perdue) lors du mélange $\Delta S_{\text{mél}}$ et la variation d'énergie d'interaction de paires de molécules monomères-monomères (mm), solvant-solvant (ss) et monomère-solvant (ms), obtenue lors du mélange, $\Delta H_{\text{mél}}$.

$\Delta S_{\text{mél}}$ correspond à l'augmentation du nombre de configurations possibles de positionnement des monomères et des molécules de solvant lorsque l'on passe du système ségrégué au mélange ²⁶. Pour une fraction volumique φ donnée, on a :

$$\Delta S_{\text{mél}} = \left[\frac{\varphi}{N} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \right] K_B \quad 1.10$$

Par rapport à une solution de petites molécules, le nombre de degrés de liberté de translation des monomères est divisé d'un facteur N , les monomères devant être premiers voisins sur le réseau. $\Delta H_{\text{mél}}$ correspond au bilan d'énergie de formation des paires monomère-solvant. Pour fabriquer deux paires monomère – solvant, il faut rompre une paire monomère – monomère et une paire solvant – solvant.

$$\Delta H_{\text{mél}} = \chi \varphi (1 - \varphi) K_B T \quad 1.11$$

Avec $\chi(T)$ le paramètre d'interaction de Flory égal à : $\chi(T) = [W_{ms} - 1/2(W_{mm} + W_{ss})]/K_B T$ où W_{ms} , W_{mm} et W_{ss} , sont respectivement les énergies d'interaction de paire monomère-solvant, monomère-monomère et solvant-solvant. Pour des interactions de Van der Waals, $\chi > 0$. Comme les différentes énergies d'interaction de paire ne dépendent que peu de la température, χ est une fonction décroissante de la température.

L'énergie libre de mélange dans l'approche de champ moyen s'écrit donc :

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{mél par site}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} \quad 1.12$$

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{mél par site}} / K_B T = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) + \chi \varphi (1 - \varphi) \quad 1.13$$

D'après cette expression, l'énergie libre de mélange dépend de trois paramètres de la solution, l'indice de polymérisation des chaînes, N , la fraction volumique en monomères, φ , et le paramètre d'interaction de Flory, $\chi(T)$. En particulier, pour une concentration en polymère donnée, c'est la valeur du paramètre d'interaction de Flory, variant avec la température, qui détermine l'état d'équilibre. Plus la température augmente, plus le terme d'énergie d'interaction (terme enthalpique) devient petit devant la contribution entropique et donc, plus il devient favorable de mettre en solution. Toutefois, on voit que pour un polymère, cette mise en solution est plus difficile que pour un petit soluté, l'entropie étant affectée du terme $1/N$.

Pour une faible concentration en monomères, il est possible de développer l'expression de $\Delta \mathcal{F}_{\text{mél par site}}$ à l'ordre 2, en fonction de la fraction volumique φ :

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{mél par site}} / K_B T = \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + v_s \frac{\varphi^2}{2a^6} \quad 1.14$$

Avec : $v_s(T) = a^3(1 - 2\chi)$, appelé le *paramètre des interactions de volume exclu* : il mesure, en unité $K_B T$, la force des interactions monomère – monomère dans un solvant donné, pour une température donnée (la paire polymère/solvant et la température fixent χ). v_s contient dans son expression la compétition entre le terme entropique et le terme enthalpique définis ci-dessus : l'entropie de mélange est contenue dans le premier terme, en « a^3 », de l'expression de $v_s(T)$ et l'énergie d'interaction de paires dans le « 2χ ». Il existe ainsi une valeur critique du paramètre de Flory, $\chi_c = 1/2$, pour laquelle v_s s'annule. On appelle température Θ , la température correspondante.

- **Si $v_s > 0$ ($\chi < 1/2$):** l'entropie de mélange domine dans l'énergie de mélange et donc, les monomères auront tendance à se repousser et à préférer s'entourer de molécules de solvant. Dans ces conditions, le solvant est appelé « bon solvant » et les chaînes ont tendance à gonfler de par la répulsion entre monomères, par rapport à la conformation moyenne de chaîne idéale.
- **Au contraire, si $v_s < 0$ ($\chi > 1/2$) :** c'est l'enthalpie de mélange qui l'emporte sur l'entropie. Le mélange n'aura pas tendance à se former car il sera plus favorable pour chaque espèce de rester avec les siens. Les interactions de paire sont alors attractives. Le solvant est dit : « mauvais solvant » et les chaînes auront tendance à s'effondrer sur elles-mêmes.

Pour chaque couple polymère-solvant, il est possible de passer d'un état où les chaînes sont solubilisées dans le solvant à un état où elles ne le sont plus (précipitées), en passant d'une température supérieure à Θ , à une température inférieure à cette température critique régissant le signe des interactions entre molécules.

- **Conséquence des interactions de volume exclu : gonflement d'une chaîne en bon solvant**

Flory ²⁵ a décrit le comportement moyen d'une chaîne unique en bon solvant par une approche en champ moyen que nous présentons maintenant. Une chaîne de rayon $\vec{R}$ occupe un volume R^3 . La densité volumique des monomères, supposés répartis uniformément dans ce volume, est alors $\varphi = N/R^3$. $\varphi^2/2$ représente la probabilité que deux monomères soient premiers voisins. L'énergie moyenne d'interaction de volume exclu dans la chaîne peut ainsi s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{F}/K_B T = \int_{\text{volume de la chaîne}} \frac{1}{2} v_s \varphi^2 d\Omega = \frac{1}{2} v_s \frac{N^2}{R^3} \quad 1.15$$

Pour minimiser cette énergie répulsive, la chaîne gonfle, mais ce gonflement est limité par la contribution élastique correspondante. L'énergie libre de la chaîne gonflée est alors la somme de deux termes obtenus à partir des relations 1.15 et 1.7 (contenant l'énergie élastique du cas de la chaîne idéale) :

$$\mathcal{F}/K_B T = \frac{1}{2} v_s \frac{N^2}{R^3} + \frac{3}{2} \frac{R^2}{R_0^2} \quad 1.16$$

La conformation d'équilibre de la chaîne dans le solvant est obtenue en minimisant l'énergie 1.16 et donne un rayon d'équilibre, R_F « rayon de Flory » tel que :

$$R_F = v_s^{1/5} a^{2/5} N^{3/5} \quad 1.17$$

Ce rayon, faisant intervenir le paramètre de volume exclu, peut être réécrit en fonction d'une taille effective, a_{eff} des monomères, traduisant leurs interactions avec le solvant, selon la relation suivante :

$$R_F = a_{\text{eff}} N^{3/5} \quad 1.18$$

Les approches modernes en lois d'échelle (chapitre III ²⁵) et celles du groupe de renormalisation ²⁵(chapitre XI), ³⁰, modélisant la chaîne unique en bon solvant par une marche aléatoire « auto-évitante », ont confirmé la valeur de cet exposant. Cette loi de puissance du rayon d'équilibre de la chaîne (équation 1.18) a été également vérifiée expérimentalement par des mesures de diffusion de la lumière, notamment par Fetters *et al.* ³¹ sur des chaînes de polystyrène dans un bon solvant (benzène).

Dans le cas où plusieurs chaînes sont immergées dans le bon solvant, si la concentration en polymères est suffisamment petite, les chaînes sont très éloignées les unes des autres. Comme les monomères se repoussent, elles ne se touchent pas en moyenne et elles peuvent être considérées comme isolées. Elles adoptent alors une conformation de pelote gonflée par le solvant. Leur rayon moyen bout-à-bout est celui estimé par Flory dans le cas de la chaîne unique, défini à l'équation 1.18. On parle de *régime dilué en bon solvant*.

1.4. Solutions semi-diluées en bon solvant : statique

Considérons maintenant un ensemble de chaînes en bon solvant. Nous présentons brièvement les propriétés essentielles relatives à des solutions de polymères semi-diluées, c'est-à-dire dominées par les interactions de paires répulsives monomère – monomère.

1.4.1 Concentration de premier recouvrement

Si on augmente progressivement la concentration en monomères dans la solution, on atteint un moment où la concentration moyenne en monomères correspond à la concentration moyenne dans le volume occupé par une chaîne, encore appelée *concentration de premier recouvrement*. La fraction volumique en monomères s'écrit alors :

$$\varphi^* = \frac{Na^3}{R_F^3} \sim N^{-4/5} \quad 1.19$$

Cette fraction volumique critique définit le passage d'un régime dilué où les chaînes sont très loin les unes des autres (cf. paragraphe précédent) à un régime dit *semi-dilué* où les chaînes s'interpénètrent. Lorsqu'il n'y a plus du tout de solvant mais que le système reste à l'état liquide, on parle de *fondue*. Remarquons que comme $N \gg 1$, cette fraction volumique φ^* est faible.

1.4.2 Régime semi-dilué en bon solvant

- **Portée des interactions de volume exclu et notion de blob**²⁵

Lorsque la concentration moyenne en monomères dépasse la concentration critique définie au paragraphe précédent, les chaînes s'interpénètrent. Tous les monomères de la solution sont alors susceptibles d'interagir par interactions de volume exclu et la description statistique du système devient complexe. Une notion importante introduite en premier par Edwards³² est celle d'*écranage des interactions de volume exclu*. De façon qualitative, cet écranage est facile à comprendre : les interactions de volume exclu entre deux monomères m_1 et m_2 d'une même chaîne, éloignés l'un de l'autre sur la séquence chimique, sont diminuées par rapport à la situation où la chaîne est seule en solution, parce que la présence des autres chaînes interpénétrées avec celle-ci, diminue la probabilité d'un repliement amenant m_1 et m_2 à se retrouver proches voisins, Figure 1.6.

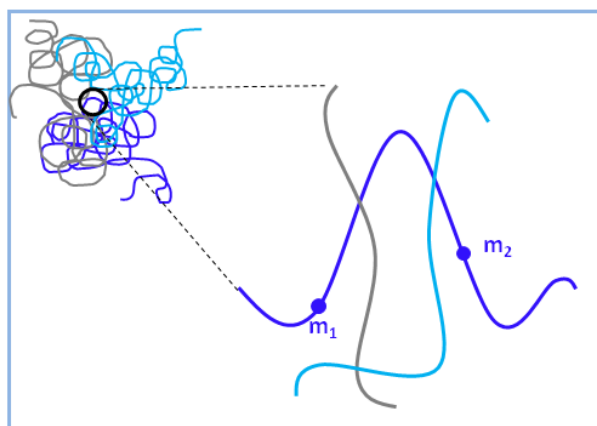


Figure 1.6 : Les chaînes s'interpénètrent. À l'échelle des monomères, (zoom) les interactions de volume exclu entre deux monomères m_1 et m_2 , éloignés l'un de l'autre sur une même chaîne, sont diminuées de part la présence des autres chaînes. Il sera plus difficile d'obtenir un repliement amenant m_1 et m_2 à être proches voisins (les monomères des autres chaînes les repoussant).

Cependant, si l'on considère deux monomères (m_1 et m_3) d'une même macromolécule séparés d'une distance plus petite que la distance moyenne entre chaînes (Figure 1.7), leurs interactions répulsives de volume exclu seront analogues à celles de la chaîne seule car sur cette distance, ils ne rencontreront pas d'autres chaînes entre eux, en moyenne. On s'attend donc à ce que la distance moyenne entre chaînes corresponde à la portée des interactions de volume exclu entre monomères d'une même macromolécule. Elle est appelée : ζ .

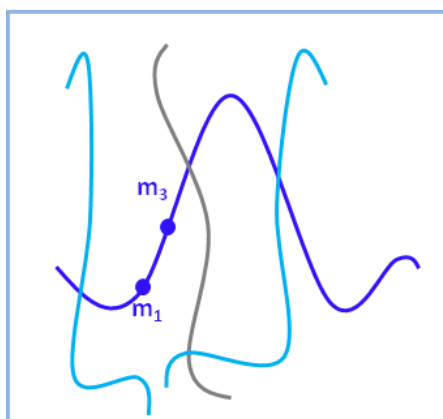


Figure 1.7 : Sur une distance très petite devant la portée des interactions de volume exclu, il n'y a en moyenne qu'une seule chaîne entourée de solvant et deux monomères m_1 et m_3 auront des interactions de volume exclu analogues à celle de la chaîne isolée.

La dépendance de la portée des interactions de volume exclu avec la fraction volumique φ est une question délicate qui a été résolue par de Gennes²⁵. Il a montré par des arguments de lois d'échelle comment se comportait cette distance ζ en fonction des paramètres du système, en particulier avec l'indice de polymérisation N et la fraction volumique φ . ζ doit répondre à trois conditions :

- À la fraction volumique critique φ^* , les chaînes commençant juste à s'effleurer, la portée des interactions de volume exclu ξ doit être de l'ordre de la taille d'une macromolécule, R_F : $\xi(\varphi^*) \sim R_F$.
- Pour $\varphi > \varphi^*$, ξ doit être indépendante du nombre de monomères de la chaîne, car deux monomères d'une même macromolécule séparés d'une distance supérieure à ξ n'interagissent plus entre eux à cause de l'écrantage des autres chaînes.
- ξ est une loi de puissance fonction de φ/φ^* .

On obtient ainsi :

$$\xi \sim a_{\text{eff}} \varphi^{-3/4} \quad 1.20$$

Avec a_{eff} , la **taille effective des monomères dans le solvant** définie en 1.18. Le nombre de monomères, g , présents dans une sous-unité de taille ξ appelée *blob* par de Gennes, vaut :

$$g = c \xi^3 \quad 1.21$$

En combinant 1.20 et 1.21, on obtient la relation entre la portée des interactions de volume exclu ξ et le nombre de monomères dans un volume ξ^3 sous la forme :

$$\xi = a_{\text{eff}} g^{3/5} \quad 1.22$$

L'expression (1.22) montre que dans un blob, il y a en moyenne le nombre de monomères correspondant à une portion de chaîne de rayon ξ , gonflée en bon solvant. ξ est donc bien la distance moyenne entre chaînes. Dit autrement, dans un blob, il n'y a en moyenne qu'une portion de chaîne gonflée par les interactions de volume exclu. La solution peut être considérée comme une suspension de blobs indépendants à empilement compact et une chaîne peut être décomposée en sous-unités indépendantes de taille ξ (Figure 1.8). La chaîne de blobs est ainsi gaussienne. Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, notamment par Daoud *et al.* ont permis de valider ces résultats théoriques (équation 1.20).

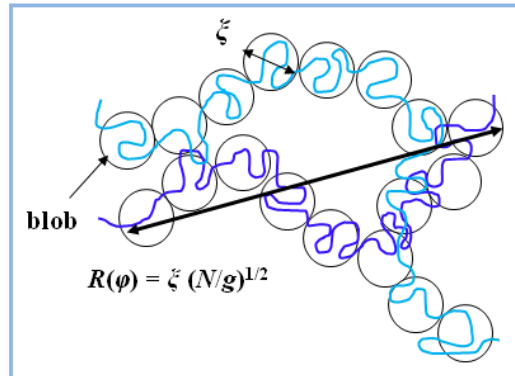


Figure 1.8 : Chaînes de polymère interpénétrées, considérées comme des ensembles de blobs de taille ξ indépendants les uns des autres (cercles noirs).

1.4.3 Pression osmotique

- **Pression osmotique d'une solution quelconque de molécules**

Nous donnons ici une explication qualitative de ce qu'est la pression osmotique d'une solution de molécules, sans entrer dans les détails qui pourront être trouvés dans ²⁶, entre autre.

Pour donner un exemple qualitatif ²⁶, considérons la Figure 1.9 : un récipient est rempli à même niveau d'un solvant pur dans sa partie gauche et d'une solution de molécules diluées dans ce solvant dans sa partie droite. Les deux compartiments sont séparés par une membrane perméable au solvant pur et imperméable aux molécules de soluté ; c'est le cas de la membrane d'une cellule qui laisse passer l'eau mais pas l'alcool par exemple. Du solvant pur se met à passer à travers la membrane vers la solution, par effet d'osmose (le système cherche à avoir la même concentration en soluté des deux côtés, pour atteindre l'équilibre thermodynamique). Le niveau du côté de la solution commence à monter pendant que celui du solvant baisse. Il apparaît donc une surpression dans la solution qui s'oppose à l'ajout de solvant. Après un certain temps, un équilibre est atteint entre les deux compartiments. La différence de pression entre ces deux compartiments à l'équilibre est la *pression osmotique* de la solution. C'est la pression nécessaire pour bloquer le flux du solvant vers la solution.

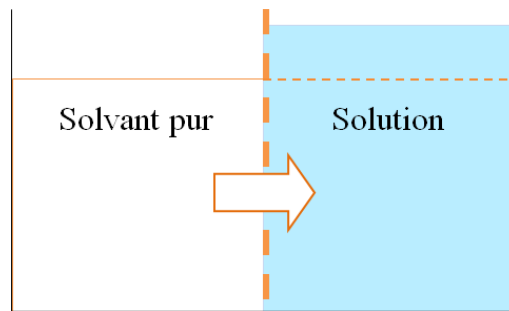


Figure 1.9 : Formation d'un flux de solvant (en orange) de la partie pure en solvant vers la solution (bleue) afin d'équilibrer les concentrations des deux côtés de la membrane semi-perméable. La surpression qui en résulte est appelée pression osmotique de la solution, lorsqu'elle bloque totalement le flux de solvant.

- **Cas d'une solution semi-diluée de polymères**

Dans le cas de chaînes de polymère en solution semi-diluée en bon solvant, nous avons vu qu'elles pouvaient être considérées comme une suspension de blobs de taille ξ indépendants les uns des autres (1.4.2). Dans ces conditions, la pression osmotique de la solution est donc celle d'une suspension idéale avec $1/\xi^3$ blobs par unité de volume :

$$\Pi = \frac{K_B T}{\xi^3} \quad 1.23$$

Π prend ainsi en compte les interactions entre monomères dans une solution semi-diluée à travers la longueur d'écran de ces interactions, ξ . Des expériences dans des solutions de polystyrène réalisées entre autres par Cotton *et al.*³³ ont permis de vérifier la relation 1.23.

1.5. Dynamique de chaînes réelles en bon solvant

Nous décrivons brièvement ici le comportement dynamique des chaînes de polymère en bon solvant, en nous basant sur le livre de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics* ²⁵. Nous considérons d'abord le cas d'une chaîne unique, puis celui d'une solution semi-diluée et discutons les aspects diffusifs et rhéologiques.

1.5.1 Diffusion d'une chaîne isolée en bon solvant

Lorsqu'une chaîne est seule ou en solution diluée, dans un bon solvant de viscosité η , nous avons vu qu'elle pouvait adopter diverses conformations grâce à l'agitation thermique (cf. 1.2 et 1.3). Un monomère peut ainsi passer d'une position 1 à une position 2. Ce faisant, son mouvement local engendre des écoulements de solvant qui agissent sur les autres monomères de la chaîne en les mettant en mouvement, (cf. flèches sur la Figure 1.10). Ces écoulements décroissent lentement avec la distance, (en $1/r$), et on peut considérer que tous les monomères de la macromolécule ressentent les mouvements du solvant. Les monomères sont dits couplés hydrodynamiquement ou, en interaction hydrodynamique.

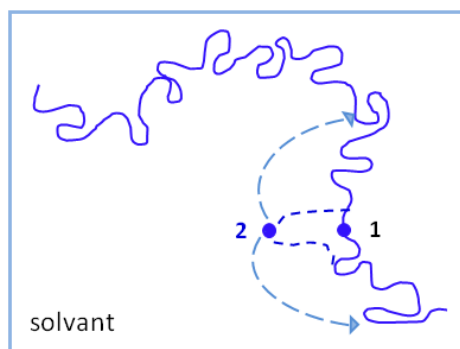


Figure 1.10 : Mouvement d'un monomère de 1 vers 2, lançant des écoulements de solvant qui agissent sur l'ensemble de la chaîne par interaction hydrodynamique (représentée par les deux flèches) ²⁵.

Debye et Bueche ont montré que dans ces conditions la friction associée au déplacement global de la chaîne dans le solvant était celle d'une sphère dure de rayon R_H dépendant asymptotiquement des paramètres moléculaires du système comme le rayon de Flory, R_F . L'expression du coefficient de diffusion d'une chaîne isolée en fonction des paramètres moléculaires de la chaîne s'exprime alors à partir de la relation d'Einstein:

$$D_{ch} = \mu_{ch} K_B T \cong \frac{K_B T}{6\pi\eta R_H} \quad 1.24$$

Avec μ_{ch} la mobilité de la chaîne, inverse du coefficient de friction de la chaîne, donné par la formule de Stokes pour une bille dure de rayon R_H tombant dans un liquide de viscosité η . Du point de vue hydrodynamique, une solution diluée (en bon solvant) se comporte donc comme un ensemble de billes

dures de rayon proportionnel au rayon statique de Flory R_F . Le temps de diffusion d'une chaîne unique en bon solvant sur une longueur égale à sa taille, est alors donné par la relation :

$$\tau_{\text{ch}} = \frac{R_F^2}{D_{\text{ch}}} = \frac{6\pi\eta R_F^3}{K_B T} \quad 1.25$$

D'après l'expression 1.25, le temps de diffusion τ_{ch} augmente avec la température et surtout avec la longueur de la chaîne, comme $N^{9/5}$ ($R_F = a N^{3/5}$).

1.5.2 Diffusion d'une solution semi-diluée

Dans une solution semi-diluée, les chaînes sont interpénétrées. On peut donc considérer qu'elles sont toutes a priori couplées hydrodynamiquement. Lorsqu'un monomère m engendre un écoulement de solvant en allant de 1 en 2, Figure 1.11, cet écoulement est très vite amorti par friction sur les autres chaînes. On dit qu'il y a *écranage des interactions hydrodynamiques* par les autres chaînes environnantes comme il y a *écranage des interactions statiques de volume exclu* sur des distances supérieures à ζ . La portée des interactions hydrodynamiques est notée ζ_H .

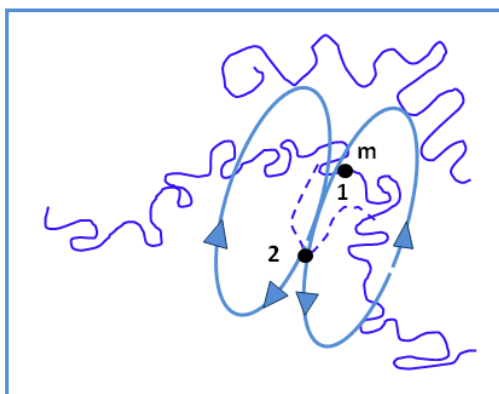


Figure 1.11 : Ecranage des interactions hydrodynamiques. Un monomère m bouge de 1 en 2, créant un écoulement de solvant indiqué par les flèches. Cet écoulement induit un mouvement des chaînes environnantes et s'amortit plus vite qu'en l'absence d'autres chaînes à cause de la difficulté à mettre en mouvement les gros objets que sont les macromolécules.

La portée des interactions hydrodynamiques a été calculée par de Gennes³⁴ à partir des équations hydrodynamiques d'un système à deux fluides couplés : solvant/chaînes. Les détails du calcul sont décrits dans ²⁵. Le résultat obtenu est que la portée des interactions hydrodynamiques est proportionnelle à ζ , portée des interactions de volume exclu introduite au paragraphe 1.4.2. Ainsi, une solution semi-diluée peut être considérée comme un empilement compact de sous-unités de taille ζ possédant chacune g monomères et indépendantes à la fois du point de vue des interactions statiques et dynamiques. De Gennes ^{25,34} a montré comment toute une partie des propriétés dynamiques des solutions semi-diluées de polymères étaient régies par le coefficient de diffusion d'une sous-unité, D_{coop} : $D_{\text{coop}} \cong K_B T / 6\pi\eta\zeta$. D_{coop} est appelé coefficient de diffusion *coopératif* car il caractérise les mouvements collectifs des monomères de la solution semi-diluée, comme par exemple les fluctuations de concentration ou la sédimentation. D_{coop} est directement accessible par une mesure de diffusion

quasi-élastique de la lumière et la dépendance en $c^{-3/4}$ a été vérifiée par de nombreux auteurs, notamment Adam *et al.*³⁵. Cette dépendance est surprenante puisque l'augmentation de la concentration en monomères se traduit par une accélération de cette dynamique collective.

Ce coefficient de diffusion des sous-unités permet de définir un temps caractéristique τ_ξ donné par la relation de diffusion : $D_{\text{coop}}\tau_\xi = \xi^2$, qui est le temps de diffusion d'un blob sur sa taille ξ , soit :

$$\tau_\xi \cong \frac{6\pi\eta\xi^3}{K_B T} \quad 1.26$$

1.5.3 Diffusion d'une chaîne parmi les autres : modèle de Reptation²⁵

La dynamique collective que nous venons d'évoquer très brièvement ne suffit pas à rendre compte de l'ensemble des propriétés dynamiques des solutions semi-diluées de polymères, et plus généralement des polymères enchevêtrés. Par exemple, elle ne permet pas de savoir comment une chaîne se déplace parmi les autres dans une solution. Cette diffusion d'une chaîne parmi les autres, en régime semi-dilué, a été modélisée par de Gennes^{25,36}. En s'appuyant sur la notion de tube, avancée par Edwards (³² chap. 6), de Gennes considère ainsi que le mouvement d'une chaîne parmi des obstacles fixes impénétrables (Figure 1.12 (a)) se fait essentiellement par ses extrémités. Le « tube d'Edwards », représente l'enveloppe de toutes les contraintes topologiques exercées par les obstacles sur la chaîne, à un instant donné. La chaîne peut se déplacer le long de son tube car elle ne rencontre alors aucun obstacle, mais elle ne peut pas s'en échapper latéralement car cela forcerait deux brins de la chaîne à suivre le même chemin entre les obstacles, ce qui constituerait une pénalité entropique très lourde. Cette contrainte ne s'applique pas aux extrémités qui sont donc libres de choisir leur chemin parmi les obstacles, à chaque instant, entraînant ainsi la chaîne dans un nouvel environnement d'obstacles. Cette idée de base du modèle de reptation a été appliquée au cas d'une solution semi-diluée³⁴ : ce sont alors les chaînes voisines qui représentent les obstacles impénétrables. La distance moyenne entre les chaînes étant comparable à la portée des interactions de volume exclu ξ , de Gennes suppose que les chaînes se déplacent dans des tubes de diamètre ξ (Figure 1.12 (b)).

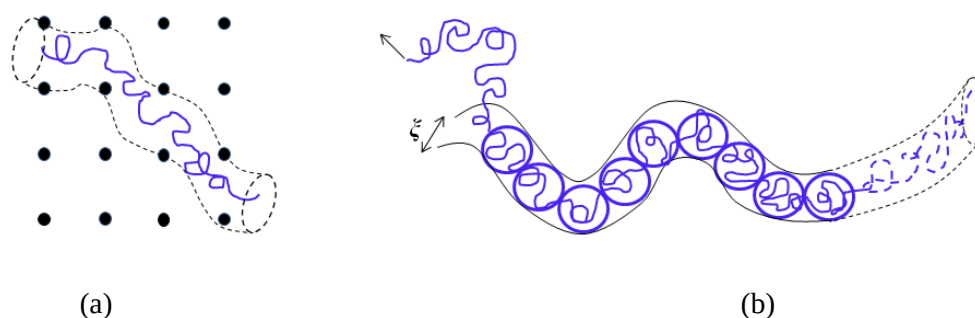


Figure 1.12 : (a) Représentation schématique de la diffusion par reptation d'une chaîne parmi des obstacles fixes. (b) Diffusion d'une chaîne de blobs, en solution semi-diluée, le long d'un tube de rayon ξ . L'extrémité de la chaîne se déplace selon le sens de la flèche (vers la gauche) et une portion du tube initial disparaît (en pointillé).

Un blob de taille ξ a un coefficient de friction $6\pi\eta\xi$. Une chaîne entière étant composée de N/g blobs de taille ξ (équation 1.21), la friction sur ces N/g blobs est : $6\pi\eta\xi N/g$. Le coefficient de diffusion le long du tube est donc :

$$D_{\text{tube}} = \frac{K_B T}{6\pi\eta\xi N/g} = \frac{D_{\text{coop}}}{N/g} \quad 1.27$$

Lorsque la chaîne a diffusé le long de son tube de toute la longueur curvilinéaire de celui-ci, elle a totalement quitté ce tube initial, (Figure 1.12 (b)). Ceci demande un temps τ_{rep} appelé «temps de reptation», ou temps nécessaire à une chaîne pour renouveler entièrement son tube de contraintes et donné par la relation de diffusion:

$$D_{\text{tube}}\tau_{\text{rep}} = \left(\frac{N}{g}\right)^2 \xi^2 \quad 1.28$$

le temps de reptation τ_{rep} vaut :

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{6\pi\eta}{K_B T} \left(\frac{N}{g}\right)^3 \xi^3 \quad 1.29$$

La chaîne de blobs pouvant être considérée comme gaussienne, lorsqu'elle a parcouru la distance curvilinéaire $(N/g)^2 \xi^2$, elle s'est en fait déplacée du rayon du tube R_{tube} : $R_{\text{tube}} = \xi \sqrt{N/g}$. Le coefficient de diffusion D_{self} du centre de masse de la chaîne s'exprime ainsi à partir du temps τ_{rep} qu'il faut à la chaîne pour parcourir une distance typique R_{tube} :

$$D_{\text{self}} = \frac{R_{\text{tube}}^2}{\tau_{\text{rep}}} = \frac{D_{\text{coop}}}{\left(\frac{N}{g}\right)^2} \sim N^{-2} c^{-1,75} \quad 1.30$$

L'équation 1.30 montre que selon le modèle de reptation, le coefficient de diffusion du centre de masse d'une chaîne en solution semi-diluée en bon solvant décroît comme le carré de la masse molaire du polymère et selon la puissance 1,75 de la concentration de la solution. Il est aussi mis en évidence que, comme le coefficient de diffusion coopérative, D_{self} obéit à une loi de puissance en fonction de φ/φ^* . La relation 1.30 a été vérifiée expérimentalement entre autres, par des mesures de diffusion Rayleigh forcée de la lumière dans des solutions de polystyrène dans le benzène, par Hervet *et al.*³⁷.

1.5.4 Rhéologie des solutions semi-diluées

Nous présentons ici quelques résultats essentiels sur la rhéologie des polymères enchevêtrés et plus particulièrement des solutions semi-diluées, nécessaire à la compréhension de notre étude.

- **Notion de viscoélasticité d'une solution de polymères**

Quand on soumet un liquide newtonien (ex : eau) à une déformation γ croissante avec le temps, il répond souvent avec une contrainte σ_{co} proportionnelle à cette déformation. Dès que la déformation appliquée devient constante, le fluide newtonien relaxe (Figure 1.13 (a)) : σ_{co} diminue jusqu'à zéro. Un liquide polymère se comporte différemment lorsque les chaînes sont interpénétrées ($\varphi > \varphi^*$ et jusqu'au fondu pour lequel $\varphi = 1$). En réponse à une marche de déformation, la contrainte

résultante dans la solution de polymères relaxe d'abord rapidement, puis reste fixée sur un palier élastique dont la durée dépend fortement de la masse molaire des chaînes, avant de relaxer de manière exponentielle vers zéro, Figure 1.13 (b). On dit que la solution est *viscoélastique*. L'élasticité traduit sa capacité à conserver et restituer de l'énergie après déformation et la viscosité, sa capacité à dissiper cette énergie.

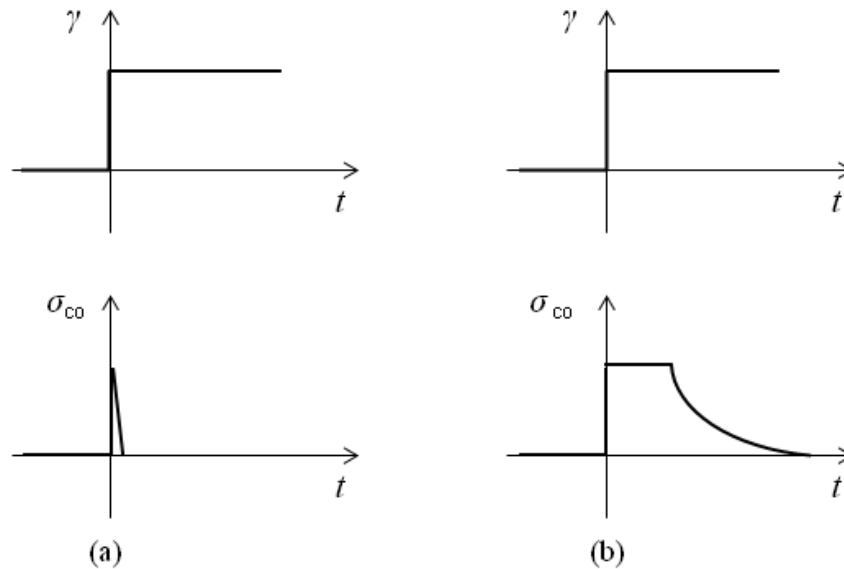


Figure 1.13 : Réponse schématique en contrainte σ_{co} en fonction du temps t , pour une marche de déformation γ à $t = 0$. (a) pour un liquide newtonien, (b) pour une solution semi-diluée de polymères.

De manière générale, la contrainte σ_{co} est reliée à la déformation appliquée γ (constante) par la relation suivante :

$$\sigma_{co}(t) = G_H(t)\gamma \quad 1.31$$

Où $G_H(t)$ est le *module de relaxation* et dépend ns le cadre de déformations suffisamment petites pour être dans le régime linéaire.

Pour un fluide newtonien, la viscosité η est reliée à la contrainte σ_{co} par le taux de déformation $\dot{\gamma}$ tel que :

$$\eta = \frac{\sigma_{co}}{\dot{\gamma}} \quad 1.32$$

Où $\dot{\gamma}$ est la dérivée de la déformation γ par rapport au temps.

- **Modèle classique de viscoélasticité linéaire** ³⁸⁻³⁹

Pour étudier la viscoélasticité de matériaux, Boltzmann ³⁸ fit une hypothèse de réponse linéaire : une petite variation de la contrainte produite à l'instant t' induit une petite variation de la déformation selon la relation :

$$d\sigma_{co}(t) = G_H(t - t')d\gamma(t') = G_H(t - t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad 1.33$$

Chaque petite déformation appliquée induit une contrainte qui s'additionne aux précédentes et relaxe (indépendamment des autres) pendant un temps τ appelé le temps de relaxation du système. Ainsi, au temps t , toutes les petites déformations élémentaires appliquées antérieurement contribuent à la contrainte résultante, mais ces déformations antérieures à t ont presque totalement relaxé leur contrainte élémentaire et ne contribuent plus de façon importante à la contrainte résultante. C'est ce que traduit le module de relaxation et l'expression de la contrainte, qui s'exprime comme l'intégrale sur le temps passé de toutes les contributions élémentaires :

$$\sigma_{co} = \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t')G_H(t - t') dt' \quad 1.34$$

La viscosité du fluide se réécrit en fonction du temps de relaxation des contraintes selon :

$$\eta = G_H(t) \tau \quad 1.35$$

- **Déformations sinusoïdales** ³⁹

L'équation 1.34 est un produit de convolution qui a une expression de simple produit dans l'espace de Fourier. C'est l'intérêt d'utiliser une sollicitation de déformation sinusoïdale pour sonder la viscoélasticité d'un fluide. Nous avons utilisé cette méthode dans notre étude et nous en présentons ici les principaux ingrédients. Dans la limite des petites déformations, une déformation sinusoïdale engendre une contrainte oscillant à la même fréquence, (équation 1.36), car le produit de convolution (1.34) se transforme en un simple produit mettant en jeu la transformée de Fourier du module de relaxation :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad 1.36$$

$$\sigma_{co} = \sigma_0 \sin(\omega t + \psi)$$

Où γ_0 est l'amplitude de la déformation sinusoïdale et σ_0 l'amplitude de la contrainte sinusoïdale. La contrainte peut être décomposée en deux termes : σ' , en phase avec l'excitation et donc avec la déformation ($\sigma' = \sigma'_0 \sin \omega t$) et σ'' , en quadrature de phase avec l'excitation ($\sigma'' = \sigma''_0 \cos \omega t$). La contrainte complexe s'écrit alors : $\sigma_{co} = \sigma' + i\sigma''$. À partir de cette décomposition de la contrainte et de l'équation 1.34, le module de relaxation complexe $\tilde{G}_H(\omega)$, transformée de Fourier du module de relaxation $G_H(t)$ se définit:

$$\tilde{G}_H(\omega) = i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} G_H(t) dt = G'_H(\omega) + iG''_H(\omega) \quad 1.37$$

La partie réelle $G'_H(\omega)$, en phase avec l'excitation, est appelée le *module élastique ou module de stockage* du fluide tel que : $G'_H(\omega) = \sigma'_0/\gamma_0$. La partie imaginaire $G''_H(\omega)$ en quadrature de phase avec l'excitation est le *module de perte* et caractérise la dissipation visqueuse du fluide : $G''_H(\omega) = \sigma''_0/\gamma_0$.

Dans le cas d'un fluide viscoélastique qui relaxe les contraintes avec un seul temps de relaxation τ , les modules $G_H'(\omega)$ et $G_H''(\omega)$ varient avec la fréquence d'oscillation selon les allures schématiques données à la Figure 1.14.

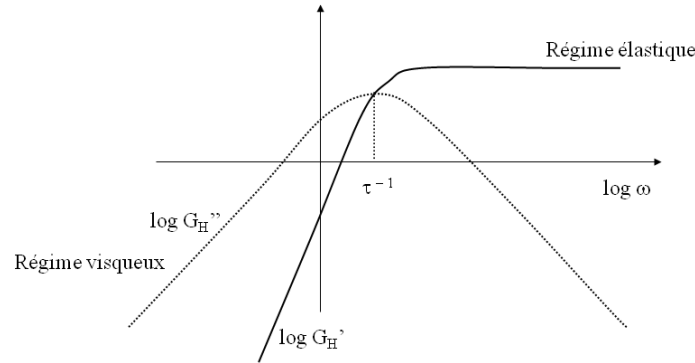


Figure 1.14 : Représentation schématique en échelle logarithmique des allures typiques des variations des modules de stockage $G_H'(\omega)$ et de perte $G_H''(\omega)$ en fonction de la pulsation des oscillations de déformations appliquées à un matériau newtonien viscoélastique à un seul temps de relaxation.

D'après la Figure 1.14, le fluide présente une transition entre deux régimes au niveau de la fréquence liée à son temps de relaxation : un régime élastique à hautes fréquences (aux temps courts inférieurs à τ) où le module de stockage domine et atteint un plateau et un régime visqueux à basses fréquences (aux temps longs supérieurs à τ), où le module élastique devient négligeable par rapport au module de pertes et où le comportement devient celui d'un fluide newtonien.

• Rhéologie d'une solution semi-diluée de polymères

Dans une solution semi-diluée, les macromolécules s'interpénètrent. Comme nous l'avons indiqué (1.4.2), la distance moyenne entre chaînes est comparable à la portée des interactions de volume exclu ξ et le temps caractéristique de renouvellement total de l'environnement d'une chaîne enchevêtrée parmi les autres est le temps de reptation τ_{rep} défini à l'équation 1.29. Lorsqu'on soumet une telle solution semi-diluée à une marche de déformation, le tube autour de chacune des chaînes est déformé tout comme la chaîne contenue dedans. Tant que la chaîne reste au moins en partie piégée dans un tube déformé, elle ne peut relaxer totalement vers sa configuration d'équilibre. La contrainte est transmise entre les chaînes par ces tubes déformés. On s'attend donc à ce que la solution montre un comportement viscoélastique, avec un temps de relaxation donné par τ_{rep} .

Lorsqu'une solution semi-diluée est sollicitée mécaniquement, sa réponse varie au cours du temps :

- Aux temps courts $t < \tau_{\text{rep}}$, les chaînes n'ont pas le temps de glisser hors de leur tube initial, car elles mettent un temps τ_{rep} pour s'en libérer. Les enchevêtrements peuvent alors transmettre les contraintes : la solution se comporte comme un gel élastique réticulé, de maille de taille ξ , qui possède une élasticité caractérisée par le module élastique G_0 :

$$G_0 \approx \frac{K_B T}{\xi^3} \quad 1.38$$

- Aux temps longs $t > \tau_{\text{rep}}$, les chaînes ont le temps de s'échapper de leur tube initial et de relaxer les contraintes. La solution semi-diluée se comporte alors comme un fluide newtonien de viscosité η définie à partir de l'équation 1.35:

$$\eta \sim G_0 \tau_{\text{rep}} \quad 1.39$$

au moins tant que la vitesse de déformation n'est pas plus grande que $1/\tau_{\text{rep}}$.

Pour des temps de l'ordre de τ_{rep} , le comportement de la solution semi-diluée est décrit par le module de relaxation défini par l'évolution temporelle de la fraction de tube encore identique au tube initial autour de chacune des chaînes, ou mémoire du tube calculée par de Gennes :

$$G_H(t) \approx G_0 e^{-t/\tau_{\text{rep}}} \quad 1.40$$

La contrainte appliquée relaxe alors selon l'expression calculée avec les équations 1.34 et 1.40 :

$$\sigma_{\text{co}}(t) = G_0 \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(t') e^{-(t-t')/\tau_{\text{rep}}} dt' \quad 1.41$$

En fait, la situation est plus compliquée parce que τ_{rep} n'est pas le seul temps caractéristique de la dynamique des chaînes mais seulement le temps le plus long. Les chaînes peuvent fluctuer à l'intérieur du tube, selon toute une série de modes propres dits modes de Rouse⁴⁰. Le mode de Rouse le plus long a un temps caractéristique appelé le temps de Rouse τ_R , proportionnel à l'inverse du carré de l'indice de polymérisation (et non à l'inverse du cube comme pour le temps de reptation qui est donc nettement plus long). La prise en compte de ces modes plus rapides conduit à un module de relaxation $G_H(t)$ pour des temps $t > \tau_{\text{rep}}$ s'exprimant sous la forme d'une série (cf. ⁴¹ p. 195 à 228, pour le détail des calculs):

$$G_H(t) = G_0 \sum_{p=1}^n \frac{8}{p^2 \pi^2} e^{-p^2 t / \tau_{\text{rep}}} \quad 1.42$$

Où p est un entier.

Les modules de stockage et de perte, G_H' et G_H'' ont alors les expressions suivantes (⁴¹ p. 228) :

$$G_H'(\omega) = G_0 \sum_{p=1}^n \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{(\tau_{\text{rep}}^2 \omega^2)/p^4}{(1 + (\tau_{\text{rep}}^2 \omega^2)/p^4)} \quad 1.43$$

$$G_H''(\omega) = G_0 \sum_{p=1}^n \frac{8}{\pi^2 p^2} \frac{\omega \tau_{\text{rep}}/p^2}{(1 + (\tau_{\text{rep}}^2 \omega^2)/p^4)}$$

Des mesures expérimentales de ces deux modules ont été réalisées par de nombreuses équipes sur différents polymères⁴²⁻⁴⁴. Nous présentons à la Figure 1.15 les résultats de rhéologie dynamique obtenus par Colby *et al.*⁴⁵ pour un fondu de polybutadiène de masse molaire 130 kg/mol (à différentes températures). La même allure est observée pour des solutions semi-diluées.

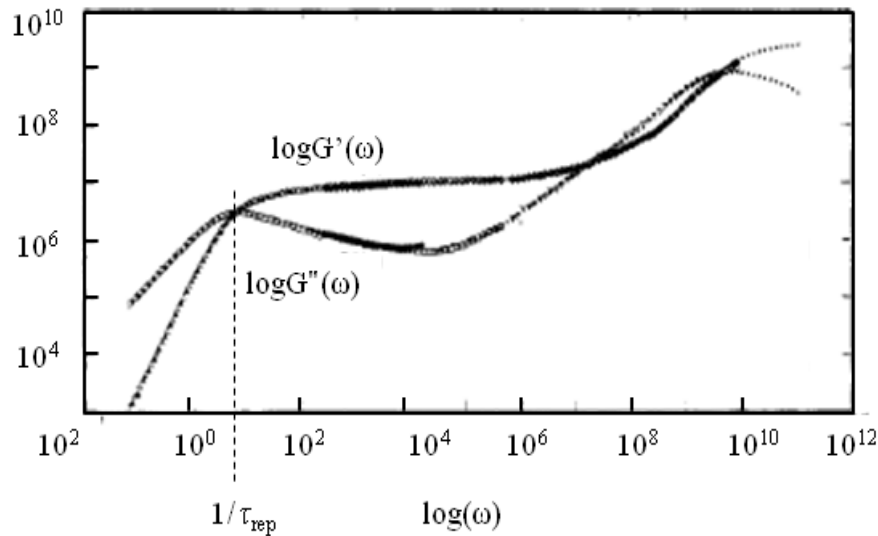


Figure 1.15 : Représentation en échelle logarithmique des modules dynamiques G'_H (en traits pleins) et G''_H (en traits pointillés) en fonction de la fréquence d'excitation (pulsation ω), pour un fondu de polybutadiène⁴⁵.

L'allure de G'_H montre que le module élastique atteint un plateau où sa valeur est constante G_0 , aux temps courts devant le temps de reptation, mais inférieurs au temps de Rouse τ_R ($\tau_{rep} < t < \tau_R$) ce qui traduit un comportement de solide élastique (déformation constante sous contrainte constante). Le module de perte G''_H passe par un maximum au niveau du temps de reptation. Les allures obtenues aux plus hautes fréquences ($\log(\omega) > 10^3$) pour des temps plus courts que le temps de Rouse τ_R sont visibles. Nous ne rentrons pas dans les détails du comportement du fondu aux temps $t < \tau_R$ car dans notre cas, pour des solutions semi-diluées de polymères, nous sommes toujours restés dans une gamme de temps supérieure au temps de reptation et donc à τ_R .

1.6. Les élastomères

Nous introduisons ici les quelques notions essentielles sur les élastomères nécessaires à la compréhension de notre étude, sans entrer dans le détail des modélisations existantes dont nous n'avons pas eu besoin.

1.6.1 Définition d'un réseau élastomère

Un élastomère est un réseau tridimensionnel de chaînes de polymères à l'état fondu (i.e. flexible et déformable), attachées entre elles. Les connexions entre chaînes peuvent être dues soit à des liaisons chimiques covalentes, soit à des interactions physiques (ponts hydrogène, interactions électrostatiques, cristallisation). Lorsque les points de connexion sont des liaisons chimiques, ils se forment entre les groupements réactifs présents sur les chaînes et une molécule ajoutée appelée *réticulant*. Ce processus est appelé *réaction de réticulation* et les points d'attache entre deux chaînes

sont appelés les points de réticulation. La Figure 1.16 représente un tel réseau formé par réticulation où l'on a contrôlé la position des points de connexion de manière à n'attacher les chaînes de taille N que par leurs extrémités (en les choisissant di-fonctionnalisées à leurs extrémités). Ce réseau est caractérisé par le nombre moyen de monomères entre points de réticulation, N_c ($N = N_c$ dans le cas présenté ici). La chaîne comprise entre deux points de réticulation se comporte comme une chaîne idéale ($R_0 = a\sqrt{N_c}$).

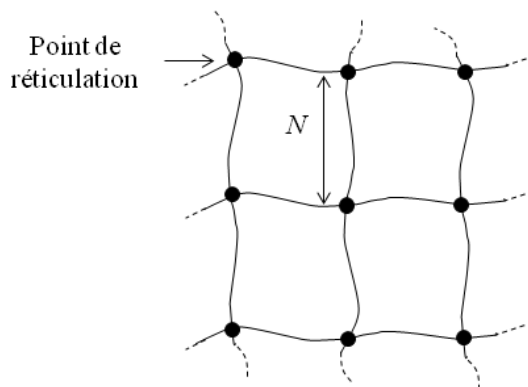


Figure 1.16 : Représentation d'un réseau élastomère modèle obtenu par réticulation contrôlée n'ayant lieu qu'aux extrémités des chaînes. Le nombre de monomères entre points de connexion est égale au nombre de monomères d'une chaîne, N . Les chaînes ont été dépliées pour plus de visibilité.

L'élasticité des élastomères est très différente de celle des solides cristallins. Le module de Young d'un élastomère, E , est 100 000 fois plus petit que celui de l'acier et croît avec la température. D'autre part, l'allongement avant rupture peut atteindre plusieurs centaines de pourcents.

1.6.2 Elasticité caoutchoutique d'un élastomère

La modélisation la plus simple de cette élasticité a été faite par Kuhn *et al.*^{27,30,46}. Le modèle repose sur l'hypothèse des déformations affines. En écrivant l'égalité entre le travail des forces et la variation d'énergie libre, il est possible de calculer le module de Young, E , qui caractérise l'élasticité du réseau. Dans le cas d'une déformation uniaxiale du réseau, ce module s'exprime sous la forme :

$$E = \frac{K_B T}{a^3 N_c} \quad 1.44$$

Le module élastique d'un élastomère est ainsi comparable à celui d'une chaîne isolée de taille $a\sqrt{N_c}$. Ce modèle ne tient pas compte du fait que les points de réticulation sont liés à plus d'une chaîne. Ils ne sont donc pas fixes et peuvent se déplacer autour de leur position moyenne. D'autres modèles plus complexes⁴⁷ ont pris en compte ces fluctuations, mais nous ne les développerons pas ici.

1.6.3 Taux de gonflement d'un réseau élastomère en bon solvant³⁰

Un élastomère sec plongé dans un bon solvant se met à gonfler. Il absorbe le solvant jusqu'à atteindre un volume d'équilibre V_g qui peut être plusieurs centaines de fois supérieur à son volume

initial. L'origine de ce gonflement s'explique par la compétition entre le gain d'entropie dû au mélange des chaînes avec les molécules de solvant et le coût élastique de déformation du réseau élastomère. L'équilibre de gonflement est atteint lorsque les chaînes comprises entre points de réticulation parviennent à leur rayon de Flory $a_{\text{eff}}N_c^{3/5}$. Il est ainsi possible de définir le taux de gonflement du réseau, q_g en fonction du volume à sec de l'élastomère, V_{sec} , et de son volume gonflé, V_g :

$$q_g = \frac{V_g}{V_{\text{sec}}} = \frac{(a_{\text{eff}}N_c^{3/5})^3}{a^3N_c} \quad 1.45$$

Ce taux de gonflement peut être utilisé pour caractériser le nombre de monomères entre points de réticulation N_c et donner ainsi une évaluation de la masse molaire entre ces points. Dans notre cas, nous l'avons utilisé pour déterminer la valeur de la taille effective des monomères a_{eff} en bon solvant, comme nous le verrons au chapitre 5.

1.7. Les polymères aux interfaces

Nous avons présenté les comportements statique et dynamique de chaînes de polymères en solution. Lorsque ces chaînes sont placées au voisinage d'une paroi solide, elles peuvent adopter diverses conformations selon leurs interactions avec la surface. Ces interactions polymères/surface font l'objet de nombreuses applications industrielles notamment celles ayant recours au traitement de surfaces (modification de propriétés de mouillage, d'adhésion, stabilisation colloïdale *etc.*). Pour étudier le comportement de ces chaînes près d'une paroi, il est nécessaire de connaître ou d'évaluer ces interactions inhérentes au système : monomère – surface, monomère – solvant, solvant – surface, monomère – monomère. Si les extrémités ont des groupements réactifs ou capables de développer des interactions particulières avec la surface, il faut considérer un degré de complexité supplémentaire, tenant compte de plusieurs interactions monomère-surface. Très souvent, ces interactions peuvent conduire à *l'ancrage des chaînes sur la surface* : elles forment alors une *couche de polymères supportée par la surface solide*. Nous limiterons notre présentation aux deux cas suivants :

- **Couche de polymères greffés sur une paroi inerte** : pour tous les monomères de la chaîne sauf une extrémité, la surface est neutre et ne développe aucune interaction spécifique avec les monomères. On supposera que les chaînes sont fixées par *greffage* chimique d'une de leurs extrémités. Une représentation schématique est donnée à la Figure 1.17 (a). La densité de chaînes par unité de surface contrôle alors les propriétés de la couche ainsi formée, comme nous l'explicitons par la suite.
- **Interface polymère/paroi adsorbante** : la surface n'est plus neutre et les monomères s'adsorbent sur la surface. Les chaînes des couches ainsi formées peuvent être adsorbées de manière irréversible ou réversible, comme nous le verrons par la suite, mais à la différence des couches greffées, tous les monomères de la chaînes peuvent s'ancrer sur la surface. Une représentation schématique est donnée à la Figure 1.17 (b).

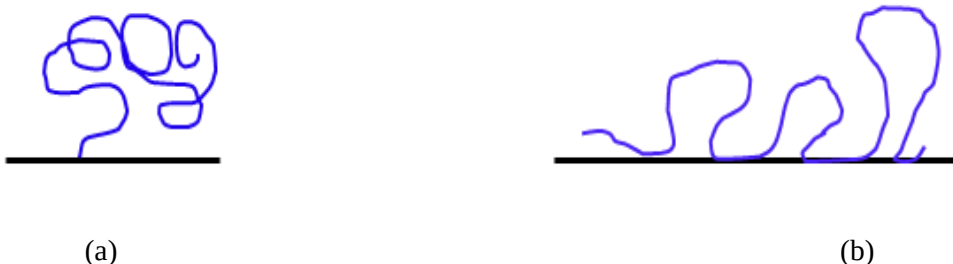


Figure 1.17 : (a) Représentation d'une chaîne greffée chimiquement par une extrémité à une paroi inerte. (b) Représentation d'une chaîne adsorbée sur une paroi adsorbante par plusieurs de ses monomères.

Nous nous focaliserons majoritairement sur les propriétés et les modèles existants rendant compte de l'interface polymère/paroi inerte qui est le cas que nous avons étudié expérimentalement et présenterons brièvement le cas de l'interface polymère/paroi adsorbante.

1.7.1 Définition de la densité de chaînes par unité de surface

Quel que soit le type de couche, adsorbée ou greffée, il a été mis en évidence que leurs propriétés dépendaient de la densité de chaînes ancrées par unité de surface.

On définit σ comme le nombre de chaînes par unité de surface et d^2 la surface par chaîne, telle que : $\sigma = 1/d^2$.

Nous utiliserons également la densité de chaînes adimensionnée $\Sigma = a^2/d^2$, où a est la taille d'un monomère.

1.7.2 Chaînes greffées sur une paroi inerte

On suppose que l'on fixe chimiquement les chaînes par une seule de leurs extrémités à la surface solide. Nous allons décrire le comportement de ces couches lorsqu'elles sont plongées dans un bon solvant, en fonction de leur densité de greffage.

Il a été montré expérimentalement pour du greffage « to » (Auroy *et al.* ⁴⁸) que la densité de greffage des chaînes était contrôlée par la concentration de la solution de polymères utilisée pour le bain réactionnel de greffage et par l'indice de polymérisation des chaînes selon une relation en $c^{7/8}N^{1/2}$. Il est alors possible de contrôler indépendamment la densité de greffage et l'indice de polymérisation des chaînes greffées en jouant sur la concentration dans le bain réactionnel. Selon la densité obtenue, les chaînes greffées n'adoptent pas le même comportement lorsqu'elles sont immergées dans un bon solvant. On peut distinguer deux régimes : le régime champignon et le régime brosse présentés maintenant.

- **Le régime champignon**

Dans le cas où la densité de greffage est suffisamment faible, les chaînes ne se touchent pas. En présence de solvant, leur conformation d'équilibre est comparable à celle des chaînes libres en

solution diluée. Chaque chaîne peut alors être décrite par une demi-sphère « un champignon », (Figure 1.18), de taille comparable au rayon de Flory d'une chaîne en bon solvant, R_F , introduit au paragraphe 1.3.2.

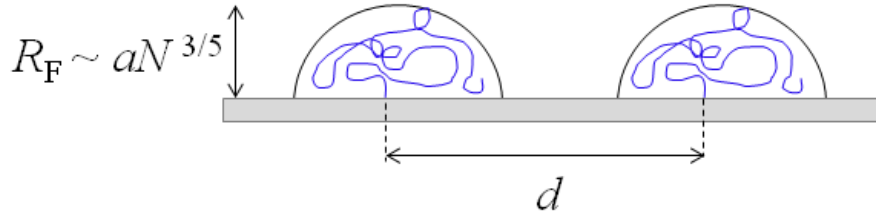


Figure 1.18 : Régime champignon. Aux très faibles densités de greffage et en bon solvant, les chaînes ont une taille comparable au rayon de Flory R_F .

Ce régime est défini pour toute densité de greffage telle que la distance entre points d'ancrage d soit supérieure à R_F , soit pour une densité adimensionnée $\Sigma < N^{6/5}$.

Lorsque la couche est séchée, les chaînes s'affalent sur la surface en une monocouche d'épaisseur a , la taille du monomère.

- **Le régime brosse**

Lorsque la distance entre points d'ancrage d devient inférieure au rayon de Flory, les chaînes sont suffisamment proches pour se chevaucher et interagir. Une telle couche est appelée « une brosse » de polymères greffés.

Si l'on plonge cette brosse dans un bon solvant, les chaînes s'étirent perpendiculairement à la paroi de façon à minimiser leurs interactions de volume exclu, jusqu'à parvenir à une épaisseur gonflée L_g d'équilibre. Comme nous l'avons introduit pour les solutions semi-diluées (1.4.2), cet équilibre résulte d'une compétition entre deux termes : l'entropie de mélange des chaînes et du solvant, responsable des interactions de volume exclu et qui tend à étirer les chaînes pour qu'elles se fuient les unes les autres, et l'énergie élastique des chaînes tendant à limiter cette extension.

Modèle de Alexander-de Gennes

Alexander et de Gennes ont été les premiers à modéliser les conformations de ces chaînes greffées, gonflées par un bon solvant⁴⁹⁻⁵¹. Dans cette situation, c'est la distance entre points de greffage d qui fixe la distance d'écran des interactions de volume exclu. Les brosses gonflées sont donc des empilements compacts de blobs de taille ξ (cf. équation 1.20) à l'équilibre, égale à la distance moyenne entre chaînes d . Chaque blob contient g_d monomères et se comporte comme une chaîne gonflée en bon solvant ($d \sim a_{\text{eff}} g_d^{3/5}$). Les différents blobs se repoussent (Figure 1.19). Le modèle fait l'hypothèse que toutes les chaînes sont étirées de la même longueur L_g le long de la normale à la paroi soit, que le profil de concentration $\varphi(z)$ en fonction de la distance à la paroi est en marche d'escalier. Chaque chaîne occupe ainsi un volume $L_g d^2$. Avec cette approximation, la fraction volumique en monomères s'exprime de la manière suivante :

$$\varphi = \frac{Na_{\text{eff}}^3}{L_g d^2} = \frac{Na_{\text{eff}}\Sigma}{L_g} \approx g_d \frac{a_{\text{eff}}^3}{d^3} \quad 1.46$$

D'où la longueur d'équilibre adoptée par une brosse gonflée en bon solvant :

$$L_g = Na_{\text{eff}}\Sigma^{1/3} \quad 1.47$$

Il est intéressant de remarquer que les facteurs qui vont contrôler L_g dans ce régime sont les paramètres moléculaires des chaînes, le nombre de monomères d'une chaîne, N , et la taille effective de ses monomères dans le solvant, a_{eff} . La densité de greffage, Σ , contribue également à cette extension mais plus faiblement (en puissance 1/3) que N et a_{eff} .

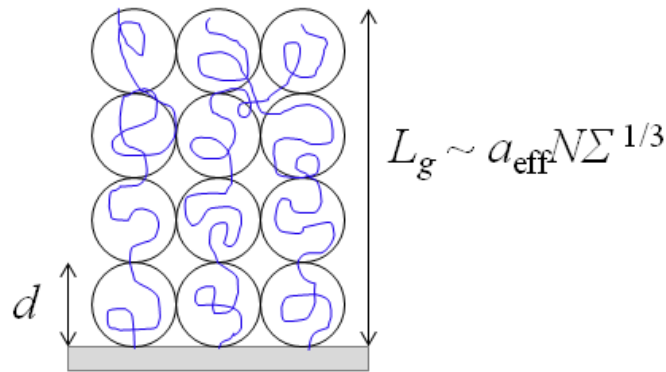


Figure 1.19 : Brosse d'Alexander-de Gennes. Les chaînes greffées plongées en bon solvant se comportent comme un empilement compact de blobs de taille d et s'étirent jusqu'à une distance $L_g = Na_{\text{eff}}\Sigma^{1/3}$.

Le modèle de Alexander - de Gennes restreint trop fortement les conformations possibles des chaînes en imposant que toutes les extrémités libres soient situées à la même distance $z = L_g$ de la paroi solide. Un autre modèle, basé sur une approximation de champ moyen, a été proposé par Milner *et al.*⁵² et Zhulina *et al.*⁵³, laissant la possibilité aux extrémités libres d'être situées n'importe où dans la couche greffée. Nous en donnons ci-dessous les principaux résultats.

Modèle de Milner, Cates et Zhulina⁵²⁻⁵³

En supposant que les extrémités libres des chaînes greffées pouvaient se situer n'importe où dans la couche, ils ont établi, par une approche de champ moyen, un profil parabolique de la fraction volumique en monomères le long de la normale à la paroi solide (z) qui s'écrit comme suit :

$$\varphi(z) = \frac{3^{2/3}}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{z}{Na} \right)^2 \quad 1.48$$

Par ailleurs, ils retrouvent la même expression pour la longueur gonflée des chaînes que celle issue du modèle d'Alexander – de Gennes (équation 1.47). Les expériences de réflectivité neutrons de Marzolin *et al.*⁵⁴ pour des couches greffées de polydiméthylsiloxane (analogues à celles que nous avons utilisées) et d'autres données expérimentales⁵⁵ sont compatibles avec cette description, comme nous le rappellerons au paragraphe 1.7.5.

1.7.3 Chaînes adsorbées sur une paroi

Une autre manière d'attacher des chaînes de polymère à une paroi solide consiste à adsorber certains monomères sur la surface. En pratique, une solution de polymère (diluée, semi-diluée ou en fondu) est mise en contact avec la surface solide ce qui permet aux chaînes de développer leurs interactions entre les monomères et les sites d'adsorption de la surface. Deux cas se présentent alors :

- l'adsorption est *réversible* lorsque l'énergie d'interaction monomères – surface est de l'ordre de $K_B T$. L'organisation des chaînes de la couche s'adapte aux conditions imposées par le milieu extérieur (solvant pur, solution plus ou moins concentrée *etc.*).
- l'adsorption est *irréversible* lorsque l'énergie d'interaction est nettement supérieure à $K_B T$.

Nous allons décrire brièvement ces deux cas sans entrer dans les détails des modélisations existantes car nos expériences ont porté essentiellement sur des chaînes greffées chimiquement à la paroi.

Si l'adsorption est réversible : elle est formée à partir d'une solution diluée ou semi-diluée de polymères. Afin de gagner en énergie de surface, tous les sites d'adsorption sont recouverts et la fraction volumique en monomères $\phi(z)$ vaut 1 sur la première couche moléculaire d'épaisseur $z = a$, (a la taille d'un monomère et z la distance à la paroi). Cependant, la perte d'entropie des chaînes adsorbées doit être minimisée, ces dernières ne pouvant s'aplatir totalement sur la surface. Le compromis est obtenu par un processus collectif, si plus d'une chaîne est amenée au voisinage de la surface : plusieurs chaînes s'adsorbent, perdant chacune un peu d'entropie et couvrant quelques sites. Elles forment ainsi des boucles (comme représenté Figure 1.17 (b)). L'énergie d'adsorption étant relativement faible, les boucles adoptent une configuration d'équilibre caractérisée par un profil de concentration auto-similaire (de Gennes⁵⁶), d'épaisseur d'ordre R_F le rayon de Flory des chaînes en bon solvant (équation 1.18).

Si l'adsorption est irréversible : la couche de polymère formée est appelée une *pseudo-brosse* (Figure 1.20 (b)), car à la différence des couches greffées dans lesquelles les chaînes sont fixées irréversiblement à la paroi par une de leurs extrémités, les chaînes des couches adsorbées sont fixées irréversiblement *en de nombreux points*.

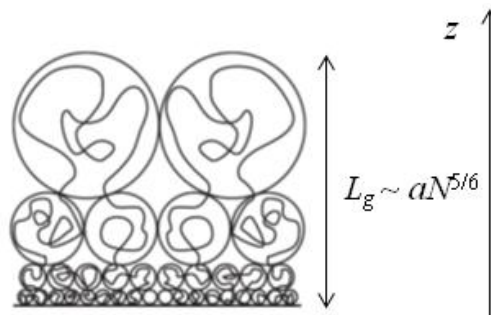


Figure 1.20 : Représentation d'une pseudo-brosse de Guiselin gonflée en bon solvant.

Guiselin⁵⁷ a modélisé les conformations des chaînes adsorbées irréversiblement à partir d'un fondu en considérant que le temps nécessaire pour que tous les sites d'ancrage de la surface solide soient utilisés

était très court devant le temps de diffusion des chaînes dans le fondu. Les chaînes adsorbées sont supposées être des successions de boucles. La distribution de boucles est ainsi décrite par la statistique des boucles d'une chaîne en fondu.

Chaque boucle de $2n$ monomères est assimilée à deux brins de n monomères. La couche de polymère peut ainsi être considérée comme une brosse polydisperse de brins. Guiselin suppose comme pour une brosse d'Alexander-de Gennes, que tous les brins sont étirés de la même manière, ce qui signifie que tous les n èmes monomères de brins ayant au moins n monomères se trouvent à la même distance $z(n)$ de la paroi solide. Par analogie avec la brosse d'Alexander-de Gennes, Guiselin suppose que localement la structure de la couche est caractérisée par une densité de chaînes à la paroi égale au nombre de brins par unité de surface, $N_b(n)$. La couche est formée de sous-unités de taille $\xi(n) = 1/\sqrt{N_b(n)}$ composées de $g(n) = (a^2 N_b(n))^{-5/6}$ monomères. Guiselin montre alors que la fraction volumique en monomères situés à la distance z de la paroi solide est donnée par l'équation :

$$\varphi(z) \approx \frac{g}{\xi^3} \approx (a^2 N_b(n))^{2/3} \quad 1.49$$

L'épaisseur de la couche gonflée est alors :

$$L_g \approx a N^{5/6} \quad 1.50$$

1.7.4 Taille effective des monomères en présence d'un bon solvant

Nous considérons ici le cas d'une couche greffée de polymères dont la densité de greffage Σ est supérieure à $N^{-6/5}$, ce qui revient à dire qu'en bon solvant, cette couche se comporte comme une brosse (1.7.2). L'épaisseur de cette couche dépend de la présence de solvant :

- Sans solvant, on dit que la couche est *sèche*, elle adopte une épaisseur L_{sec} et les monomères sont à empilement compact.
- Avec solvant, la couche gonfle comme nous l'avons vu au paragraphe 1.7.2, et atteint une épaisseur gonflée L_g définie à l'équation 1.46.

Une difficulté que nous avons rencontrée tient au fait que la taille effective des monomères dans un solvant n'est pas identique à la taille des monomères telle que déduite des lois d'échelle du fondu.

• Couche greffée sèche

En absence de solvant, l'épaisseur « à sec » L_{sec} d'une couche greffée ne dépend que du nombre de monomères par chaînes N et du nombre de chaînes par unité de surface σ (1.7.1). Le volume occupé par une chaîne est égal à Na^3 avec a , l'encombrement stérique des monomères. S'il y a σ chaînes par unité de surface, le volume par chaîne s'écrit aussi L_{sec}/σ et comme σ peut se réécrire en fonction de la densité de chaînes adimensionnée Σ selon : $\sigma = \Sigma/a^2$, l'épaisseur à sec de la couche greffée est définie par :

$$L_{\text{sec}} = Na\Sigma \quad 1.51$$

L'ellipsométrie permet une mesure de l'épaisseur à sec de la couche et donc de caractériser la densité de greffage Σ , si l'indice de polymérisation est connu. Nous avons procédé ainsi dans notre étude.

- **Couche greffée gonflée en bon solvant**

Nous avons décrit au paragraphe 1.7.2 le comportement d'une couche de polymères greffée sur une surface solide, en présence d'un bon solvant. Pour une densité de greffage suffisante, nous avons vu que la couche pouvait être assimilée à une brosse d'épaisseur d'équilibre $L_g = Na_{\text{eff}}\Sigma^{1/3}$ (équation 1.47). Cette épaisseur dépend de la taille effective a_{eff} des monomères en présence de solvant qui tient compte des interactions de volume exclu. L_g peut se réécrire en fonction de ces différents paramètres, en considérant la taille des blobs **à l'équilibre** de gonflement, $\zeta = d$ et le nombre de monomères par blobs $g_d = (d/a_{\text{eff}})^{5/3}$ (équation 1.22), tel que :

$$L_g = \frac{N}{g} d = Nd^{-2/3} a_{\text{eff}}^{5/3} \quad 1.52$$

En exprimant d , la distance entre points de greffage en fonction de l'épaisseur à sec, à partir de l'équation 1.51, il est possible d'exprimer L_g en fonction de l'épaisseur à sec de la couche L_{sec} et de la taille effective des monomère a_{eff} comme suit :

$$L_g = N^{2/3} L_{\text{sec}}^{1/3} a_{\text{eff}}^{5/3} a^{-1} \quad 1.53$$

Nous avons utilisée cette expression pour estimer l'épaisseur gonflée L_g des couches greffées que nous avons fabriquées, en mesurant L_{sec} et a_{eff} de manière indépendante. En effet, expérimentalement, il est possible de déterminer cette taille effective par des mesures de taux de gonflement (1.6.3) ou de réflectivité neutrons que nous présentons maintenant.

1.7.5 Profils des densités par réflectivité neutrons

La vérification expérimentale des profils de densité de brosses gonflées de polymères peut se faire par réflectométrie neutrons. Pour un système analogue à celui que nous avons utilisé, Marzolin *et al.*⁵⁴ ont mesuré, par réflectivité neutrons, les profils de fractions volumiques pour des brosses (Figure 1.21 (a)) et des pseudo-brosses (Figure 1.21 (b)) de polydiméthylsiloxane (PDMS) gonflées en bon solvant (toluène deutéré). Leurs expériences ont validé les prédictions données par les modèles théoriques présentés précédemment, en montrant que le comportement de chaînes greffées conduisait à un profil de concentration parabolique très différent de celui de chaînes adsorbées irréversiblement et de mêmes caractéristiques moléculaires (N, σ).

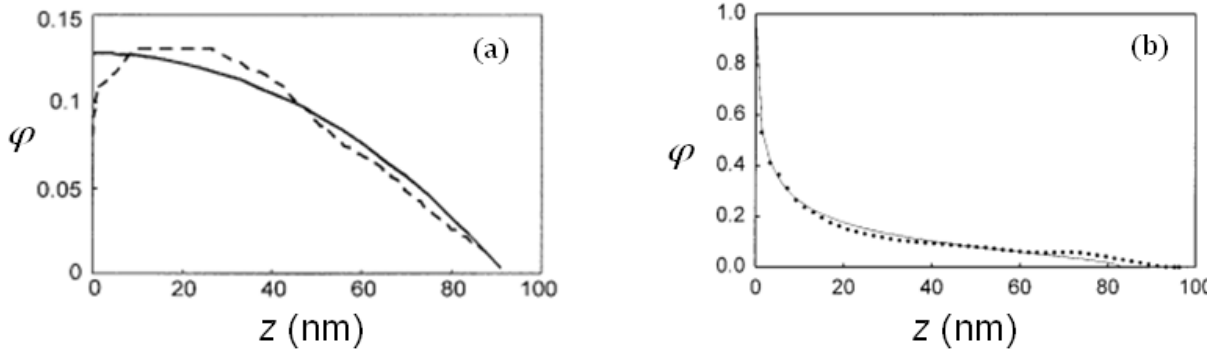


Figure 1.21 : Profil théoriques (trait plein) et expérimentaux (pointillés) des fractions volumiques en monomères, ϕ , en fonction de la distance à la paroi solide z , suivant deux modes d'ancrage : (a) pour une couche de PDMS de 92 kg/mol greffée chimiquement à un substrat de silicium et (b) pour une couche de PDMS de même masse molaire adsorbée irréversiblement à la paroi.

Le profil (a) de fraction volumique de la couche greffée de PDMS (traits pointillés) suit bien la prédiction théorique du profil parabolique de Milner, Cates et Zhulina⁵² (trait continu), le seul paramètre ajustable étant la taille effective des monomères. Les chaînes greffées forment, en bon solvant, une brosse étirée dont la fraction volumique en monomères est relativement homogène sur toute la longueur de la couche suivant bien les dépendances théoriques attendues en N et Σ . Un écart à ce modèle est cependant observé dans la partie terminale du profil qui s'étend plus loin que le prévoit le profil parabolique. Cette différence est attribuée à la polydispersité des chaînes de la couche. De ce profil, a été déduite une taille effective des monomères a_{eff} qui diminue avec la masse molaire des chaînes étudiées. Pour une couche de PDMS de 92 kg/mol, Marzolin *et al.* trouvent $a_{\text{eff}}^3 \sim 0,8a^3$ nm, tandis que pour une couche de 17 kg/mol, $a_{\text{eff}}^3 \sim 0,45a^3$.

Le profil de densité des couches adsorbées en bon solvant (b) est bien décrit par le modèle de Guiselin. La fraction volumique en monomères décroît très rapidement avec la distance à la paroi. La couche est pratiquement sèche en surface mais s'étend à faible concentration sur une grande distance par rapport à la paroi, reflétant la grande polydispersité des boucles et des queues.

1.7.6 Forces entre deux surfaces planes dont l'une porte une brosse

L'épaisseur gonflée L_g d'une couche greffée peut être déterminée indépendamment de a_{eff} en considérant la force s'exerçant entre une surface plane portant une couche greffée et une autre surface plane nue qui vient comprimer la couche. Un tel système a été étudié théoriquement par de Gennes⁵⁸ et nous rappelons ici les principaux résultats de ce modèle.

On considère le cas d'une brosse de polymères gonflée en bon solvant Figure 1.22. On se place dans l'approximation d'Alexander-de Gennes⁴⁹⁻⁵⁰ : à l'équilibre, la concentration en monomères est constante dans la couche et toutes les chaînes sont étirées sur une même longueur L_g . La distance entre points d'ancrage d fixe alors la portée des interactions de volume exclu à l'équilibre $\xi = d$.

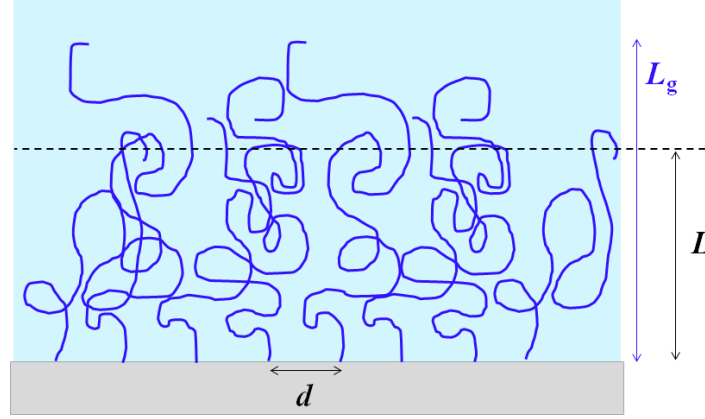


Figure 1.22 : Compression d'une brosse gonflée de polymères d'épaisseur à l'équilibre L_g et de distance entre point d'ancrage d .

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3.2, la longueur d'équilibre des chaînes résulte d'un équilibre entre les interactions de volume exclu et l'énergie élastique des chaînes $\mathcal{F}_{el}$. De Gennes a montré que si l'on comprime faiblement la couche telle que son épaisseur devienne $L \lesssim L_g$, les chaînes vont gagner de l'énergie élastique entropique car elles auront ainsi accès à plus de conformations, mais elles vont perdre de l'énergie par augmentation des interactions de volume exclu⁵⁸ ce qui se traduit par une augmentation de la pression osmotique. La force répulsive totale par unité de surface $\Pi_t(L)$ exercée sur la couche dans le régime où elle est comprimée, s'exprime alors comme la somme de deux termes :

$$\Pi_t(L) = \frac{K_B T}{d^3} - \frac{K_B T}{d^3} \frac{L}{L_g} \quad \text{pour } L \lesssim L_g \quad 1.54$$

Le premier terme correspond à la pression osmotique Π due aux interactions de volume exclu (équation 1.23) et le second terme donne la force élastique par unité de surface $\Pi_{el}(L)$ dans les chaînes faiblement comprimées. Ce dernier terme est obtenu en considérant les chaînes comme des chaînes gaussiennes de blobs et en dérivant l'énergie libre élastique par rapport à la longueur des chaînes (équation 1.8). Tant que la compression reste faible, d , la distance entre points de greffage fixe bien la portée des interactions de volume exclu⁴⁹, la concentration dans la brosse faiblement comprimée restant très proche de celle de la brosse gonflée à l'équilibre.

Dans le cas extrême où la couche est très comprimée, $L \ll L_g$, les chaînes ont récupéré toute leur énergie élastique. La force de compression par unité de surface ne dépend alors que de la pression osmotique Π ⁴⁹, mais cette pression osmotique est fixée par la portée des interactions de volume exclu $\zeta_H(L)$, associée à la concentration locale dépendant de l'état de compression.

Régime moyennement comprimé $L < L_g$: la taille des blobs n'est plus égale à la valeur à l'équilibre $\zeta = d$, mais dépend de l'épaisseur de la couche comprimée et ne peut donc plus être assimilée à d . On la note $\zeta_H(L)$. La pression osmotique dans ce régime dépend de L tel que :

$$\Pi(L) = \frac{K_B T}{\zeta_H(L)^3} \quad 1.55$$

En écrivant $\zeta_H(L)$ en fonction de $\varphi(L) = Na^3/d^2L$ (cf. équation 1.9), telle que définie à l'équation 1.20 : $\zeta_H(L) = \varphi(L)^{-3/4}a$, et en faisant apparaître L_g avec son expression 1.52, la pression osmotique se réécrit :

$$\Pi(L) = \frac{K_B T}{d^3} \left(\frac{L_g}{L} \right)^{9/4} \quad 1.56$$

La force élastique dans les chaînes par unité de surface, $\Pi_{el}(L)$ est obtenue en considérant la force élastique d'une chaîne partiellement étirée sur une distance L entre extrémités : $K_B T(L/R(L)^2)$ et en la multipliant par le nombre de chaînes par unité de surface, soit $1/d^2$. En considérant les chaînes comme des chaînes de blobs de taille $\zeta_H(L)$, contenant $g(L)$ monomères, $R(L)$ devient : $R(L) = \zeta_H(L)(N/g(L))^{1/2}$. La force élastique par unité de surface des chaînes est alors :

$$\Pi_{el}(L) = -\frac{K_B T}{d^2} \frac{L}{\left(\frac{N}{g(L)} \right) \zeta_H(L)^2} \quad \text{pour } L < L_g \quad 1.57$$

En insérant le facteur dL_g au dénominateur, en remplaçant $g(L)$ en fonction de $\zeta_H(L)$ (équation 1.22) et en réécrivant $\zeta_H(L)$ en fonction de l'expression de $\varphi(L)$, comme fait pour la pression osmotique ci-dessus, la force élastique par unité de surface des chaînes $\Pi_{el}(L)$ se réécrit sous la forme :

$$\Pi_{el}(L) = -\frac{K_B T}{d^3} \left(\frac{L}{L_g} \right)^{3/4} \quad \text{pour } L < L_g \quad 1.58$$

En sommant les contributions osmotique (éq. 1.56) et élastique (éq. 1.58), la force totale d'interaction par unité de surface $\Pi_t(L)$ qui s'exerce sur la couche de polymères comprimée s'exprime alors^{50,58} :

$$\Pi_t(L) = \frac{K_B T}{d^3} \left[\left(\frac{L_g}{L} \right)^{9/4} - \left(\frac{L}{L_g} \right)^{3/4} \right] \quad \text{pour } L < L_g \quad 1.59$$

Cette force résulte d'une compétition entre la pression osmotique dans la couche gonflée et son énergie élastique.

$\Pi_t(L)$ dérive de l'énergie d'interaction par unité de surface $W(L)$ s'exerçant entre deux surfaces planes suivant l'équation :

$$W(L) = \int_{L_g}^L \Pi_t(z) dz \quad 1.60$$

À partir des équations 1.59 et 1.60, on en déduit l'expression de cette énergie $W(L)$:

$$W(L) = \frac{4K_B T L_g}{35d^3} \left[7 \left(\frac{L_g}{L} \right)^{5/4} + 5 \left(\frac{L}{L_g} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad \text{pour } L < L_g \quad 1.61$$

Le modèle que nous venons de présenter a été vérifié expérimentalement par Taunton *et al.*⁵⁹ entre autres, en prenant une configuration légèrement différente de celle présentée, avec deux surfaces cylindriques croisées, toutes deux porteuses d'une brosse du même polymère. Cette configuration est proche de celle que nous avons utilisée dans notre projet et que nous présenterons au chapitre suivant.

Chapitre 2

Etat de l'art: compression de couches polymères

Table des matières

2.1.	Les technologies des appareils à forces de surface	45
2.1.1	Mesure statiques avec un SFA	46
2.1.2	Mesures dynamiques avec un SFA.....	47
2.2.	Forces quasi-statiques mises en jeu dans un appareil à forces de surfaces à géométrie sphère - plan	48
2.2.1	Approximation de Derjaguin.....	48
2.2.2	Force répulsive entre une brosse de polymère gonflée et une sphère.....	49
2.2.3	Interactions attractives de chaînes de polymères.....	52
2.3.	Forces dynamiques mises en jeu dans l'appareil à forces de surface à géométrie sphère - plan	56
2.3.1	Définition des forces d'interaction dynamiques	56
2.3.2	Forces de lubrification : écoulement de Reynolds ⁹⁹	58
2.3.3	Application de la sonde fluide à des surfaces déformables	62
2.3.4	Sollicitation dynamique d'une couche élastique: modèle de Leroy <i>et al.</i> ⁷⁶	64
2.3.5	Nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées : modèle de Fredrickson <i>et al.</i> ¹⁰⁵ ..	74
2.3.6	Nano-rhéologie de couches adsorbées gonflées	84
2.3.7	Nano-rhéologie de fondus de polymères	89
Annexe : liste des valeurs numériques de la fonction $g_k(x)$		92

Introduction

Trois types de forces interviennent pour comprendre les interactions et l'organisation à l'équilibre entre molécules dans un liquide : (i) les forces attractives de Van der Waals, toujours présentes, associées aux fluctuations des nuages électroniques et dont Lifshitz élaborait la théorie dans les années 50 et 60 ; (ii) les forces électrostatiques ; (iii) les forces stériques conduisant à l'organisation des molécules en volume, près d'une paroi.

À partir des années 70, ces différentes forces ont pu être étudiées expérimentalement avec l'apparition de techniques spécifiques, permettant de caractériser directement les lois de forces (force en fonction de la distance) entre diverses surfaces plongées dans des liquides ou dans des vapeurs. L'appareil à forces de surfaces, développé dans de nombreux laboratoires⁶⁰⁻⁶² est un outil de choix pour ce faire. Il permet d'approcher progressivement deux surfaces lisses à l'échelle moléculaire, nues ou supportant des films minces de polymères, des monocouches ou des bicouches lipidiques (cf. P. Richetti *et al.*⁶³, Seitz *et al.*⁶⁴, Leroy *et al.*⁶⁵), immergées dans un liquide. Les surfaces sont souvent des demi-cylindres d'axes croisés et de rayons de courbure centimétriques. La distance de séparation entre les deux surfaces peut être contrôlée jusqu'à la fraction d'angström près. La mesure des forces d'interaction est possible à la compression des surfaces l'une sur l'autre et à la décompression. Cette technique est couramment utilisée dans de nombreuses études d'intérêts mécanique et/ou biologique⁶⁶⁻⁶⁷, car elle permet de caractériser la réponse d'une couche molle qui peut être utilisée comme tissu biologique ou comme revêtement industriel face à une sollicitation. Nous décrivons plus en détail les aspects techniques de l'appareil à forces de surface que nous avons utilisé pour une partie de nos travaux au chapitre 3.

La microscopie à force atomique (AFM) à sonde colloïdale est une autre technique couramment utilisée pour étudier les interactions entre une bille de dimensions micrométriques, portée par le levier d'un AFM, et une surface, décorée ou non d'une couche molle⁶⁸⁻⁷¹. Le principe est le même que pour l'appareil à forces de surfaces : on mesure les forces d'interaction lorsque la bille est rapprochée de la surface ou lorsqu'elle est éloignée de celle-ci, l'ensemble étant immergé ou non dans un liquide. La flexion du levier de l'AFM sert de capteur de force.

Les forces citées plus haut pour des interactions molécules – molécules sont responsables des interactions statiques entre des surfaces. Lors des expériences, mesurer ces forces statiques suppose de déplacer les surfaces l'une par rapport à l'autre suffisamment lentement, ou de stopper le mouvement à distance choisie pour faire la mesure de force. Lorsque les mouvements des surfaces ne sont plus suffisamment lents pour que la mesure de force corresponde à la force d'équilibre à la distance considérée, il apparaît des forces dynamiques ou dites de lubrification, si ces surfaces sont séparées par un liquide.

L'objectif de ce chapitre est de présenter le principe général des appareils à forces de surface, la notion de « sonde fluide » progressivement développée ces dernières années comme technique de sonde mécanique douce des propriétés mécaniques de films minces supportés. Les films minces que nous avons choisis dans notre étude sont des films complexes : des brosses de polymère greffées sur des surfaces et gonflées par un solvant. Nous présentons donc aussi dans ce chapitre bibliographique

un certain nombre de résultats expérimentaux sur la compression et la décompression statique de différentes couches de polymères ancrées en surface. Enfin, nous ferons le point sur quelques résultats de nano-rhéologie existants sur des fondus de polymères ou des brosses gonflées ainsi que sur les modèles théoriques disponibles pour ces réponses dynamiques.

Organisation du chapitre

Nous rappelons dans un premier temps les différentes techniques employées dans les appareils à forces de surfaces (SFA) pour mieux mettre en évidence les particularités et les limitations de celui que nous avons utilisé. En particulier, nous montrons en quoi le SFA employé permet une étude approfondie des propriétés de couches polymères gonflées dans leur solvant, par rapport à des versions plus « classiques » de cet appareil. Nous rappelons les descriptions de la force d'interaction mise en jeu dans l'appareil utilisé et qui repose sur l'approche-retrait entre une sphère et une surface plane, dans l'approximation de Derjaguin.

Nous abordons ensuite le cas de l'interaction statique entre une couche de polymères gonflée en bon solvant et une sphère rigide qui vient la comprimer de manière quasi-statique. Nous présentons le modèle en loi d'échelle proposé par de Gennes et détaillé au chapitre 1 pour quantifier cette force et passons en revue les principaux travaux expérimentaux ayant permis d'asseoir cette approche.

Enfin, nous considérons le cas où la couche de polymères gonflée en bon solvant est sollicitée par une sphère rigide avec une composante dynamique. Nous présentons ainsi les différents modèles existants pour rendre compte de la réponse complexe du tapis de macromolécules, engendrée par cette sollicitation dynamique. Deux approches sont présentées : la première décrit la déformation élastique de la couche, due à la pression exercée par l'écoulement du solvant (engendré par le mouvement de la sphère), la couche étant considérée comme un milieu élastique homogène, non pénétré par les écoulements de solvant. La seconde considère le tapis de chaînes comme un milieu poreux dans lequel le solvant peut s'écouler et dont la réponse élastique (liée à la compressibilité osmotique) dépend de la distance sphère-plan.

2.1. Les technologies des appareils à forces de surface

L'étude des forces à courte portée (type van der Waals *etc.*) entre deux surfaces que l'on rapproche jusqu'à des distances nanométriques a fait l'objet du développement de différentes techniques expérimentales au cours du XX^{ème} siècle, telles que la microscopie à force atomique⁷²⁻⁷³ ou les appareils à forces de surface⁷⁴. Bien qu'ils ne permettent pas de réaliser des images, les appareils à forces de surface conduisent à des mesures quantitatives et précises des propriétés de films liquides confinés (utilisés dans de nombreuses applications comme la lubrification, l'adhésion *etc.*)⁷⁵⁻⁷⁶, et ont permis plus récemment de mesurer les forces hydrodynamiques induites par le mouvement

du liquide sur une surface échantillon⁷⁷. Nous allons voir comment, grâce à ces évolutions successives, il est devenu possible d'utiliser un liquide confiné comme une sonde douce de surfaces solides.

2.1.1 Mesure statiques avec un SFA

Les premiers appareils à forces de surface (SFA) ont été développés par Tabor et Winterton en 1969⁷⁸ puis Israelachvili quelques années plus tard⁷⁹⁻⁸⁰. Ils ont été initialement conçus pour mesurer les forces d'interaction entre deux surfaces, dans l'air et dans le vide, pour des distances de séparation minimales de l'ordre du nanomètre et avec une résolution en distance de 0,1 nm. Très rapidement, leur utilisation en milieu liquide s'est développée.

Ce type de SFA utilise en général deux lames de mica clivées, de deux à quatre micromètres d'épaisseur, lisses à l'échelle moléculaire et sur lesquelles on évapore une couche mince d'argent d'environ 500 Å. Ces lames sont ensuite collées sur des cylindres de silice. Ces cylindres sont positionnés tels que leurs axes soient perpendiculaires (Figure 2.1). L'interface entre les deux surfaces argentées forme un interféromètre à ondes multiples qui permet de mesurer la distance de séparation entre les surfaces. C'est la méthode des franges d'égale ordre chromatique (FECO) : un faisceau de lumière blanche traverse la zone de contact entre les deux surfaces et est partiellement réfléchi sur chaque surface. Le faisceau émergent est alors focalisé sur la fente d'entrée d'un spectromètre. Les mesures de la position et de la forme des franges colorées permettent de déterminer la forme des surfaces, la distance les séparant et l'indice de réfraction du milieu entre les deux.

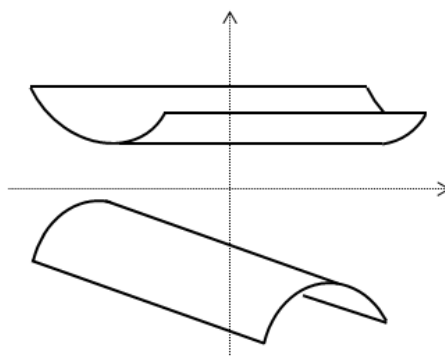


Figure 2.1: Géométrie cylindres croisés. Chaque cylindre est recouvert d'une lame de mica.

L'un des cylindres est fixé à l'extrémité d'un système élastique (ressort + bilame assurant un guidage en translation et qui se déforme sous l'effet d'une force appliquée), tandis que l'autre est fixé à l'extrémité d'un cristal piézoélectrique. Ce dernier permet de modifier la distance entre les deux surfaces. La force est mesurée à partir de l'écart entre le déplacement imposé et le déplacement mesuré entre les deux surfaces. En effet, cet écart est dû à une déflexion du bilame et donc à la force d'interaction entre les surfaces. L'avantage de cette technique réside dans le fait que l'on a accès indépendamment à la distance absolue entre les deux surfaces et à la mesure de la force.

Horn et *al.*⁸¹ ont fait évoluer ce type de machines afin d'étudier des surfaces de natures différentes telles que la silice ou des substrats de saphir. En parallèle, de nombreuses études ont été réalisées en faisant varier la nature de la couche déposée sur les surfaces de mica.

2.1.2 Mesures dynamiques avec un SFA

Les études utilisant le SFA ont amené les chercheurs (Israelachvili⁸²⁻⁸³, Granick⁸⁴, Klein⁸⁵) à modifier ce dispositif expérimental (ajout d'un bimorphe piézoélectrique) afin de pouvoir solliciter de façon dynamique des films liquides confinés (épaisseur ~ 10 nm) entre les deux surfaces. Ces études des propriétés hydrodynamiques d'un liquide confiné ont conduit à de nouveaux développements techniques. Chan et Horn⁸⁶ par exemple, ont mesuré ces forces dynamiques en rapprochant les surfaces à vitesse constante. Granick⁸⁷ a modifié son SFA en cisaillement, de manière à pouvoir imposer un déplacement sinusoïdal de faible amplitude à l'une des surfaces, afin de distinguer les réponses en phase (partie élastique) et en quadrature de phase (partie visqueuse) avec le déplacement.

Afin de s'affranchir des mesures sur mica, silice ou quartz et travailler en particulier sur des surfaces métalliques dont l'intérêt est évident pour la lubrification industrielle, un appareil à forces de surfaces différent a été développé à l'École Centrale de Lyon, par Tonck et *al.*⁶⁰. Nous décrivons brièvement cet appareil à forces de surface car il a été la source d'inspiration de celui fabriqué au LPMCN et que nous avons utilisé.

La particularité du SFA de l'École Centrale de Lyon est d'utiliser deux capteurs capacitifs pour mesurer indépendamment, le déplacement relatif entre les surfaces (une sphère et un plan) et, la déflexion d'un bilame auquel est fixée la surface plane et qui sert de capteur de force (Figure 2.2). Ces capteurs capacitifs présentent l'avantage de s'affranchir de tous les problèmes de calibration et d'hystérésis des actionneurs de déplacement piézoélectriques. Ils permettent de plus, en superposant une petite oscillation au déplacement quasi-statique imposé à la sphère, un accès à la réponse dynamique du système. Il est à noter que dans ce type d'appareil, la distance entre les surfaces n'est plus connue de manière absolue. Seul le déplacement *relatif* d'une surface par rapport à l'autre est accessible. Nous reviendrons très largement sur ce point crucial par la suite.

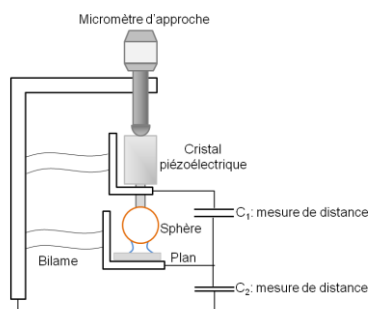


Figure 2.2 : Schéma de principe de l'appareil à forces de surfaces développé à l'École Centrale de Lyon ⁶⁰. Deux capteurs capacitifs permettent de déterminer respectivement la distance relative de séparation sphère-plan et la déflexion du bilame auquel est fixé le plan (donc la force).

2.2. Forces quasi-statiques mises en jeu dans un appareil à forces de surfaces à géométrie sphère - plan

Dans les appareils à forces de surface (ou l'AFM à sonde colloïdale), il s'agit toujours d'approcher deux surfaces courbes l'une de l'autre. Le cas le plus simple est celui d'une sphère que l'on approche d'un plan. C'est la géométrie du SFA de l'Ecole Centrale de Lyon ou du LPMCN que nous avons utilisé. Lorsque le mouvement de la sphère par rapport au plan est suffisamment lent, on parle de **force quasi-statique** F_{dc} , transmise au plan et on peut étudier sa variation en fonction de h_{a0} , **la distance entre l'apex de la sphère et la surface du plan** (Figure 2.3). Le rayon de courbure de la sphère est R . L'utilisation du SFA avec ce type de sollicitation est appelée « mode quasi-statique » par la suite.

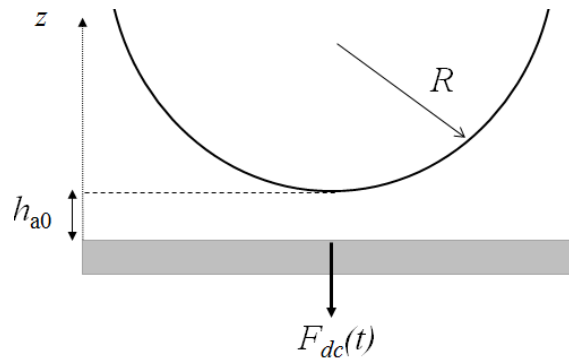


Figure 2.3 : Schéma de principe du mode quasi-statique d'un appareil à forces de surface. La distance séparant l'apex de la sphère de la surface du plan est h_{a0} .

Pour décrire cette force quasi-statique s'exerçant entre la sphère et le plan, il est possible et pratique d'utiliser l'approximation de Derjaguin⁸⁸. Les conditions d'applications de cette approximation sont que le rayon de courbure des surfaces soit très grand devant la portée des interactions et devant les distances entre les deux surfaces courbes.

2.2.1 Approximation de Derjaguin

Soient deux sphères de grands rayons R_1 et R_2 , séparées par une distance h_{a0} très petite devant R_1 et R_2 (Figure 2.4) : dans cette approximation, la force s'exerçant entre les deux surfaces en regard des sphères peut s'obtenir par intégration des forces s'exerçant entre des petites régions de ces surfaces.

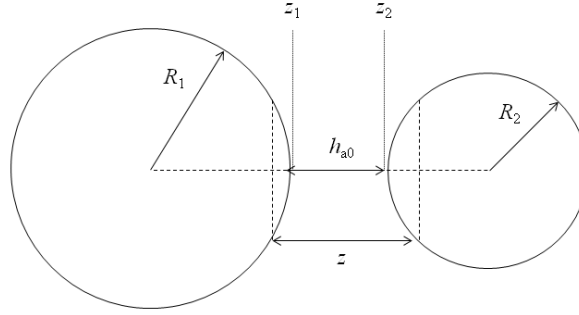


Figure 2.4 : Approximation de Derjaguin : deux sphères de rayons de courbure R_1 et R_2 sont en interaction. La figure exagère la distance entre les sphères, h_{a0} , qui est faible devant les deux rayons de courbure R_1 et R_2 .

La force nette résultante entre les deux sphères est alors :

$$F(h_{a0}) = \int_{z=h_{a0}}^{z=\infty} f(z) 2\pi x dx \quad 2.1$$

Où $f(z) = -dW/dz$ est la force normale par unité de surface entre deux surfaces planes distantes de z . En utilisant l'approximation parabolique : $x^2 = 2R_1z_1 = 2R_2z_2$, la force s'exerçant entre les deux surfaces courbes s'écrit alors :

$$F(h_{a0}) = 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} W(h_{a0}) \quad 2.2$$

Dans le cas particulier de l'interaction sphère – plan, où la sphère a un rayon de courbure R , l'équation 2.3 devient :

$$F(h_{a0}) = 2\pi R W(h_{a0}) \quad 2.3$$

Ainsi, il est possible de relier le profil de force $F(h_{a0})$ entre deux surfaces *courbes* à l'énergie libre d'interaction par unité de surface $W(h_{a0})$ qui existe entre deux surfaces *planes* dans la limite de l'approximation de Derjaguin.

Remarques :

- i) L'approximation de Derjaguin n'étant pas restreinte au cas de l'approche quasi-statique, nous l'utiliserons aussi pour décrire les régimes dynamiques.
- ii) L'approximation de Derjaguin peut s'étendre à la géométrie des cylindres croisés.

2.2.2 Force répulsive entre une brosse de polymère gonflée et une sphère

- **Rappel des résultats attendus**

L'approximation de Derjaguin peut être appliquée au cas d'une brosse de polymères ancrée sur un substrat plan, gonflée par un bon solvant, en interaction avec une sphère rigide située à une

distance h_{a0} de la surface du substrat portant la brosse. Lorsque la brosse n'est pas comprimée par la sphère, elle adopte une épaisseur d'équilibre L_g dans le solvant et la distance entre les points d'ancrage des chaînes sur le substrat est notée d .

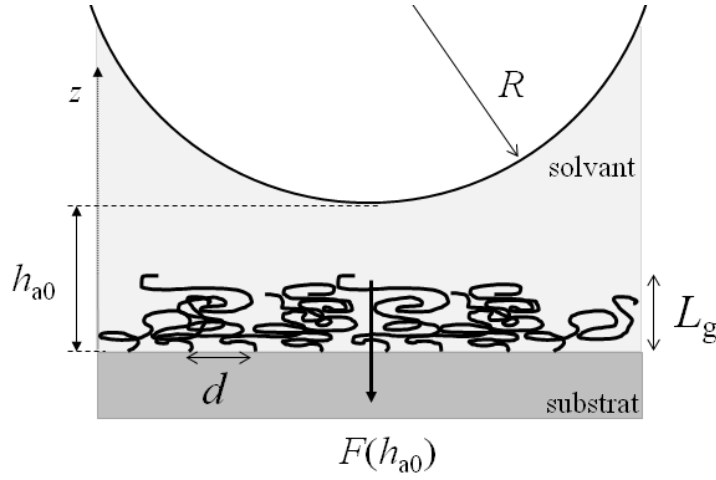


Figure 2.5 : Schéma de l'interaction $F(h_{a0})$ entre une sphère de rayon de courbure R et une brosse de polymère ancrée sur un substrat plan.

En utilisant l'énergie d'interaction donnée au chapitre 1 (équation 1.61) dans le cas où la sphère comprime la brosse ($h_{a0} < L_g$) (modèle de P.G. de Gennes⁸⁹) :

$$W(h_{a0}) = \frac{4K_B T L_g}{35d^3} \left[7 \left(\frac{L_g}{h_{a0}} \right)^{5/4} + 5 \left(\frac{h_{a0}}{L_g} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad 2.4$$

et l'équation 2.3, donnant la force d'interaction entre une sphère et un plan en fonction de cette énergie d'interaction, on peut déduire l'expression de la force répulsive $F(h_{a0})$ due à la compression quasi-statique d'une couche gonflée de polymères ancrés sur un substrat plan rigide, par une sphère de rayon R ,^{64,89-91} :

$$F(h_{a0}) = \frac{8\pi K_B T R L_g}{35d^3} \left[7 \left(\frac{L_g}{h_{a0}} \right)^{5/4} + 5 \left(\frac{h_{a0}}{L_g} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad \text{pour } h_{a0} < L_g \quad 2.5$$

Nous avons utilisé cette expression 2.5 pour modéliser nos résultats quasi-statiques, comme nous le verrons au chapitre 5.

- **Vérifications expérimentales**

Il existe un nombre important d'études réalisées avec un appareil à forces de surface sur l'interaction quasi-statique entre une sphère et une brosse de polymère supportée par un substrat plan. Nous avons fait ici une sélection parmi ces nombreuses études, afin de présenter quelques expériences classiques réalisées par Taunton *et al.*⁹¹⁻⁹² dont les résultats sont à la base de notre étude.

Une première étude expérimentale a été conduite par **Taunton *et al.*** en 1988⁹¹. En utilisant un appareil à forces de surface en géométrie cylindres croisés, introduit au paragraphe 2.1.1 (Figure 2.1), ils ont été les premiers à tester l'approche de de Gennes⁸⁹ que nous venons de présenter. Deux couches de polystyrène, chacune greffée physiquement par une terminaison polaire $[N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-]$ à

une surface de mica collée sur chacun des cylindres de l'appareil, sont poussées au contact et comprimées. La masse molaire du polymère est $M_n = 141$ kg/mol ($I_p = 1,02$). Les auteurs ont comparé leurs résultats en force dans la zone où les deux brosses s'interpénètrent ($h_{a0} \leq 2L_g$), à la prédiction de l'équation 2.5 et ont obtenu un bon accord, comme le montre la Figure 2.6, qui reporte en échelle semi-logarithmique la force quasi-statique normalisée par le rayon de courbure des cylindres, en fonction de la distance absolue h_{a0} entre les surfaces de mica. La courbe théorique, en trait continu, est le meilleur ajustement de l'équation 2.5 sur les points expérimentaux, symboles pleins (compression) et ouverts (décompression).

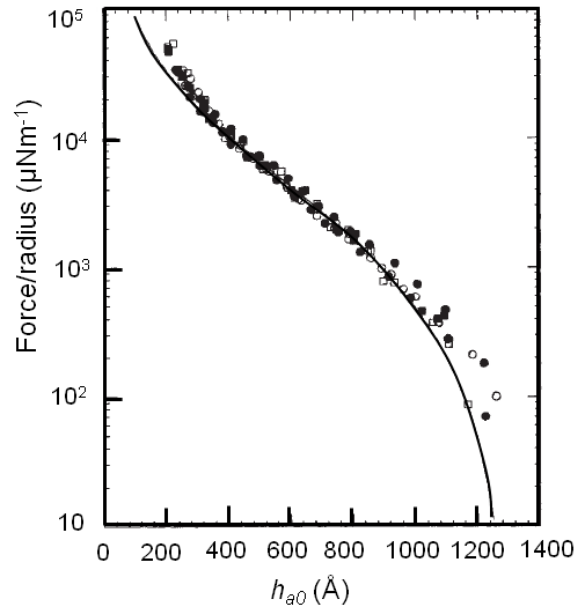


Figure 2.6 : Représentation en échelle semi-logarithmique de la force quasi-statique normalisée par le rayon de courbure des cylindres, mesurée par Taunton *et al*⁹¹ pour deux brosses de polystyrène greffées sur des surfaces de mica, en fonction de la distance de séparation entre ces deux surfaces solides h_{a0} . Les symboles pleins représentent la force à la compression et les symboles ouverts, la force à la décompression, pour différents cycles d'approche–retrait des surfaces. La ligne en trait continu représente le meilleur ajustement de l'équation 2.5⁸⁹.

Cette modélisation contient trois paramètres ajustables : un préfacteur inconnu, l'épaisseur gonflée à l'équilibre L_g et la distance entre points de greffage des chaînes d . En fait, l'épaisseur gonflée à l'équilibre dépend de d , il n'y a donc que deux paramètres d'ajustement indépendants. Une estimation de L_g est déduite expérimentalement à partir de la courbe en force (Figure 2.6), à la position où celle-ci devient répulsive pour une distance entre les deux surfaces de mica de l'ordre de 125 ± 7 nm, soit $L_g = 65 \pm 5$ nm. Cette valeur est en bon accord avec la prédiction du modèle de Alexander – de Gennes (équation 1.47, chap.1) qui donne : $L_g = 74 \pm 5$ nm, en utilisant la distance entre points d'ancrage déterminée expérimentalement par mesure de la densité de greffage, estimée par des mesures de l'indice de réfraction de la couche.

La loi de force de l'équation 2.5 a depuis été utilisée systématiquement^{64,92-93} pour rendre compte de la force répulsive s'exerçant entre deux couches de polymère ancrées sur des substrats rigides de mica et comprimées l'une contre l'autre en géométrie cylindres croisés. Elle permet

d'estimer la valeur de l'épaisseur gonflée des couches qui peut également être obtenue indépendamment par des mesures de réflectivité neutrons, et de déterminer la distance entre points d'ancrage des chaînes sur le substrat. Cependant, on peut remarquer que cette modélisation présente des écarts à l'expérience dans deux cas : quand les deux couches sont très comprimées et quand elles commencent juste à interagir (Figure 2.6). Lorsque les couches sont très comprimées, les monomères sont beaucoup plus concentrés entre les surfaces, ce qui fait que l'on sort du régime d'une solution semi-diluée et donc, du domaine de validité de l'expression 2.5. À plus grandes distances de séparation, on se heurte à la sensibilité de l'appareil utilisé et la polydispersité intrinsèque des chaînes greffées doit aussi affecter la loi de force, en élargissant le bord du profil de concentration.

Taunton et al.⁹² ont repris leur première étude⁹¹ présentée ci-dessus, pour l'étendre à une série de mesures de la force quasi-statique en fonction de la masse molaire des chaînes greffées ($M_w = 26$ à 660 kg/mol). Ils ont ainsi mis en évidence une dépendance de l'épaisseur gonflée des chaînes de polystyrène (en bon solvant : toluène), avec M_w en loi de puissance : $L_g \sim M_w^{3/5}$ qui diffère de la relation 1.52 (chap. 1) prédite par de Gennes dans le cas de brosses gonflées, où L_g est linéaire en M_w . Les auteurs supposent que cette loi en puissance 3/5 vient du fait que la densité de greffage des chaînes n'est pas fixée par le processus d'adsorption mais doit dépendre de la taille des chaînes, N (il y a compétition entre la force d'ancrage liée à l'interaction entre l'extrémité fonctionnelle qui vient s'adsorber sur la surface de mica et la force élastique d'étirement de ces chaînes qui dépend de la masse molaire). Ils ont également étudié le cas où l'une des surfaces de mica seulement supporte une couche de polymère tandis que l'autre est laissée nue. Ils mesurent une force répulsive ayant la même allure en fonction de la distance que dans le cas des deux brosses comprimées (Figure 2.6). Lors de la séparation, il n'apparaît pas de force attractive, montrant ainsi le caractère non adhésif du mica vis-à-vis des chaînes de polystyrène non fonctionnalisées. Ce résultat n'est cependant pas général et comme nous allons le voir maintenant, d'autres couples polymère/surface montrent une composante de force attractive à la rétraction des surfaces.

2.2.3 Interactions attractives de chaînes de polymères

L'apparition d'interactions attractives entre deux couches de polymères supportées ou entre une couche supportée et une surface nue a été observée et étudiée dans deux cas :

- Lors de la compression : nous pouvons donner deux exemples classiques parmi bien d'autres : avec un appareil à forces de surface de type cylindres croisés (Figure 2.1), **Klein et al.**⁹⁴⁻⁹⁵ ont mesuré en fonction du temps d'incubation, les forces d'interaction entre deux surfaces de mica plongées dans une solution de poly(éthylène oxide) (PEO), ($M = 1,2 \cdot 10^6$ g/mol), en solution aqueuse (KNO_3 à $0,1$ mol/L, bon solvant). Ils ont observé *qualitativement*, qu'aux faibles densités d'adsorption du PEO sur les surfaces, (3h d'incubation), une force attractive à longue distance ($h_{a0} > 100$ nm) est mesurée jusqu'à ce que l'adsorption arrive à saturation (6h d'incubation). À saturation, cette attraction disparaît et est remplacée par une force purement répulsive comme celle décrite par Taunton et al.⁹¹ que nous venons de présenter plus haut. Ils n'ont cependant pas déterminé *quantitativement* la quantité de polymère adsorbée au cours du temps.

Avec un AFM, **Goodman *et al.***⁹⁶ ont également observé cette force attractive sur d'autres types de couches (brosses de (N, N-diméthylacrylamide)) greffées sur des surfaces de billes de latex physisorbées sur un substrat de verre, le tout immergé en bon solvant (solution de NaCl à 0,1 mmol/L). Ils ont étudié l'influence de la densité de greffage sur l'apparition de cette adhésion, Figure 2.7. Comme dans le cas précédent, c'est pour les faibles densités de greffage que les forces attractives sont observées ($0,012 \text{ nm}^{-2} \lesssim \sigma \lesssim 0,038 \text{ nm}^{-2}$) avant d'être remplacée par des forces purement répulsives à fortes densités de greffage ($\sigma > 0,038 \text{ nm}^{-2}$).

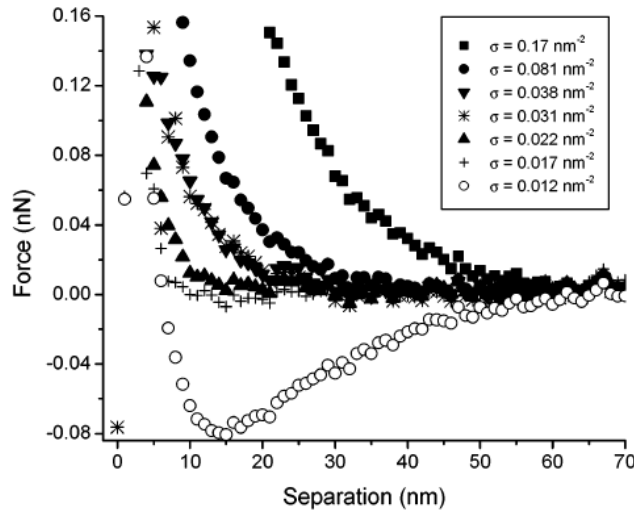


Figure 2.7 : Effet de la densité de greffage σ sur la compression de brosses de PDMA greffées sur des billes de latex, en solution dans du NaCl, d'après ⁹⁶.

Les auteurs considèrent que cette force attractive rend compte de l'adsorption de certaines chaînes sur la pointe AFM, formant ainsi un pontage. Ils invoquent deux effets : le premier est lié à l'effet de la courbure des particules de latex sur la fraction volumique en chaînes loin de la surface de la particule. En étendant les modèles des profils de concentration des brosses gonflées ancrées sur une surface plane (cf. 1.7.2 chap. 1), au cas d'une surface d'ancrage sphérique, Wijmans, *et al.*⁹⁷ ont prédit que la concentration dans la couche greffée sur une telle surface courbée décroissait en s'écartant de la surface et donc était plus faible à l'épaisseur d'équilibre que dans le cas de la couche sur surface plane. Cela diminuerait les effets de volume exclu, et favoriserait l'adsorption des chaînes. Une autre possibilité est liée à la polydispersité des chaînes greffées : certaines chaînes plus longues que la moyenne s'étendraient au-delà de l'épaisseur d'équilibre de la couche, dans une région où la fraction en polymère est faible. Ces chaînes s'adsorbent alors sur la pointe AFM, et seraient responsables de la force attractive mesurée.

- Lors de la décompression : pour d'autres systèmes, des forces attractives ont été observées uniquement à la rétraction des surfaces et ont été attribuées à la formation d'un pontage par adsorption de certaines chaînes sur la surface en regard (Figure 2.8), lorsque celle-ci n'est pas saturée. Nous présentons ainsi une sélection de résultats classiques sur des couples polymère/surface faisant apparaître ce type de forces attractives à la rétraction des surfaces.

Deux types de mesures sont présentées : sur des brosses gonflées en bon solvant et sur des chaînes adsorbées.



Figure 2.8 : Représentation schématique du pontage d'une chaîne ancrée sur l'une des deux surfaces et adsorbée sur l'autre par quelques monomères.

- **Cas de couches greffées de polymère, gonflées en bon solvant**

Goodman *et al.*⁹⁶ dont nous avons brièvement rappelé les observations sur la phase de compression, ont également étudié qualitativement par AFM des couches de poly(N-isopropylarylamide) (PNIPAM, $M_n = 48$ kg/mol), greffées sur la surface de billes de latex physisorbées sur un substrat de verre, le tout immergé en bon solvant (solution de NaCl à 10mmol/L). La surface en regard est une pointe en forme de V, en nitrure de silicium. En faisant des courbes de compression – décompression, ils ont observé d'abord, l'existence d'un petit pic adhésif à la compression lorsque la pointe entre en contact avec les chaînes, puis d'un pic attractif trois fois plus grand en force, lors de la décompression, Figure 2.9. Ces forces attractives à la décompression sont interprétées comme dues à la formation d'un pontage par adsorption des monomères sur la surface de la pointe AFM. Ce pontage est détruit au bout d'une distance de séparation suffisante pour que la force d'étirement de la chaîne pontée induise la désorption des monomères. Cette distance est plus de deux fois supérieure à l'épaisseur à l'équilibre des chaînes gonflées ($L_g \sim 100$ nm), comme on peut le voir sur la Figure 2.9, où la courbe de décompression ne rejoint celle de compression qu'autour de 300 nm.

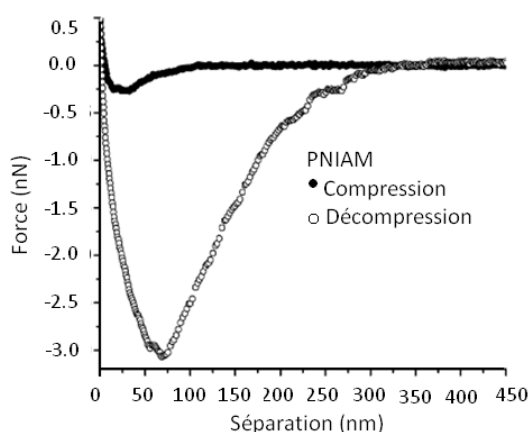


Figure 2.9 : Goodman *et al.*⁹⁶. Compression (symboles pleins) et décompression (symboles ouverts) de brosses de PNIPAM ($M_n = 48$ kg/mol, $\sigma = 0.037$ ch.nm²). Le liquide environnant est une solution à 10 mM de NaCl à pH 7. La séparation est mesurée entre l'apex de la pointe AFM et une origine prise au point où la couche est totalement comprimée et se comporte comme une surface dure.

Cependant, aucune étude *quantitative* sur la façon dont cette force attractive dépend des paramètres moléculaires de la couche et des caractéristiques de l'expérience en termes de vitesse et de profondeur d'indentation n'a été faite. Plusieurs questions restent donc ouvertes : cette désorption dépend-elle des cycles de compression – décompression ? Est-ce que le nombre de ces cycles change la distance critique de désorption ? Est-ce que la force de compression maximale imposée joue sur cette distance ? Nous montrerons au chapitre 5 que nos expériences apportent quelques réponses à ces questions.

- **Cas de couches adsorbées en bon solvant**

De nombreuses observations ont rapporté l'existence de forces attractives à la décompression entre une sphère et une couche adsorbée immergée en bon solvant. Nous en donnons un exemple à titre de comparaison, mais nous n'avons pas étudié expérimentalement le cas des couches adsorbées.

Braithwaite *et al.*⁹⁸ ont observé ce phénomène d'adhésion à la décompression entre une couche d'oxyde de polyéthylène (PEO), de masse molaire 56 kg/mol, adsorbée sur un substrat de verre, et la surface d'une sphère en verre nue initialement, Figure 2.10. Ils ont réalisé ces mesures avec un AFM à sonde colloïdale dont la pointe est remplacée par une bille de verre de 120 μm de diamètre, attachée au levier en silicium. À la compression (symboles ouverts), la force d'interaction est purement répulsive entre la couche et la sphère, (la fréquence d'approche est de 0,02 Hz et la vitesse d'approche-retrait est de 25 nm/s). Une force attractive est observée au retrait (symboles pleins).

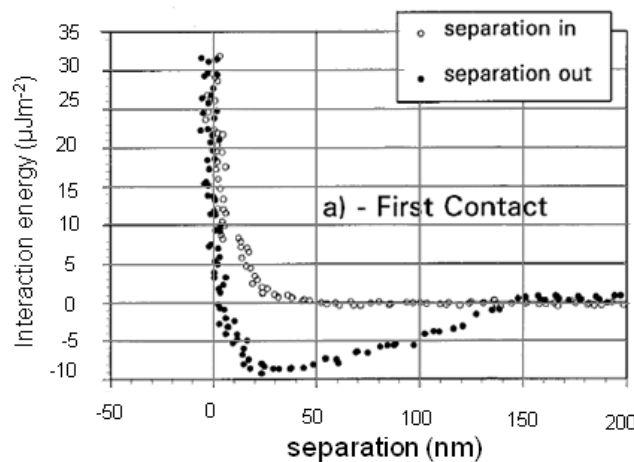


Figure 2.10 : Energie d'interaction entre une couche de PEO adsorbée sur un substrat de verre et soumise à un cycle de compression – décompression par une sphère en verre nue, en bon solvant (solution aqueuse de KNO_3). Un pic d'adhésion est observé à la décompression.

En effectuant une douzaine de cycles approches – retraits, Braithwaite *et al.* ont observé *qualitativement* une dépendance de l'allure de la force mesurée avec l'*histoire* de la couche comprimée. Plus la couche subit de cycles de compression – décompression, plus la force d'interaction change à la décompression : au bout du 12^{ème} contact, le pic d'adhésion diminue de moitié en intensité par rapport au premier contact présenté ici (Figure 2.10).

Conclusions sur les forces d'interaction quasi-statiques entre une sphère et une couche de polymère

Les forces d'interaction répulsives apparaissant lors de la compression quasi-statique d'une ou deux couches de polymères greffées sur des surfaces en regard sont bien décrites par le modèle de de Gennes⁸⁹. Cependant, plusieurs questions restent ouvertes, d'une part sur les lois de force en fort confinement et sur le rôle de la polydispersité des chaînes sur ces lois. Ces expériences questionnent aussi les limites de sensibilité des appareils utilisés, (AFM ou SFA):

- comment déterminer de manière précise l'origine des distances de séparation avec des appareils utilisant des surfaces autres qu'en mica ?
- quelle résolution sur la raideur de la machine doit-on avoir en conséquence ?

L'apparition de forces attractives à la rétraction des surfaces après une phase de compression a été observée qualitativement par plusieurs équipes, comme nous venons d'en évoquer quelques exemples. Là encore, plusieurs questions restent en suspens, et des études quantitatives sur des séries de systèmes aux paramètres moléculaires contrôlés devraient permettre de mieux cerner les mécanismes de pontage.

2.3. Forces dynamiques mises en jeu dans l'appareil à forces de surface à géométrie sphère - plan

Il est possible de solliciter de façon dynamique des couches de polymères supportées, en superposant à la compression et la décompression quasi-statiques une contribution oscillante d'amplitude et de fréquence choisies.

2.3.1 Définition des forces d'interaction dynamiques

Avec l'appareil à forces de surface que nous avons présenté au paragraphe 2.2, il est possible d'imposer à la sphère *deux mouvements superposés*, (Figure 2.11) : un mouvement lent de *translation* qui modifie la distance moyenne h_{a0} entre les surfaces (cas précédent cf. 2.2.2) et un petit déplacement *sinusoïdal* rapide autour de h_{a0} , d'amplitude nanométrique h_{dyn} et de pulsation ω . La distance instantanée $h_{a0}(t)$ entre l'apex de la sphère et l'échantillon s'écrit alors :

$$h_{a0}(t) = h_{a0} + h_{dyn}\cos(\omega t) \quad 2.6$$

Ce qui peut se réécrire si on utilise la notation complexe :

$$h_{a0}(t) = h_{a0} + \text{Re}(h_{dyn}e^{i\omega t}) \quad 2.7$$

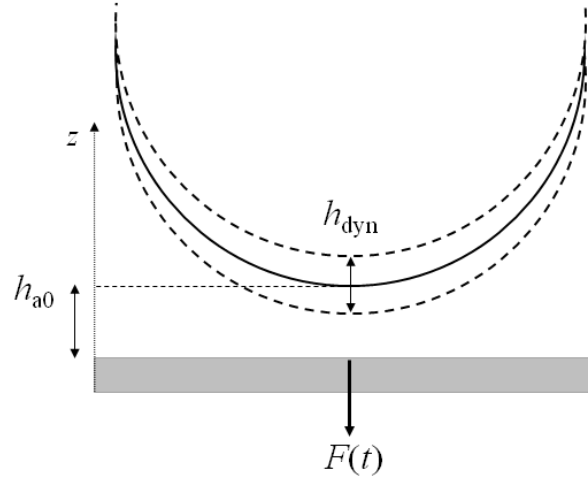


Figure 2.11 : Schéma de principe de la sollicitation dynamique d'un échantillon avec un SFA. La sphère a une petite oscillation superposée à son mouvement de translation, ce qui engendre une force dépendant du temps, s'exerçant sur l'ensemble échantillon - substrat.

Si l'on suppose que l'amplitude des oscillations h_{dyn} est très petite devant toutes les autres distances caractéristiques du système, et en particulier devant la distance moyenne sphère – échantillon h_{a0} , il est possible de faire l'approximation que la réponse en force est linéaire. La force totale $F(t)$ s'écrit alors comme la somme de deux termes, une composante quasi-statique, $F_{\text{dc}}(t)$, due au mouvement de translation de la sphère, introduite au paragraphe 2.2 et une composante dynamique, $\tilde{F}_{\text{dyn}}(t) = \tilde{f}_{\text{dyn}} e^{i\omega t}$ due à son excitation sinusoïdale:

$$F(t) = F_{\text{dc}}(t) + \text{Re}(\tilde{f}_{\text{dyn}} e^{i\omega t}) \quad 2.8$$

Où $\tilde{f}_{\text{dyn}}$ est l'amplitude complexe de la force dynamique $\tilde{F}_{\text{dyn}}(t)$ oscillant à la pulsation ω . La composante de la force dynamique en phase avec le déplacement correspond à une réponse *élastique*, tandis que la composante en phase avec la vitesse de déplacement, et donc en quadrature de phase avec le déplacement, est la réponse *dissipative*.

Plus précisément, il est possible de définir la fonction de réponse dynamique du système $\tilde{G}\tilde{W}(\omega)$, comme:

$$\tilde{G}\tilde{W}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}}} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad 2.9$$

Où $G'(\omega)$ caractérise la réponse en phase avec le déplacement, elle a la dimension d'un module élastique et $G''(\omega)$, caractérise une réponse en quadrature de phase avec le déplacement, correspondant à la dissipation du système. Cette utilisation d'un appareil à forces de surface avec sollicitation dynamique est appelée par la suite le « mode dynamique ».

En mesurant ces deux composantes de la réponse dynamique du système, il est possible de remonter aux propriétés de l'échantillon (couche et substrat). Dans le cas où un liquide est confiné entre la sphère et une surface plane, les écoulements induits par l'oscillation de la sphère contribuent à

la transmission des forces hydrodynamiques, *via* les champs de cisaillement et de pression ainsi engendrés. Nous nous focaliserons sur ce cas particulier, car c'est de cette manière que nous avons sondé nos couches de polymères. Dans cette configuration dynamique, les forces d'interaction entre la sphère et la surface plane sont des forces hydrodynamiques dont la description la plus simple est traitée par Reynolds⁹⁹.

2.3.2 Forces de lubrification : écoulement de Reynolds⁹⁹

Nous présentons ici le résultat classique obtenu par Reynolds concernant les forces hydrodynamiques entre une sphère et une surface plane, solides et lisses, immergées dans un liquide. Le film liquide de viscosité η est confiné entre la sphère de rayon R et la surface plane, distantes de h_{a0} , (Figure 2.12). La sphère se rapproche du plan avec une vitesse $\dot{h}_{a0} = dh_{a0}/dt$. Son mouvement induit un champ de pression radial, $P_H(r, t)$ tendant à faire fuir le liquide de l'espace confiné. La vitesse radiale de l'écoulement est $v_r(h_{a0}, t)$. On se place dans le cadre de l'approximation de lubrification :

- le fluide est newtonien et incompressible
- l'écoulement est laminaire et à faible nombre de Reynolds
- l'épaisseur du film liquide, dans la direction z perpendiculaire au plan, est faible devant les autres dimensions, ($h_{a0} \ll R$)
- la vitesse du fluide est nulle à la surface des solides (pas de glissement à la paroi)
- les surfaces sont indéformables.

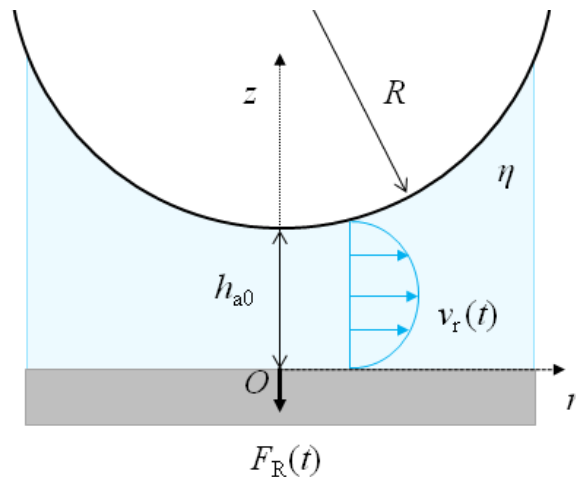


Figure 2.12 : Schéma d'un film liquide confiné entre une sphère de rayon R et une surface plane.

Dans ces conditions, il existe une force répulsive hydrodynamique, appelée force de Reynolds, $F_R(t)$ non nulle, liée à l'écoulement de drainage visqueux du liquide, qui tend à séparer les surfaces⁹⁹. Cette force est une force dynamique dite de *lubrification*. Elle tend à empêcher le contact entre les deux surfaces solides et s'annule en l'absence de tout mouvement du liquide. Son expression littérale s'obtient en résolvant l'équation de Stokes⁹⁹ et s'écrit :

$$F_R(t) = -\frac{6\pi\eta R^2}{h_{a0}} \dot{h}_{a0} \quad 2.10$$

Le facteur $6\pi R^2$ est lié à la forme des surfaces solides. L'écoulement du fluide, couplé au mouvement de la sphère, est totalement caractérisé par ses champs de pression et de cisaillement dont nous donnons ci-dessous les expressions.

- **Champs de pression**

Avec l'hypothèse faite plus haut que l'épaisseur du film selon z est très faible devant les autres dimensions du système, on déduit que la composante radiale de la vitesse de l'écoulement, $v_r(h_{a0}, t)$ est très grande devant la composante verticale v_z : $v_r \gg v_z$ et que les gradients autres que $\partial v_r / \partial z$ sont négligeables. Il vient également que $\partial P_H / \partial z = 0$. L'équation de Navier – Stokes devient :

$$\frac{dP_H}{dr} = \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad 2.11$$

qui traduit l'équilibre du gradient de pression par les forces visqueuses. Le profil de vitesse radiale est parabolique et vérifie donc :

$$v_r(r, z) = 6\bar{v}_r(r) \frac{z}{Z(r)} \left(1 - \frac{z}{Z(r)}\right) \quad 2.12$$

où $z = Z(r)$ est l'équation de la surface de la sphère et $\bar{v}_r(r)$ la vitesse moyenne radiale dans la tranche de fluide comprise entre r et $r + dr$. Cette vitesse moyenne s'estime en écrivant la conservation du volume du fluide :

$$2\pi\bar{v}_r(r)Z(r) = \pi r^2 \dot{h}_{a0} \quad 2.13$$

La pression $P_H(r, t)$ vérifie donc :

$$P_H(r, t) = 6\eta R^2 \dot{h}_{a0} \int_r^\infty \frac{r'}{Z^3(r')} dr' \quad 2.14$$

Avec l'approximation parabolique $Z(r) = h_{a0} + r^2/2R$, cette pression se réécrit sous la forme :

$$P_H(r, t) = P_\infty - \frac{3\eta R}{\left(h_{a0} + \frac{r^2}{2R}\right)^2} \dot{h}_{a0} \quad 2.15$$

Où P_∞ est la pression quand r tend vers l'infini, c'est-à-dire la pression atmosphérique. Sur une taille typique $\sqrt{2Rh_{a0}}$, la sphère, couplée au liquide confiné, est donc capable d'imposer une pression quasi-uniforme qui décroît avec la distance sphère - plan h_{a0} et dont l'intensité diverge en $1/h_{a0}^2$ quand la sphère se rapproche du plan.

Les profils de pression en fonction de la distance r à l'axe Or sont tracés sur la Figure 2.13, pour différentes valeurs de la distance sphère - plan h_{a0} à partir de l'équation 2.15. Pour faire cette modélisation, nous avons pris des paramètres du système correspondant à celui que nous avons étudié expérimentalement, soit une viscosité du liquide de $\eta = 20$ mPa.s correspondant à la viscosité du solvant que nous avons utilisé (de l'huile silicone Rhodorsil 47V20), un rayon de sphère $R = 3$ mm typique des sphères utilisées et une vitesse de la sphère de 20 nm/s, typique aussi de nos expériences.

Les trois profils tracés correspondent à trois distances sphère – plan couvrant le domaine exploré expérimentalement.

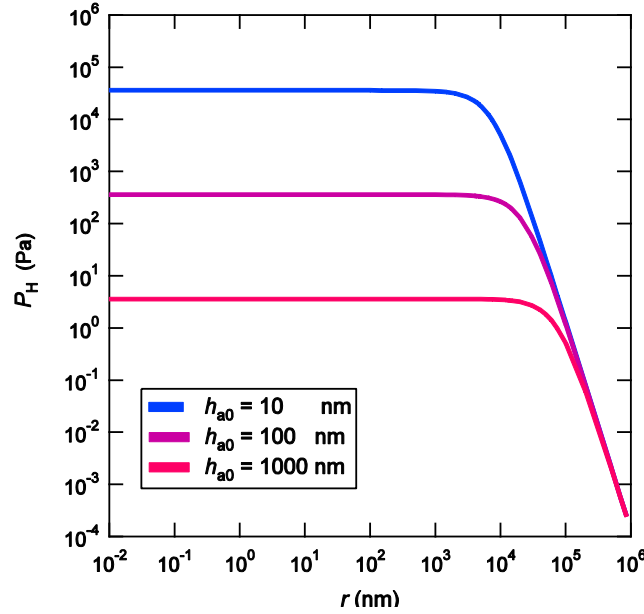


Figure 2.13 : Profil du champ de pression en fonction de la distance r à l'axe Oz (équation 2.15) et pour trois valeurs de h_{a0} différentes, 10 nm, 100 nm et 1000 nm. Le rayon de la sphère $R = 3$ mm, la vitesse de la sphère $\dot{h}_{a0} = 20$ nm/s et la viscosité du liquide est prise égale à celle de l'huile Rhodorsil V20, $\eta = 20$ mPa.s.

On peut remarquer combien le choix de la distance moyenne sphère – plan permet de jouer finement sur la pression de sollicitation dans la zone de contact de dimension typique $\sqrt{2Rh_{a0}}$.

• Taux de cisaillement

Le taux de cisaillement induit dans le fluide s'écrit à partir de l'équation 2.12 comme suit:

$$\frac{\partial v_r(r,z)}{\partial z} = -\frac{3r}{Z(r)^3} (2z - Z(r)) \dot{h}_{a0} \quad 2.16$$

Le taux de cisaillement est donc maximal en $z = 0$, soit à la surface du plan, et en $z = Z(r)$ à l'interface de la sphère. Il vaut alors :

$$\left| \frac{\partial v_r(r,z=0)}{\partial z} \right| = -\frac{3r}{\left(h_{a0} + \frac{r^2}{2R}\right)^2} |\dot{h}_{a0}| \quad 2.17$$

Il est nul sur l'axe Oz et augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à la distance : $r = \sqrt{2Rh_{a0}/3}$, où il vaut :

$$\left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right| = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^{5/2} \frac{R^{1/2}}{h_{a0}^{3/2}} |\dot{h}_{a0}| \quad 2.18$$

Le taux de cisaillement maximal dépend linéairement de la vitesse de déplacement de la sphère mais non linéairement de la distance h_{a0} . Le profil du champ de cisaillement en fonction de la distance à l'axe r (équation 2.17) est représenté sur la Figure 2.14 pour les mêmes paramètres du système typiques de nos expériences que ceux pris pour tracer les profils de pression de la Figure 2.13.

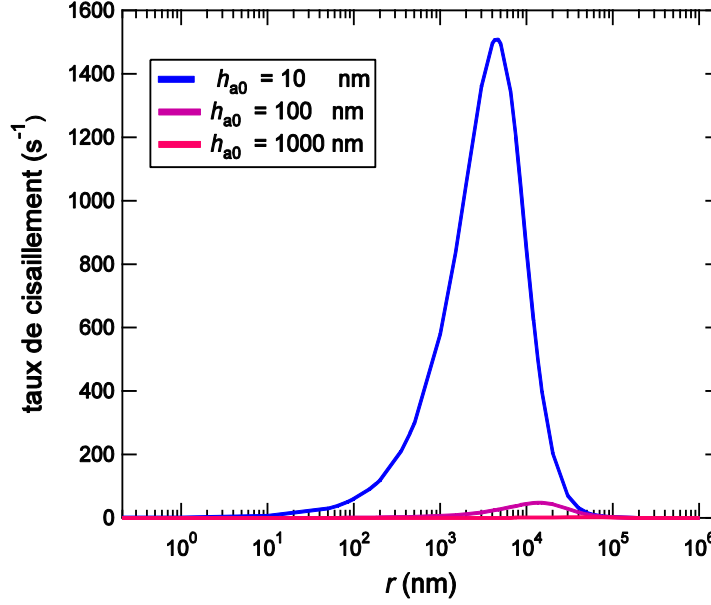


Figure 2.14 : Profil du taux de cisaillement dans le fluide, à la surface plane, en fonction de la distance r à l'axe Oz (équation 2.17) pour trois valeurs de la distance sphère - plan, 10, 100 nm et 1000 nm, et avec les mêmes paramètres pour la sphère et le liquide que pour les profils de pression de la Figure 2.13.

On voit que ce mode SFA dynamique constitue une *sonde fluide* dont on peut régler les caractéristiques : à grande distance de la paroi solide, (typiquement $h_{a0} = 1 \mu\text{m}$ pour une sphère de rayon millimétrique), la pression appliquée est très faible, de l'ordre de 1 Pa pour un liquide peu visqueux comme l'huile silicone V20, (voir Figure 2.13), et bien répartie sur une vaste région de l'ordre de quelques dizaines de micromètres de rayon. La surface du plan est alors sollicitée très en douceur par l'écoulement du liquide qui impose un cisaillement variant typiquement entre 10^{-3} s^{-1} et 10 s^{-1} en fonction de la distance à l'axe Or , ce qui correspond à une contrainte radiale maximale ($\eta \partial v_r / \partial z$) de l'ordre de 10^{-2} Pa toujours pour une huile silicone de 20 mPa.s (Figure 2.14). Lorsque h_{a0} diminue en rapprochant la sphère du plan, la taille de la zone sondée diminue tandis que l'intensité de la sollicitation augmente. À $h_{a0} = 10 \text{ nm}$, la pression a augmenté de 10 kPa et s'exerce sur une zone 10 fois plus petite qu'à grande distance (Figure 2.13), alors que la contrainte appliquée est de 10 Pa, soit 1000 fois plus grande que pour $h_{a0} = 1 \mu\text{m}$.

- **Cas d'une sollicitation sinusoïdale**

Considérons maintenant le cas où la sphère est animée d'un mouvement d'oscillation, dirigé suivant Oz , de pulsation ω , et d'amplitude h_{dyn} . La vitesse imposée à la sphère $v(h_{a0}, t)$ est alors périodique et se met sous la forme :

$$v(h_{a0}, t) = \omega h_{\text{dyn}} \sin(\omega t) \quad 2.19$$

D'après les équations 2.9 et 2.10, la réponse dissipative $G''(\omega)$ liée à l'écoulement de Reynolds s'écrit alors :

$$G''(\omega) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{h_{a0}} \quad 2.20$$

En résumé : une sonde fluide pour solliciter des systèmes très déformables

En modulant la distance h_{a0} , il est donc possible de faire varier de manière fine et sur une très large gamme (de une à 1000 fois typiquement), la sollicitation appliquée *via* le liquide confiné : celui-ci joue le rôle d'une *sonde fluide*. Cette sonde est potentiellement intéressante pour étudier des systèmes très déformables et fragiles comme des couches de polymères ou des films élastiques, car elle peut solliciter les surfaces *en douceur* (sans contact direct adhésif et sans modification physico-chimique de ce contact) et *avec une force très modulable* comme nous venons de le voir, grâce à un contrôle fin du mouvement de la sphère. L'utilisation d'une telle sonde fluide a été testée récemment expérimentalement sur différents systèmes modèles que nous présentons maintenant^{77,100}.

2.3.3 Application de la sonde fluide à des surfaces déformables

Cette idée d'utiliser une sonde fluide pour caractériser les propriétés mécaniques de surfaces déformables a été testée en premier sur des films élastiques impénétrables au liquide, ancrés sur un support plan et de deux sortes^{77,100} : compressible et incompressible. Ces deux types de systèmes sont les cas limites de nos systèmes expérimentaux : leur étude avec la sonde fluide est à l'origine de notre projet, il est donc intéressant de les présenter de façon plus détaillée ici.

- **Etude d'un film élastique compressible : le matelas de bulles¹⁰⁰**

Steinberger et al.¹⁰⁰ ont étudié au moyen d'une sonde fluide, dans un appareil à forces de surfaces utilisé en mode dynamique, les propriétés mécaniques d'un film élastique compressible constitué d'un matelas de bulles d'air. Une surface en silicium microstructurée présentant des trous cylindriques de taille contrôlée (hauteur 3,5 μm , rayon 0,65 μm) est silanisée afin d'être rendue hydrophobe. La sonde fluide est constituée d'un film liquide, mélange d'eau et de glycérol ($\eta = 39$ mPa.s), sollicité par une sphère en verre millimétrique oscillant à 19 Hz. La surface étant hydrophobe, le mélange aqueux, en contact avec elle, se trouve dans un état de mouillage de type Cassie – Baxter, c'est-à-dire qu'il ne pénètre pas à l'intérieur des trous, emprisonnant des bulles d'air micrométriques à l'intérieur des trous de la surface structurée, comme présenté schématiquement sur la Figure 2.15. Des résultats typiques des réponses dynamiques, G' et G'' , obtenus avec ce système lors d'une compression, sont présentés sur la Figure 2.15 (Steinberger et al.¹⁰¹).

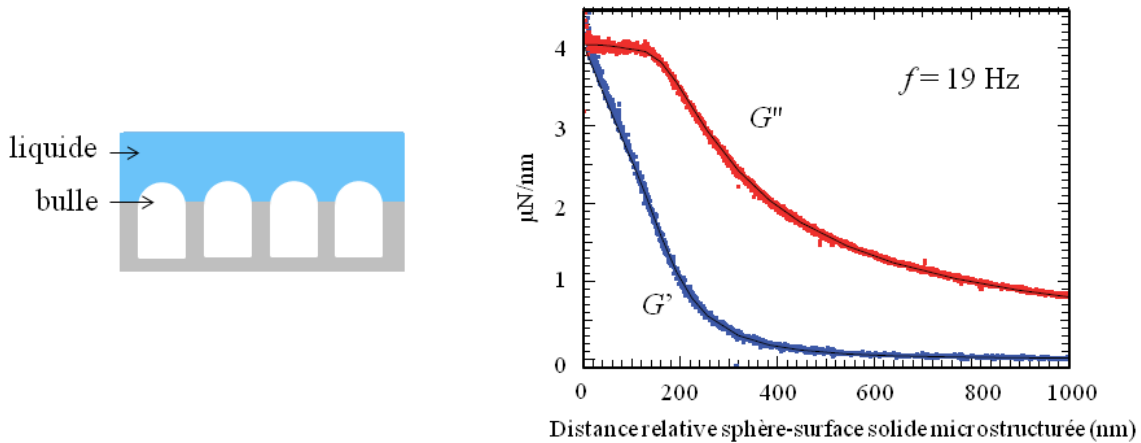


Figure 2.15 : À gauche, schéma du matelas de bulles formé par la surface microstructurée et le liquide. À droite, mesures des réponses dynamiques G' et G'' pour ce système (Steinberger *et al.*¹⁰¹), en fonction de la distance de séparation relative moyenne entre la sphère et la surface solide structurée. La sphère oscille à la fréquence de 19 Hz. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,05 \pm 0,05 \text{ mm}$, $\eta = 39 \text{ mPa.s}$.

À 400 nm du contact entre le matelas de bulles et la sphère, une réponse élastique G' apparaît, qui traduit la présence et la déformation des bulles sous la pression exercée par l'écoulement du fluide et qui augmente lorsque la sphère se rapproche jusqu'au contact (i.e. plus la pression de la sonde fluide devient importante). La réponse visqueuse, G'' , sature à petites distances de séparation relatives à partir de 150 nm, ce que les auteurs ont interprété en termes de glissement du fluide sur la surface des bulles, avec une longueur de glissement, b , de l'ordre de 20 nm. Nous ne discutons pas ce point ici car l'étude des phénomènes de glissement à la paroi avec une sonde fluide n'ont pas été l'objet de notre projet, mais on trouvera une étude détaillée sur le glissement obtenu avec le tapis de bulles dans la thèse de Steinberger¹⁰¹.

- **Etude d'un film élastique incompressible : les films élastomères¹⁰²**

Une deuxième étude de films élastiques impénétrables au moyen d'une sonde fluide en SFA dynamique a été faite par Leroy *et al.*¹⁰² sur des films minces de PDMS réticulés, ancrés sur un substrat plan de pyrex. La différence avec le cas précédent est que les films d'élastomères de PDMS sont incompressibles. S. Leroy a spin-coaté des films de Sylgard 184 (mélange de copolymères dérivés du PDMS) sur des plans de pyrex, afin d'obtenir des films homogènes, d'épaisseurs allant de $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ à $620 \pm 60 \text{ nm}$. Leroy *et al.*^{77,102} ont caractérisé la réponse mécanique de ces films, en les sondant avec une sonde liquide (mélange eau + glycérol, $\eta = 42 \text{ mPa.s}$) dans un SFA en mode dynamique. Un exemple typique des résultats obtenus est donné à la Figure 2.16 pour un film de $4,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur en fonction de la distance relative moyenne séparant la sphère du film élastomère.

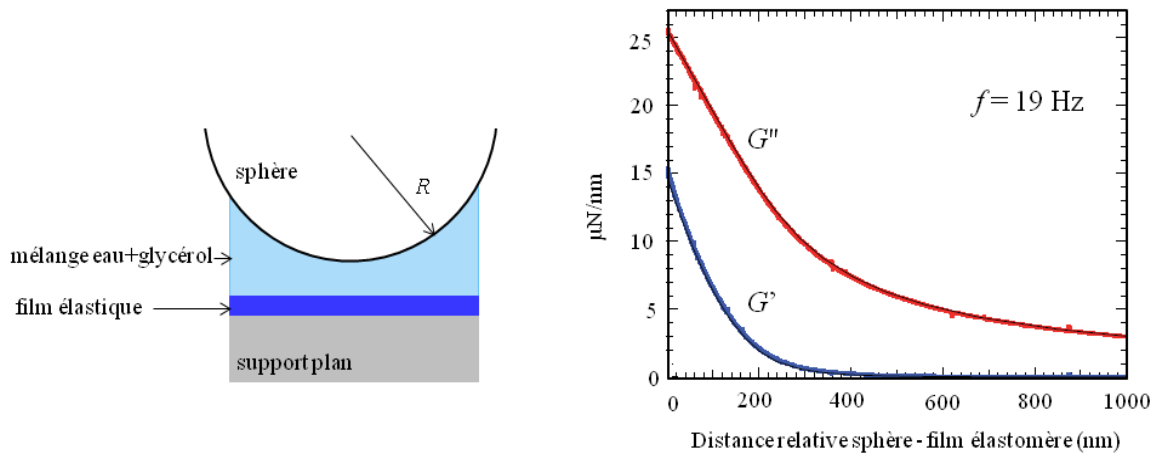


Figure 2.16 : À gauche, schéma du système étudié par Leroy *et al.*. À droite, réponses élastique G' et visqueuse G'' , obtenues par Leroy *et al.*¹⁰² pour un film de Sylgard 184 de $4,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 2,9 \pm 0,1 \text{ mm}$, $f = 19 \text{ Hz}$ et $\eta = 42 \pm 2 \text{ mPa.s}$.

Comme pour le matelas de bulles de Steinberger *et al.*¹⁰⁰, Leroy *et al.*¹⁰² obtiennent une réponse élastique, G' , à partir d'une certaine distance d'approche de la sphère de l'ordre de 400 nm , (c'est-à-dire encore loin du contact avec le film) (Figure 2.16), et qui augmente avec la pression exercée par la sonde fluide (lorsque la sphère s'approche).

Leroy *et al.*¹⁰² ont observé que la distance de séparation à partir de laquelle se fait sentir cette réponse élastique dépendait de l'épaisseur du film sondé. Ils ont mis en place un modèle hydrodynamique⁷⁷ pour analyser ces mesures et en déduire une valeur du module élastique des films, $E_f \sim 1 \text{ à } 3 \text{ MPa}$ afin de voir s'il dépendait de l'épaisseur du film, comme semblait le montrer les expériences. D'après les résultats de ces analyses, il semblerait que le module élastique augmente lorsque l'épaisseur du film diminue. Notre étude s'est inscrite dans la continuité de ces résultats. En particulier, nous avons cherché à étudier directement et indépendamment la réponse mécanique de films de PDMS réticulé en fonction de leur épaisseur, au moyen d'un contact adhésif JKR, comme nous le décrirons dans la partie II de ce manuscrit.

2.3.4 Sollicitation dynamique d'une couche élastique: modèle de Leroy *et al.*⁷⁷

Nous présentons ici les principales étapes (qui ont conduit aux expériences précédentes), permettant de modéliser la réponse mécanique de films élastiques compressibles et incompressibles, à une sonde fluide et nous en dégageons les principaux résultats. Cette modélisation a constitué une part importante du travail de thèse de S. Leroy⁷⁷. Elle est fondée sur la modélisation de Li et Chou¹⁰³ sur la nano-indentation d'un film élastique supporté par un substrat que nous ne détaillerons pas ici. Nous décrivons les grandes lignes du modèle de Leroy *et al.* dont nous nous sommes servi dans notre étude. La description détaillée est donnée en⁷⁷.

• **Analyse générale du modèle de Leroy *et al.*** ^{77,103}

Hypothèses du modèle de Leroy *et al.*

Leroy *et al.* considèrent le cas d'un film élastique d'épaisseur L_f , de module élastique E_f , fixé sur un plan rigide et qui est sondé *dynamiquement en compression* par la veine fluide d'un appareil à forces de surfaces en géométrie sphère – plan telle que décrite au paragraphe 2.3.1 et 2.3.2 et représentée de façon plus détaillée à la Figure 2.17. La sphère est supposée infiniment rigide ($E_{\text{sphère}} = \infty$). Le fluide ne pénètre pas la couche élastomère. Comme nous l'avons vu plus haut (2.3.1), la sphère a un mouvement de translation lent selon Oz , superposé à un mouvement sinusoïdal $h_{\text{dyn}}\cos(\omega t)$ de fréquence ω (équation 2.7), dont l'amplitude h_{dyn} est supposée nanométrique et très petite devant la distance de séparation sphère – film élastique.

Définitions des différentes distances mises en jeu (Figure 2.17)

Attention : comme le film considéré est élastique, lorsque la sonde fluide exercera sur lui une sollicitation suffisante, il pourra se déformer. Nous prendrons les notations suivantes pour les différentes distances rencontrées dans ce modèle:

- h_{a0} , la distance de l'apex de la sphère à la surface solide du substrat plan sous-jacent.
- $h_0(t)$, la distance de l'apex de la sphère au sommet du film élastique non déformé.
- $h(r,t)$, la distance d'un point de la sphère à la surface du film élastique déformé d'une quantité $u(r,t)$, à la distance r de l'axe Oz (cf. Figure 2.17) et telle que : $h_{\text{dyn}} \ll h(r,t)$.

Sous ces hypothèses, la distance entre l'apex de la sphère et le sommet du film élastique non déformé $h_0(t)$, s'écrit, par analogie avec le cas sans film vu au paragraphe 2.3.1 (équation 2.6) :

$$h_0(t) = h_0 + h_{\text{dyn}}\cos(\omega t) \quad 2.21$$

Où h_0 est la distance moyenne sphère – film élastique. $h_0(t)$ est supposée très petite devant le rayon de courbure de la sphère R .

En tenant compte du déplacement $u(r,t)$ de la surface déformable, à une distance r de l'axe z et en supposant que ce déplacement est très petit devant la distance sphère – film élastique : $u(r,t) \ll h(r,t)$, il est possible d'exprimer l'épaisseur de la veine fluide selon l'approximation parabolique suivante :

$$h(r,t) = h_0 + h_{\text{dyn}}\cos(\omega t) + \frac{r^2}{2R} + u(r,t) \quad 2.22$$

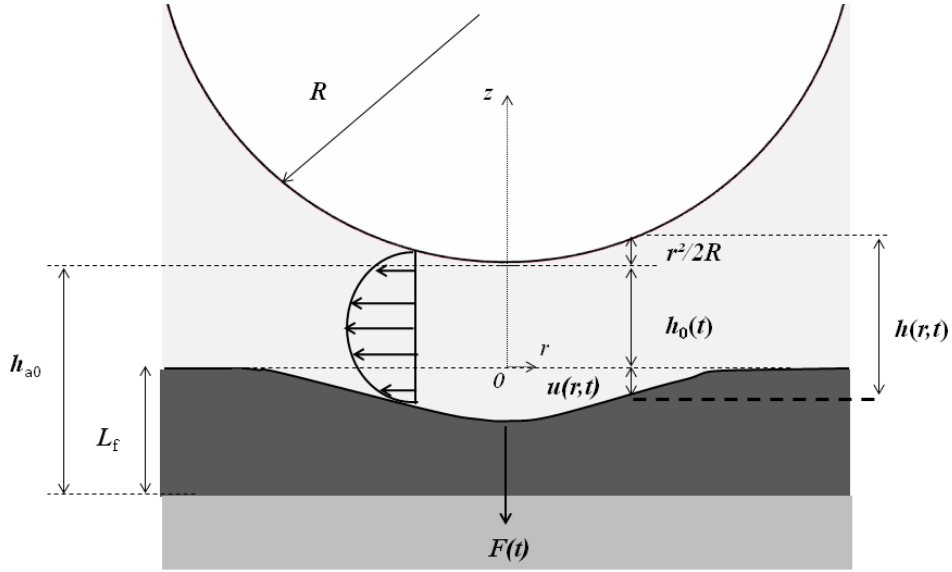


Figure 2.17 : Principe de la modélisation : un film élastique d'épaisseur L_f , fixé à un substrat solide est comprimé par l'écoulement d'une veine fluide confinée entre la surface du film élastique et d'une sphère de rayon R , distantes de $h_0(t)$ en $r = 0$.

Comme nous l'avons présenté au paragraphe 2.3.1, le mouvement de la sphère engendre un écoulement dans la veine fluide à l'origine de forces, $F(t)$, s'exerçant sur le film élastique et définies par l'équation 2.8. Ces forces ont une composante dynamique $\tilde{F}_{\text{dyn}}$ (équation 2.8) qui permet de définir la réponse complexe en force du système sous la forme (équation 2.9): $\tilde{G}\tilde{W}(\omega) = \tilde{f}_{\text{dyn}}/h_{\text{dyn}}$.

Résultats de la modélisation de Leroy *et al.*:

Sous les hypothèses que nous venons de préciser, Leroy *et al.*⁷⁷ ont étendu le modèle de Li et Chou¹⁰³, au cas d'une sonde liquide. Pour ce faire, ils ont introduit les fonctions de déplacement $u(r,t)$ et de pression $P_H(r,t)$ (équation 2.15) dans l'équation de Navier – Stokes (équation 2.11) qu'ils ont ensuite linéarisée afin de l'intégrer avec les transformées de Hankel des champs de déplacement et de pression. Ces calculs sont détaillés dans ⁷⁷ et nous ne présentons ici que le résultat final. La réponse complexe de la force dynamique dans cette modélisation, $\tilde{G}_\omega(h_0)$, en fonction de h_0 , s'exprime alors sous la forme suivante :

$$\tilde{G}_\omega(h_0) = -\frac{4\pi\eta\omega R^2}{h_0}\tilde{p}(\zeta = 0) \quad 2.23$$

Où $\tilde{p}(\zeta)$ est l'intégrale dans l'espace de Hankel de l'équation de Navier - Stokes (équation 2.11), (expression et calcul donnés en ⁷⁷). Cette intégrale dépend de deux paramètres principalement : la taille latérale de l'écoulement, $\zeta \sim \sqrt{2Rh_0}$ et une distance critique D_c dépendant des paramètres du système, et que nous expliciterons plus loin (équations 2.29, 2.32, 2.40).

- **Modèle physique « piston-ressort » associé**

Les propriétés de la réponse dynamique du système, $\tilde{G}_\omega(h_0)$, solution de l'équation 2.23, peuvent être interprétées simplement dans deux cas extrêmes : le cas où la couche élastique supportée a une épaisseur infiniment grande par rapport à celle de la sonde fluide : $L_f \gg h_0$ et le cas où cette

épaisseur est très petite devant $h_0(t)$: $L_f \ll h_0$. En effet, dans ces deux cas, le système constitué de la sonde fluide et du film élastique peut être modélisé schématiquement par l'association en série d'un amortisseur visqueux de coefficient $\lambda(h_0)$ symbolisant le fluide et d'un ressort de raideur $k(h_0)$ représentant l'élasticité du film supporté, Figure 2.18.

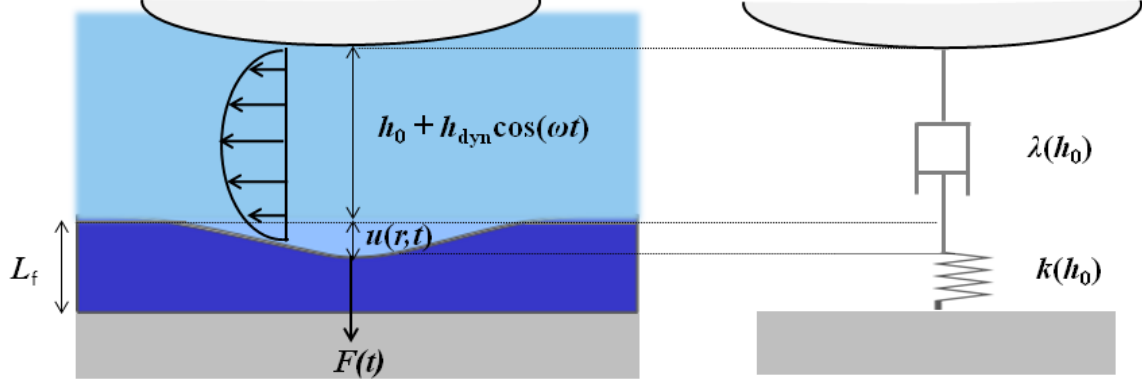


Figure 2.18 : Modèle « piston-ressort » de la réponse dynamique du système.

Par définition, un amortisseur visqueux est un dispositif qui s'oppose à toute déformation avec une force proportionnelle à la vitesse de déformation *via* un coefficient de proportionnalité appelé le coefficient d'amortissement. Dans le cas étudié, la force exercée est la force de Reynolds, $F_R(t)$, (équation 2.10) et la vitesse de déformation sur l'axe z est : $\dot{h}_0(t) + \dot{u}(r, t)$. Dans ce cas dynamique, le coefficient d'amortissement, $\lambda(h_0)$ est ainsi défini par le rapport entre l'amplitude de la force de Reynolds, $F_v = 6\pi\eta R^2\omega h_{\text{dyn}}/h_0$ (équations 2.10 et 2.19), et l'amplitude dynamique de la vitesse de la sphère, selon l'équation suivante :

$$\lambda(h_0) = \frac{F_v}{\omega h_{\text{dyn}}} = \frac{6\pi\eta R^2}{h_0} \quad 2.24$$

Le ressort symbolisant l'élasticité du film supporté a une raideur $k(h_0)$, définie à partir de la déformation $u(r, t)$ du film élastique sous l'action de la force de Reynolds engendrée par l'écoulement de la veine fluide:

$$k(h_0) = \frac{F_v}{u} = \frac{6\pi\eta R^2\omega h_{\text{dyn}}}{h_0 u} \quad 2.25$$

En reprenant l'équation 2.9 et en l'appliquant au modèle mécanique du piston – ressort, la réponse complexe du système devient alors :

$$\tilde{G}_\omega(h_0) = -\frac{F_v}{h_{\text{dyn}}} = \frac{6\pi\eta R^2\omega}{h_0} = \frac{i\omega\lambda k}{k + i\omega\lambda} \quad 2.26$$

Cas limite 1 : l'épaisseur du film élastique est très petite devant celle de la sonde fluide $L_f \ll h_0$

Lorsque la distance h_0 est très grande, c'est-à-dire que l'épaisseur de la sonde fluide est très grande devant celle du film élastique, la taille latérale de la sonde liquide augmente en $\sqrt{2Rh_0}$. Pour

une même force appliquée, il est plus difficile de déformer une grande aire de film élastique qu'une petite aire. Cela revient à dire que la raideur effective $k(h_0)$ de la surface élastique augmente avec la distance de séparation h_0 . En revanche, d'après l'équation 2.23, le coefficient d'amortissement décroît en $1/h_0$. Dans ces conditions, on peut supposer que la raideur du film élastique est toujours plus grande que l'amortissement : $\lambda\omega \ll k(h_0)$. Il est alors possible de simplifier au premier ordre la réponse complexe hydrodynamique, $\tilde{G}_\omega(h_0)$ donnée à l'équation 2.24, sous la forme :

$$\text{pour } \frac{u}{h_{\text{dyn}}} \approx \frac{\lambda\omega}{k} \ll 1: \quad \tilde{G}_\omega(h_0) = -\frac{F_v}{h_{\text{dyn}}} = -\frac{6\pi\eta R^2\omega}{h_0} \approx i\omega\lambda \left(1 - i\frac{u}{h_{\text{dyn}}}\right) \quad 2.27$$

Cette réponse a deux composantes, l'une imaginaire, G_ω'' , dépendant de l'amortissement visqueux, et la seconde réelle, G_ω' , dépendant de l'indentation du film. Dans cette limite, l'écoulement est très peu modifié par rapport au cas de la surface rigide et la réponse complexe du système se réduit essentiellement à l'amortissement visqueux de Reynolds. La partie élastique n'étant qu'une correction au premier ordre. Ce régime d'écoulement est appelé le « **régime visqueux** ».

Cas limite 2 : l'épaisseur du film élastique est très grande devant celle la veine fluide $L_f \gg h_0$

Quand h_0 diminue suffisamment, l'épaisseur de la veine fluide devient petite par rapport à celle du film élastique et le coefficient d'amortissement $\lambda(h_0)$ augmente tandis que la raideur effective, $k(h_0)$, diminue (comme l'aire de contact sollicitée). Il apparaît une distance critique D_c où l'indentation $u(r,t)$ devient du même ordre de grandeur que l'amplitude des oscillations de la sphère, h_{dyn} . À cette distance critique, la pression du liquide sur l'axe sphère – film élastique atteint sa valeur maximale : $P_{\text{Hmax}}(r,t) = h_{\text{dyn}}k(D_c) / (2\pi RD_c)$. Pour $h_0 < D_c$, la pression appliquée ne peut plus augmenter car la surface n'a plus la rigidité suffisante pour résister à cet écoulement. La portion de film liquide confinée sur une épaisseur inférieure à D_c ne s'écoule donc plus et transmet essentiellement la pression maximale à la surface élastique qui se déforme de l'amplitude des oscillations. Ce régime est appelé le « **régime élastique** ». À l'extérieur de la région centrale de rayon $\sqrt{2RD_c}$, la pression et l'indentation diminuent et l'on retrouve les caractéristiques d'un écoulement de Reynolds.

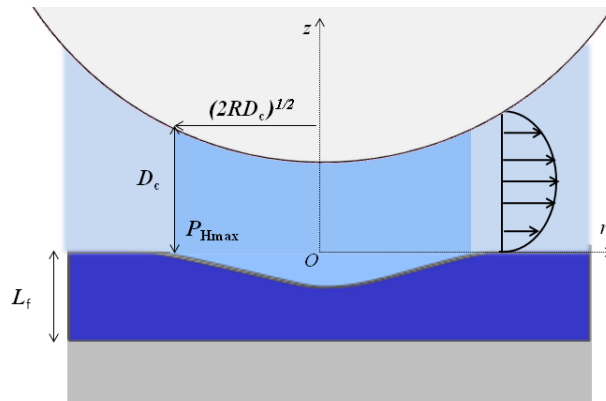


Figure 2.19 : À partir d'une distance critique D_c , le fluide confiné se sépare en deux régions. Dans la région centrale où l'épaisseur du film est inférieure à D_c , le liquide ne s'écoule plus et transmet la pression au film élastique qui se déforme en suivant les oscillations de la sphère. Pour $h_0 > D_c$, le fluide retrouve les caractéristiques d'un écoulement de Reynolds.

La distance critique D_c définit la transition du régime visqueux au régime élastique.

Différents cas limites ont été dégagés par Leroy *et al.* en fonction de la raideur effective du film élastique supporté par le substrat rigide. Nous en présentons ici leurs principaux résultats.

- **Cas d'un film épais élastique**

Si le film recouvrant le substrat rigide est *infiniment épais* devant la taille latérale de la sonde fluide : $L_f \gg \sqrt{2Rh_0}$, on peut considérer que la zone déformée du milieu élastique n'est pas limitée par le substrat plan, Figure 2.20. La réponse complexe du système, déterminée par résolution de l'équation 2.23 détaillée en ⁷⁷ et que nous ne rappelons pas ici, s'écrit alors sous la forme :

$$\tilde{G}_\omega(h_0) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D_c} g_k(h_0/D_c) \quad 2.28$$

Où $g_k(x)$ est une fonction complexe calculée numériquement par Leroy *et al.*⁷⁷ dans ce cas. Les valeurs de $g_k(x)$ sont listées dans l'annexe de ce chapitre. La distance critique D_c s'exprime alors en fonction des paramètres du système :

$$D_c = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E_f^*} \right)^{2/3} \quad 2.29$$

Où $E_f^* = E_f / (1 - \nu_f^2)$ est le module de Young du film élastique, renormalisé par le coefficient de Poisson ν_f du film. Nous avons représenté sur la Figure 2.20 la réponse complexe obtenue par S. Leroy¹⁰² sur un film épais de PDMS de 1 mm d'épaisseur, supporté par un substrat en pyrex, à une fréquence d'oscillations de 39 Hz, pour un rayon de courbure de la sphère $R = 3,4 \pm 0,1$ mm et une sonde fluide de viscosité 12 ± 2 mPa.s. En trait continu noir sont représentées les réponses théoriques G_ω' et G_ω'' déterminées à partir de l'équation 2.28. L'ajustement conduit à une distance critique $D_c = 2455 \pm 1$ nm.

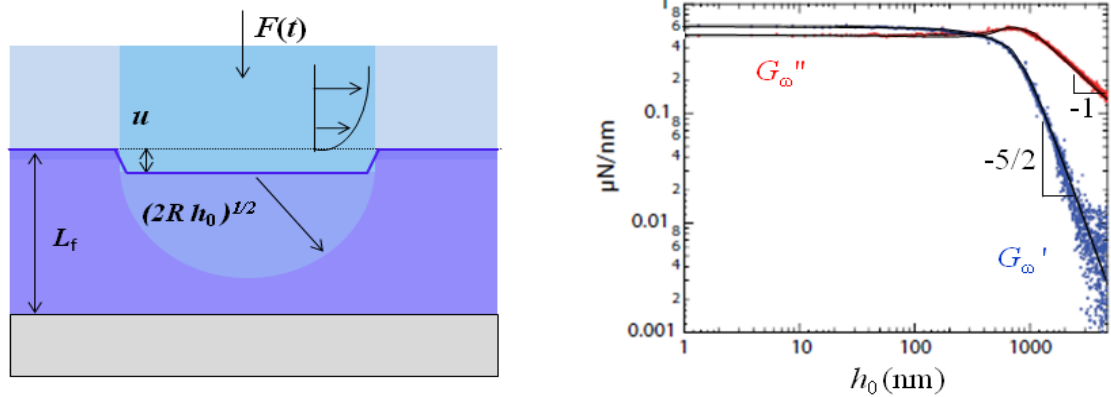


Figure 2.20 : Comportement du film épais soumis à un écoulement oscillant. Le schéma de gauche représente le film épais considéré comme un milieu semi-infini et sa déformation maximale dans un volume de taille équivalente au rayon de la sonde hydrodynamique. Le graphe de droite représente la réponse complexe obtenue en fonction de h_0 , par Leroy¹⁰², en échelle logarithmique, pour un film de PDMS de 1 mm d'épaisseur, à 39 Hz, ainsi qu'un ajustement des courbes théoriques (en noir) obtenues à partir de l'équation 2.28, avec $D_c = 2455$ nm.

En reprenant le modèle piston - ressort présenté précédemment, on peut considérer que le milieu élastique semi-infini répond à l'indentation d'un poinçon cylindrique de rayon $\sqrt{2Rh_0}$ qui exerce une pression uniforme P_0 :

$$P_0 = F_v / 2\pi Rh_0 \quad 2.30$$

Dans ces conditions, l'indentation u et la raideur effective du système $k(h_0)$, s'écrivent sous la forme:

$$\frac{u}{\sqrt{2Rh_0}} \sim \frac{P_0}{E_f^*} \sim \frac{F_v}{2Rh_0 E_f^*} \quad \text{et} \quad k(h_0) = \frac{F_v}{u} \sim \pi E_f^* \sqrt{2Rh_0} \quad 2.31$$

La distance critique obtenue est alors :

$$D_c \sim R \left(\frac{\eta\omega}{E_f^*} \right)^{2/3} \quad 2.32$$

On retrouve bien une expression de D_c similaire à celle déterminée à partir du modèle analytique à l'équation 2.29. La réponse mécanique complexe du film épais élastique *dans le régime visqueux* (équation 2.27) s'exprime alors en fonction de D_c de la manière suivante:

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim i\omega\lambda \left(1 - i \frac{u}{h_{\text{dyn}}} \right) \sim \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad 2.33$$

D'après l'équation 2.33, la réponse complexe $\tilde{G}_\omega(h_0)$ présente une partie dissipative qui décroît en $1/h_0$, comme décrit à l'équation 2.24 et comme vérifié expérimentalement par Leroy (Figure 2.20). La partie élastique décroît $1/h_0^{5/2}$, comme vérifié également par Leroy (Figure 2.20). Le préfacteur est fonction de la distance critique D_c qui permet la détermination de D_c et donc de mesurer le module de Young renormalisé du film élastique, E_f^* .

- **Cas d'un film mince compressible ($\nu_f \leq 0,45$)**

Si le film est d'épaisseur *très inférieure* à la taille de l'aire sondée ($L_f \ll \sqrt{2Rh_0}$) et *compressible*, sa déformation radiale est empêchée par la condition de non-glissement du film sur le substrat. Il ne pourra donc se déformer que de manière uniaxiale (selon z) essentiellement (Figure 2.21). Ce cas est celui qui a été étudié expérimentalement par Steinberger *et al.*¹⁰⁰, (présenté plus haut), avec un matelas de bulles encastrées dans une surface hydrophobe texturée. La Figure 2.21 présente les résultats expérimentaux de Steinberger *et al.* en termes de réponse complexe du tapis de bulles sollicité par la sonde fluide. Les courbes noires représentent le meilleur ajustement de la résolution numérique de l'équation 2.23 obtenue par Leroy *et al.*¹⁰² pour une distance critique définie par :

$$D_c = \sqrt{\frac{3R\eta\omega L_f}{E_f'}} \quad 2.34$$

avec E_f' le module de compression uniaxiale du film mince élastique, $E_f' = E_f(1 - \nu_f)/(1 - 2\nu_f)(1 + \nu_f)$. On obtient $D_c = 624 \pm 1$ nm.

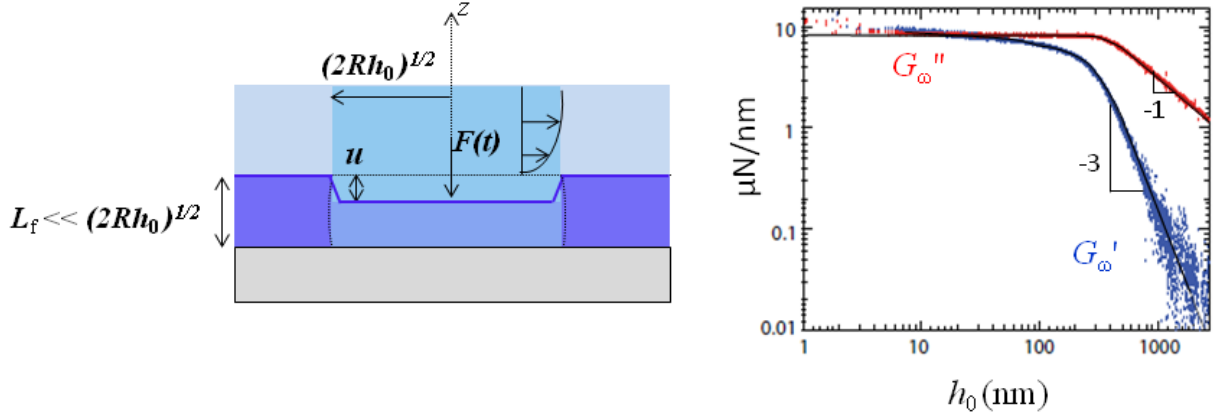


Figure 2.21 : Le schéma de gauche représente le principe de la déformation uniaxiale d'un film mince compressible tel que $L_f \ll \sqrt{2Rh_0}$. Le graphe de droite présente les résultats expérimentaux de Steinberger *et al.*¹⁰⁰ sur la réponse complexe d'un matelas de bulles encastrées dans une surface hydrophobe texturée. Les paramètres expérimentaux sont : $f = 69$ Hz, $\eta = 39 \pm 2$ mPa.s, $R = 3,05 \pm 0,1$ mm. Les courbes noires ont été tracées par Leroy *et al.*⁷⁷ et donnent le meilleur ajustement de la résolution numérique de l'équation 2.23, dans le cas limite du film compressible, pour une distance critique $D_c = 624 \pm 1$ nm.

La réponse du film étant essentiellement uniaxiale, si l'on reprend le modèle piston – ressort, l'indentation u s'exprime alors en fonction de la pression, P_0 , exercée par le fluide (équation 2.30) comme suit :

$$\frac{u}{L_f} \sim \frac{P_0}{E_f^*} \sim \frac{F_v}{2Rh_0E_f'} \quad 2.35$$

Il est possible d'en déduire l'expression de la raideur effective du film élastique définie à l'équation 2.25, en remplaçant l'indentation u par son expression (2.35):

$$k(h_0) = \frac{F_v}{u} \sim \frac{2\pi Rh_0E_f'}{L_f} \quad 2.36$$

La distance critique D_c est identique à celle obtenue avec le modèle théorique à l'équation 2.23. Dans le régime visqueux (équation 2.27), la réponse complexe du système s'obtient aussi par le modèle piston-ressort, en utilisant les expressions de $k(h_0)$ et u données respectivement aux équations 2.35 et 2.36 et de D_c (2.34):

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^2 \right) \quad 2.37$$

Cette fois-ci, la composante élastique G'_ω présente une décroissance plus rapide que dans le cas du film épais, en $1/h_0^3$, vérifiée expérimentalement par Leroy *et al.*⁷⁷ (Figure 2.21). Ceci traduit l'augmentation de la raideur apparente du film due à la diminution de l'épaisseur du film et au substrat rigide sous-jacent. La partie dissipative présente la même décroissance en $1/h_0$ que pour le film épais.

- **Cas d'un film mince incompressible ($\nu_f = 0,5$)**

Si le film est d'épaisseur *très inférieure* à la taille de l'aire sondée ($L_f \ll \sqrt{2Rh_0}$) et *incompressible*, la compression selon l'axe z induit une dilatation dans le plan perpendiculaire suivant r (Figure 2.22). Le déplacement latéral engendré, $w_1(r)$, n'est plus négligeable malgré la condition de non-glissement du film sur le substrat. La déformation du film est alors majoritairement sous forme d'un cisaillement, Figure 2.22. En supposant l'indentation u uniforme sur la zone sondée, la conservation du volume donne le déplacement latéral $w_1(r)$ du film élastique à la distance r de l'axe: $rL_f w_1(r) = r^2 u$, soit : $w_1(r) = ur/L_f$.

En notant $G_f = E_f/3$ le module de cisaillement du film et $\varepsilon = w_1(r)/L_f \sim u\sqrt{2Rh_0}/L_f^2$, la déformation de cisaillement, on déduit l'énergie élastique stockée $\mathcal{E}_{el}$:

$$\mathcal{E}_{el} = \frac{G\varepsilon^2 2\pi R h_0 L_f}{2} = \frac{GR^2 h_0^2 u^2 \pi}{L_f^3} \quad 2.38$$

En identifiant cette énergie (2.38) avec le travail de la force de Reynolds $F_v u$, la raideur effective du film s'écrit :

$$k(h_0) = \frac{GR^2 h_0^2 \pi}{2L_f^3} \quad 2.39$$

Cette raideur augmente encore plus vite avec h_0 que dans les deux autres cas présentés (équations 2.31 et 2.36). La distance critique de transition entre le régime visqueux et le régime élastique se définit alors indépendamment du rayon de la sphère, par :

$$D_c \sim L_f \left(\frac{4\eta\omega}{3G_f} \right)^{1/3} \quad 2.40$$

D_c est proportionnelle à l'épaisseur L_f du film élastique dans ce cas. Nous pouvons remarquer que pour des films d'épaisseur micrométriques (utilisés par Leroy Figure 2.22) cette distance est beaucoup plus grande que dans le cas d'une couche de polymères gonflée (nos expériences) dont l'épaisseur typique est de quelques dizaines de nanomètres.

La réponse complexe du système obtenue à partir du modèle piston-ressort s'écrit dans ces conditions (2.39 et 2.40) :

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^3 \right) \quad 2.41$$

La composante élastique décroît beaucoup plus vite (en $1/h_0^4$) que dans les deux autres cas étudiés ce qui va dans le sens d'une raideur augmentant plus rapidement (équation 2.39), et traduisant la rigidification importante du système, due à l'incompressibilité du film élastique confiné. Cette décroissance a été vérifiée par Leroy *et al.*⁷⁷ sur les expériences présentées à la Figure 2.22 sur un film de PDMS de $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. En noir sont présentées les courbes théoriques obtenues par ajustement de la résolution de l'équation 2.23, pour une distance critique D_c définie par l'équation 2.40 et qui vaut ici $109 \pm 1 \text{ nm}$.

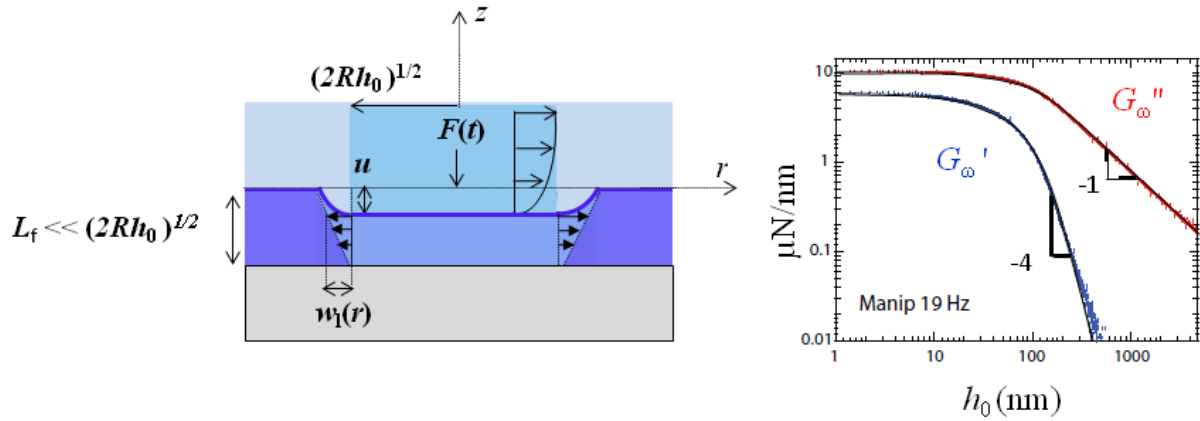


Figure 2.22 : Le schéma de gauche représente le principe de la réponse d'un film incompressible. Le graphe de droite présente la réponse mécanique complexe obtenue par Leroy¹⁰² pour un film de PDMS de $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, à 19 Hz. Les paramètres expérimentaux sont $R = 2,9 \pm 0,1 \text{ mm}$ et $\eta = 42 \pm 2 \text{ mPa.s}$. En noir sont représentées les courbes données par la résolution numérique de l'équation 2.23 dans le cas du film mince incompressible.

L'augmentation de la raideur effective due au confinement dans le cas de films élastiques incompressibles a été analysée récemment par Barthel¹⁰⁴ dans le cas des tests « JKR » et dans le cadre d'une analyse du contact élastique linéaire. Nous reviendrons sur cette étude plus en détail dans la deuxième partie du manuscrit où nous présentons nos propres études d'effets de rigidification par confinement en test JKR.

En résumé : étude d'un film élastique déposé sur un substrat plan

Dans un appareil à forces de surface en géométrie sphère – plan, la taille latérale de la sonde fluide est de l'ordre de : $\sqrt{2Rh_0}$, avec h_0 la distance séparant l'apex de la sphère du sommet du film élastique non déformé. La réponse complexe du système $\tilde{G}_\omega(h_0)$ s'écrit en fonction d'une distance critique D_c définissant la transition entre deux régimes de l'écoulement, le régime **visqueux** ($h_0 \gg L_f$) et le régime **élastique** ($h_0 \ll L_f$), telle que:

$$\tilde{G}_\omega(h_0) = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D_c} g_k(h_0/D_c)$$

Plusieurs cas sont distinguables selon l'épaisseur du film L_f , pour $h_0 \gg D_c$:

i) Si $L_f \gg \sqrt{2Rh_0}$: Cas du film épais élastique

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim i \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad \text{et} \quad D_c = 8R \left(\frac{\eta\omega}{E_f^*} \right)^{2/3}$$

ii) Si $L_f \ll \sqrt{2Rh_0}$:

- Cas du film mince élastique **compressible** ($\nu_f \leq 0,45$)

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^2 \right) \quad \text{et} \quad D_c = \sqrt{\frac{3R\eta\omega L_f}{E_f^*}}$$

- Cas du film mince élastique **incompressible** ($\nu_f = 0,5$)

$$\tilde{G}_\omega(h_0) \sim \frac{6\eta R^2 \omega}{h_0} \left(i + \left(\frac{D_c}{h_0} \right)^3 \right) \quad \text{et} \quad D_c = L_f \left(\frac{4\eta\omega}{3G_f} \right)^{1/3}$$

2.3.5 Nano-rhéologie de brosses de polymères gonflées : modèle de Fredrickson *et al.*¹⁰⁵

Nous venons de discuter la réponse d'une couche élastique impénétrable supportée, face à l'écoulement d'un fluide confiné entre la couche et une sphère et nous avons insisté sur la grande sensibilité du SFA dynamique pour sonder le comportement de films fins déformables. Bien d'autres systèmes physiques peuvent se prêter à de telles études. En particulier des brosses de polymères gonflées par un bon solvant fournissent un exemple de films à la fois élastiques, mous et poreux. Nous présentons ici les quelques études antérieures à la nôtre qui se sont intéressées à de tels systèmes constitués d'une couche de polymères attachée à la surface du substrat et plus ou moins gonflée par un solvant. Comme nous l'avons évoqué au chapitre 1, en présence d'un bon solvant, les chaînes de polymères greffées à densité de surface suffisante s'étirent jusqu'à une longueur d'équilibre L_g régie par la compétition entre les interactions de volume exclu et leur énergie élastique. Ce gonflement des chaînes est du à la capacité du solvant à pénétrer la couche et à interagir avec les chaînes (cf. 1.5 chapitre 1). En SFA dynamique, se pose alors la question de savoir comment se fait l'écoulement de solvant : pénètre-t-il à l'intérieur de la couche ? Que se passe-t-il lorsque l'on commence à comprimer la couche ?

Fredrickson *et al.*¹⁰⁵ ont proposé un modèle qui décrit la couche gonflée comme un milieu poreux répondant à une compression. En effet, lorsque le solvant dans lequel est immergée la couche est un bon solvant des chaînes, il pénètre à l'intérieur de celle-ci. Nous avons vu (1.5 chap. 1) que la couche se comporte alors comme une solution semi-diluée. Fredrickson *et al.* envisagent plusieurs réponses du poreux selon la distance qui sépare la sphère de la surface solide du substrat, h_{a0} , i.e. selon la distance qui sépare les deux couches de polymères, dans le cadre d'une expérience classique de SFA où les deux surfaces en regard portent une couche de polymère. Nous allons présenter les deux cas extrêmes envisagés (couches très éloignées et couches interpénétrées).

- **Approche continue des surfaces**

Lorsque les deux couches greffées sont très éloignées l'une de l'autre ($h_{a0} \gg 2L_g$), les chaînes adoptent leur extension d'équilibre L_g : la distance entre l'apex de la sphère et la surface du substrat, h_{a0} , est alors très grande devant $2L_g$ (Figure 2.23). La sphère se rapproche de manière quasi-statique de la couche attachée au plan, selon la normale z aux chaînes. *Le substrat plan sera appelé « plan » par la suite.*

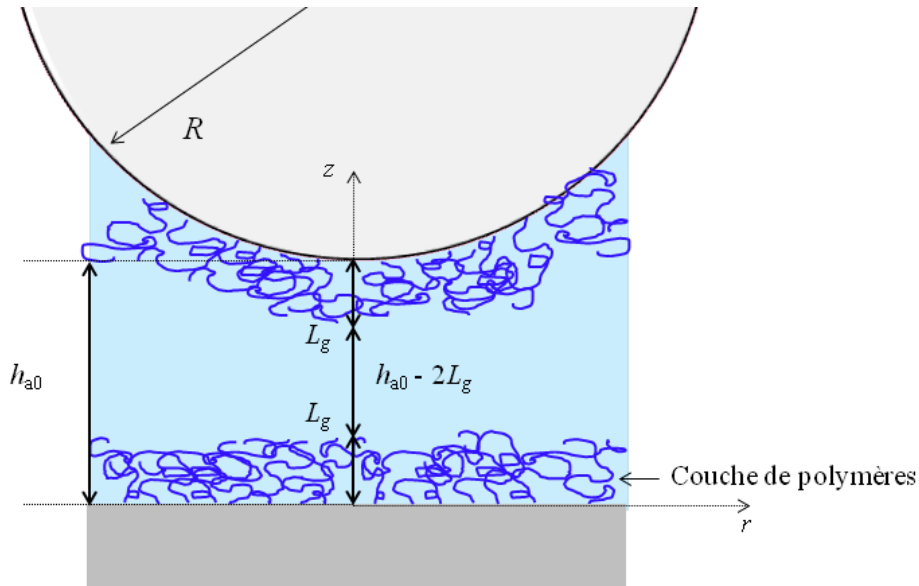


Figure 2.23 : Représentation des deux surfaces solides recouvertes d'une couche de polymères. La surface du haut est une sphère de rayon R et celle du bas, un plan. L'épaisseur des couches gonflées à l'équilibre est notée L_g . L'apex de la sphère et le plan sont séparés d'une distance h_{a0} .

Dans l'hypothèse où les brosses suivent un profil de concentration c d'Alexander – de Gennes (en marche d'escalier), la longueur d'écran des interactions de volume exclu à l'équilibre : $\xi \sim c^{-3/4} a_{\text{eff}}^{-5/4}$, est égale à la distance entre points de greffage des chaînes d , comme nous l'avons vu à l'équation 1.20, 1.4.2, chap. 1.

Dans des conditions de compression quasi-statique, on considère qu'à chaque instant, les chaînes de polymère sont dans leur configuration d'équilibre et peuvent être assimilées à un milieu poreux de maille fixée, égale à la portée des interactions de volume exclu $\xi = d$ et dans lequel les écoulements de solvant peuvent pénétrer. À cause de l'écrantage des interactions hydrodynamiques (1.4.2, chap. 1), on

s'attend à ce que l'écoulement ne pénètre la couche que sur $\xi_H \cong d$, donc que la veine fluide ne soit pas de hauteur h_{a0} mais :

$$\text{hauteur de la veine fluide en écoulement} = h_{a0} - 2(L_g - \xi_H) \quad 2.42$$

Avec $L_g - \xi_H = L_H$ l'épaisseur hydrodynamique des chaînes. En effet, en considérant que le solvant est un liquide incompressible, le champ des vitesses v_s du solvant s'écrit selon l'équation de Brinkman¹⁰⁶ sous la forme :

$$\eta \Delta v_s - \frac{\eta}{\xi_H^2} v_s - \overrightarrow{\text{grad}} P = 0 \quad 2.43$$

Où P est la pression de l'écoulement. Dans l'approximation d'Alexander - de Gennes, les brosses se comportant comme une solution semi-diluée en bon solvant (1.5, chapitre 1), ξ_H est considéré comme étant du même ordre de grandeur que la longueur d'écran à l'équilibre ξ et les chaînes sont supposées être dans leur état d'équilibre à chaque instant, soit : $L_H \sim L_g$. Dans ces conditions et en restant dans un domaine de distances où $h_{a0} \gg 2(L_g - \xi_H)$, il est possible de remonter à l'expression de la force de lubrification appliquée F_H :

$$F_H = - \frac{6\pi R^2 \eta}{h_{a0} - 2L_H} \dot{h}_{a0} \quad \text{pour } h_{a0} \gg 2(L_g - \xi_H) \quad 2.44$$

D'après l'équation 2.44, la force hydrodynamique qui s'exerce dans le cas d'une compression quasi-statique à grande distance entre deux brosses de polymères est la force de Reynolds appliquée dans la veine liquide confinée entre les deux couches séparées d'une distance $h_{a0} - 2L_g$ pour $h_{a0} - 2L_g \gg \xi_H$.

Remarque : les auteurs s'attendent aussi à ce que dans ce régime à grandes distances, la réponse dynamique à une sollicitation sinusoïdale soit essentiellement la force de Reynolds s'appliquant pour une veine liquide confinée entre les deux couches séparées d'une distance $h_{a0} - 2(L_g - \xi_H)$ (cf. équation 2.20):

$$G_H'' = - \frac{\eta}{h_{a0} - 2L_H} \quad \text{pour } h_{a0} \gg 2(L_g - \xi_H) \quad 2.45$$

Lorsque les deux couches sont comprimées l'une contre l'autre avec $h_{a0} < 2L_g$, la quantité de monomères situés dans l'espace entre les surfaces est conservée, ce qui impose d'une part, que la concentration locale en polymère dépende de l'état de compression, donc de h_{a0} , et d'autre part, que du solvant soit éjecté lors de la compression (la couche de polymère est élastique mais pas incompressible). On définit $h_a(r)$ la distance d'un point de la sphère à la surface du plan, situé à une distance r de l'axe Oz (Figure 2.24).

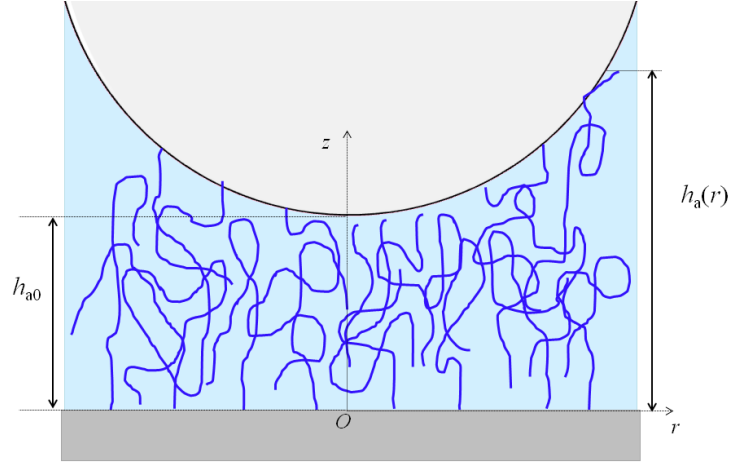


Figure 2.24 : Schéma des deux couches de polymères comprimées l'une contre l'autre et dont les chaînes s'interpénètrent.

La concentration en monomères est constante suivant l'axe Oz mais variable dans la direction radiale, car les couches sont moins comprimées aux grandes distances r qu'à leur séparation minimale en $r=0$. Cette concentration locale en monomères s'écrit ainsi :

$$c(r) = \frac{\Gamma}{h_a(r)} \quad 2.46$$

Avec $\Gamma = L_{\text{sec}}/a^3$ le nombre de monomères par unité de surface. La longueur d'écran hydrodynamique ξ_H s'exprime alors en fonction de r selon la relation suivante:

$$\xi_H(r) = c(r)^{-3/4} a_{\text{eff}}^{-5/4} = \Gamma^{-3/4} h_a(r)^{3/4} a_{\text{eff}}^{-5/4} \quad 2.47$$

Lorsque les couches sont ainsi comprimées, il apparaît en plus de la force de lubrification, une force élastique quasi-statique F_d , déterminée au paragraphe 2.2.2 et qui s'oppose à leur compression⁸⁹. Dans cette configuration, c'est l'ensemble des deux brosses interpénétrées qui est assimilé à un milieu poreux de maille $\xi_H(r)$ qui comme nous l'avons déjà dit, ne peut plus être considérée comme constante au sein des couches et qui dépend de la distance entre les deux surfaces solides, $h_a(r)$. Le solvant ne peut s'écouler qu'à l'intérieur du poreux, contrairement au cas précédent où il ne pénétrait les couches que sur ξ_H . L'équation de Brinkman (2.43) donnant l'expression de la force de lubrification s'écrit alors:

$$F_H = -\frac{4}{3}\pi R^2 \frac{v_{s,z}}{h_a(r)} \left(\frac{h_a(r)}{\xi_H(h_a(r))} \right)^2 \quad \text{et} \quad h_a(r) \gg \xi_H(h_a(r)) \quad 2.48$$

Où $v_{s,z}$ est la composante de la vitesse du solvant suivant Oz . Cette force est plus grande que celle de Reynolds d'un facteur $h_a(r)/\xi_H(h_a(r))^2$ traduisant la dissipation visqueuse supplémentaire du solvant qui s'écoule à travers les blobs de taille $\xi_H(h_a(r))$ (la brosse se comporte comme un milieu poreux pénétré par les écoulements).

Remarque : la force élastique devient comparable à la force hydrodynamique pour des vitesses du solvant selon z de l'ordre de : $v_{s,z} \sim \frac{K_B T}{\eta R \xi(h_a(r))}$.

Fredrickson *et al.* ont enfin étudié la situation du SFA en mode dynamique, où la compression imposée aux couches a une composante oscillante en plus du mouvement de translation lent.

- **Compression oscillante de deux couches interpénétrées**

En gardant la même configuration des deux brosses interpénétrées, une excitation sinusoïdale $\gamma(t)$ est maintenant superposée au mouvement de translation de la sphère et l'on étudie la réponse complexe de la couche attachée au plan. La distance entre la sphère et le plan s'écrit alors sous la forme de deux composantes :

$$h_a(r, t) = h_{a0} + r^2/2R + h_{a0}\gamma(t) \quad 2.49$$

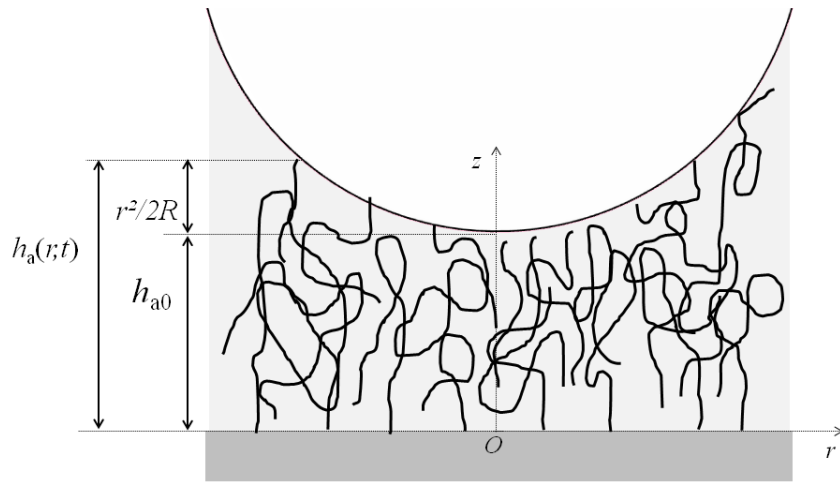


Figure 2.25 : Définition des différentes distances séparant la surface du plan, de la sphère. À la distance radiale r , la sphère est séparée du plan d'une quantité $h_a(r, t)$. L'apex de la sphère est séparé du plan de la distance h_{a0} .

Le calcul proposé par Fredrickson *et al.* donne la force normale totale $F(\omega)$, exercée sur la couche liée au plan. On distingue trois contributions à cette force totale :

- une contribution *statique* : c'est la force élastique quasi-statique $F_{dc}(t)$ ($\gamma(t) = 0$), obtenue au (2.2.2) pour deux couches interpénétrées.
- deux contributions *dynamiques* liées à l'excitation sinusoïdale que nous allons expliciter.

La première contribution dynamique correspond à la variation supplémentaire de la pression osmotique de la couche, introduite par le mouvement d'oscillation de la sphère. Fredrickson *et al.* montrent qu'elle s'écrit sous la forme :

$$F_{el}(t) \sim -\frac{8}{9}\pi R h_{a0} E_f(h_{a0}) \gamma(t) \quad 2.50$$

où $E_f(h_{a0})$ est le module élastique des chaînes, valable dans le cas statique. Le module élastique peut ainsi s'écrire comme la pression osmotique d'une solution semi-diluée (équation 1.23, 1.4.3, chapitre 1) selon la relation :

$$E_f(h_{a0}) \sim \frac{K_B T}{[\xi(h_{a0})]^3} \quad 2.51$$

Cette force est proportionnelle au rayon de courbure de la sphère comme la force statique $F_{dc}(t)$ (équation 2.5) et au module élastique de la couche donné par 2.53. Elle traduit le fait qu'en comprimant la couche, on distord le réseau, ce qui crée une force de rappel élastique.

La deuxième contribution, $F_H(t)$, correspond à la dissipation liée à l'écoulement du solvant. Cette force $F_H(t)$ est constituée de deux composantes : la composante en quadrature de phase avec l'excitation $\gamma(t)$ et qui traduit la dépendance en fréquence de la dissipation, et une composante supplémentaire qui est en phase avec l'excitation et qui correspond à la réponse élastique de la couche face à cette compression dynamique. $F_H(t)$ se met ainsi sous la forme suivante (cf. équation 1.34 chap. 1):

$$F_H(t) = -6\pi R^2 \int_{-\infty}^t G_H(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad 2.52$$

Où $G_H(t-t')$ est le module de relaxation des contraintes que nous avons introduit au chapitre 1, équation 2.31. $F_H(t)$ se traduit donc comme la somme de toutes les déformations que la brosse n'a que partiellement relaxées. À l'instant t , le module $G_H(t)$ dépend du temps caractéristique de relaxation du système (1.5.3 et 1.5.4, chapitre 1) qui est ici le temps qu'il faut à un blob pour diffuser entre les deux surfaces solides $\tau(h_{a0})$, (cf. équation 1.26 chap. 1), et il s'exprime en fonction du module élastique de la couche (équation 2.53):

$$\tau(h_{a0}) = \frac{\pi \eta h_{a0}^2}{E_f(h_{a0}) \xi_H^2(h_{a0})} \quad 2.53$$

La force dynamique totale $F_H(t)$ ressentie par la couche peut être transformée par un changement de variable dans l'espace de Fourier pour obtenir sa dépendance en fréquence plutôt qu'en temps, ce qui donne le module de relaxation complexe $\tilde{G}_H(\omega)$ (cf. équation 1.37 chap. 1) qui s'écrit:

$$\tilde{G}_H(\omega) = i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} G_H(t) dt \equiv G_H'(\omega) + iG_H''(\omega) \quad 2.54$$

La réponse complexe traduisant la force dynamique a deux composantes :

- **$G_H'(\omega)$, le module de stockage** qui décrit la réponse élastique dynamique de la couche de polymères dans le plan radial en fonction de la fréquence d'oscillation ω .
- **$G_H''(\omega)$, le module de perte** qui décrit la dissipation de la couche de polymères à la fréquence ω liée au drainage radial du solvant dans les chaînes.

Deux cas limites liés à ces deux contributions peuvent être distingués selon la fréquence d'excitation :

- **À basse fréquence** ($\omega \rightarrow 0$), la composante élastique dynamique radiale $G_H'(\omega)$ et la composante dissipative $G_H''(\omega)$ varient selon les expressions suivantes:

$$G_H'(\omega) \approx E_f(h_{a0})(\omega\tau(h_{a0}))^{13/11} \quad \text{et} \quad G_H''(\omega) \approx \frac{4}{3}\eta\omega\frac{1}{6}\left(\frac{h_{a0}}{\xi_H(h_{a0})}\right)^2 \quad 2.55$$

- **À haute fréquence** ($\omega \rightarrow \infty$), le module de stockage $G_H'(\omega)$ sature à un plateau et le module de perte $G_H''(\omega)$ se met à diminuer selon les relations :

$$G_H'(\omega) \approx \frac{16}{221}E_f(h_{a0}) \quad \text{et} \quad G_H''(\omega) \approx -\frac{1}{56}\frac{E_f(h_{a0})}{\omega\tau(h_{a0})} \quad 2.56$$

La Figure 2.26 représente en échelles logarithmiques, les comportements de la composante élastique dynamique radiale $G_H'(\omega)$ et de la composante dissipative $G_H''(\omega)$ de la réponse complexe de la brosse, engendrées par l'écoulement oscillant du solvant, en fonction de la fréquence d'excitation ω .

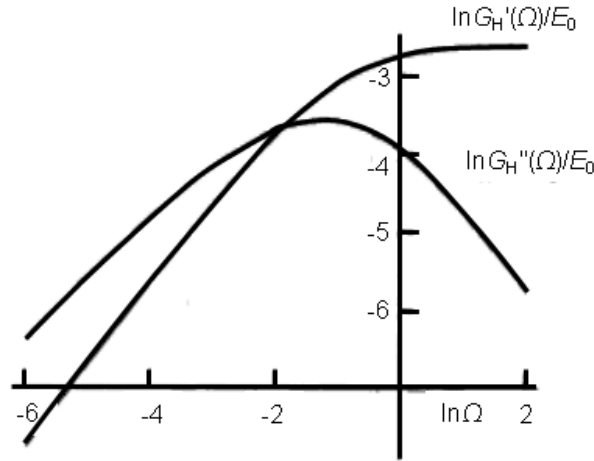


Figure 2.26 : Représentation en échelles logarithmiques du module de stockage $G_H'(\omega)$ et du module de perte $G_H''(\omega)$ d'une brosse de polymères comprimée sous la pression d'un écoulement oscillant à la fréquence ω , en fonction de cette fréquence tel que : $\Omega = \omega\tau(h_{a0})$ et normalisés par le module élastique du tapis de chaînes $E_f = E_f(h_{a0})$. Les courbes ont été obtenues par résolution numérique des équations régissant le comportement de ces deux modules ¹⁰⁵.

Il est à noter qu'au-dessus d'une fréquence critique, la composante élastique dynamique devient prépondérante devant la réponse dissipative.

La force totale ressentie par la couche de polymères attachée au plan, $F(\omega)$ est la somme des différentes contributions présentées ci-dessus F_{el} (2.50), $F_H(t)$ (2.52) et F_{dc} (2.5) et s'écrit :

$$F(\omega) = 2\pi\delta(\omega)F_{dc} - 6\pi R^2\tilde{G}_H(\omega)\gamma(\omega) - \frac{8}{9}\pi R h_{a0} E_f(h_{a0})\gamma(\omega) \quad 2.57$$

où $\delta(\omega)$ est la fonction Dirac.

Remarque importante: Afin de respecter les notations des différents articles, nous avons été amenés à définir deux formes de réponses complexes. L'une, utilisée classiquement par l'équipe du LPMCN est :

$$\widetilde{GW}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}}} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad 2.58$$

L'autre, utilisée par la communauté des rhéologues, et plus particulièrement dans l'article ci-dessus conduit à :

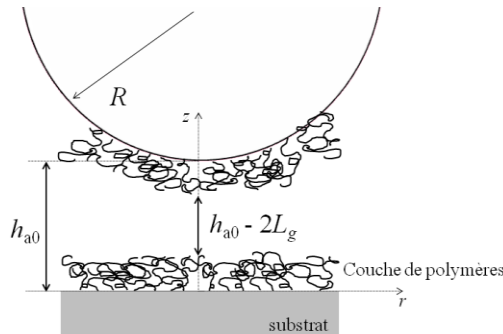
$$\tilde{G}_H(\omega) = i\omega \int_0^\infty e^{-i\omega t} G_H(t) dt \quad 2.59$$

Ces deux réponses sont proportionnelles et peuvent être déduites l'une de l'autre par un facteur $6\pi\omega R^2$.

Pour résumer le modèle de Fredrickson *et al.*

Pour deux brosses greffées l'une à une sphère, l'autre à un substrat plan, lorsque la sphère se rapproche du plan, l'écoulement du solvant confiné entre les deux brosses et la réponse correspondante de la brosse ancrée sur le plan se définissent suivant 2 cas :

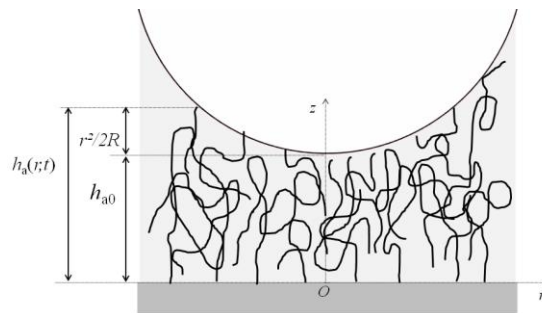
i) À grandes distances sphère – substrat h_{a0}



- La réponse **statique** est nulle : $F_{dc}(t) = 0$.
- Il existe seulement la force de lubrification de **Reynolds** qui rend compte de la pénétration partielle de l'écoulement du solvant dans les brosses :

$$G_H'' = -\frac{\eta}{h_{a0} - 2L_H} \quad \text{pour } h_{a0} - 2L_g \gg \xi_H$$

i) À petites distances sphère – substrat h_{a0} : compression oscillante



- La réponse **statique** de la brosse est : F_{dc} , la force répulsive définie par le modèle de de Gennes (équation 2.5) pour une brosse comprimée. Elle est liée aux réponses osmotique et élastique des chaînes.

- La réponse **dynamique** de la brosse a 3 **contributions** :

2 contributions
en phase avec
l'excitation $\gamma(t)$:

→ **élastique** (liée à la compression oscillante), $F_{el}(\omega) \sim -\frac{8}{9}\pi R h_{a0} E_f(h_{a0}) \gamma(\omega)$

→ **de cisaillement** (liée au cisaillement des chaînes par l'écoulement),

$\text{Re}(F_H(\omega)) = 6\pi R^2 G_H'(\omega) \gamma(\omega)$ où $G_H'(\omega)$ est le module de stockage.

Une contribution en
quadrature de phase
avec l'excitation :

dissipative, $\text{Im}(F_H(\omega)) = 6\pi R^2 G_H''(\omega) \gamma(\omega)$ où $G_H''(\omega)$ est le module de perte. Cette contribution dépend de la fréquence qui définit deux régimes selon que les chaînes ont ou non le temps de relaxer la sollicitation de l'écoulement.

Le modèle de Fredrickson *et al.* a été confronté à des expériences de compression dynamique réalisées sur différents types de couches de polymères ancrées sur des substrats de mica^{93,107} que nous présentons maintenant.

- **Confrontation du modèle de Fredrickson *et al.*¹⁰⁵ à des expériences sur couches greffées à des surfaces de mica⁹³**

Klein *et al.*⁹³ ont étudié les forces de lubrification qui s'exercent entre deux brosses de polystyrène gonflées en bon solvant (toluène), chacune greffées, par une terminaison $[N^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-]$, à une surface de mica. Ils ont utilisé un appareil à forces de surfaces (MkIII) à géométrie cylindres croisés, donnant accès à la distance absolue entre les deux surfaces de mica h_{a0} . Le polystyrène a les caractéristiques moléculaires suivantes : une masse molaire massique $M_w = 375$ kg/mol et une taille de monomères $a_{PS} = 0,55$ nm et le solvant a une viscosité $\eta = 0,55 \pm 0,02$ mPa.s. Ils ont appliqué une excitation sinusoïdale de grande amplitude allant de 300 à 50 nm à l'un des cylindres portant l'une des couches de polymères et ont mesuré la force de lubrification résultante, pour différentes fréquences f de 0,2 et 1 Hz. Les cylindres ont un rayon de courbure centimétrique.

La Figure 2.27 (a) présente l'inverse de la réponse dissipative $G_H''^{-1}$ obtenue à ces deux fréquences et pour différentes amplitudes d'oscillation en fonction de la distance absolue entre les surfaces de mica. À grande distance inter-brosses, ils mesurent une droite. La pente de cette droite est déterminée par ajustement de la courbe théorique de Reynolds, donnée à l'équation 2.44, (traits pointillés) à la courbe expérimentale. Cet ajustement permet de remonter à une valeur de la viscosité du solvant ($\eta = 0,54 \pm 0,02$ mPa.s) en très bon accord avec la valeur de la littérature à 0,56 mPa.s (à 23 °C). La droite coupe l'axe horizontal à une distance de $2L_H = 220$ nm. À grande distance inter-brosses, l'écoulement du solvant est donc purement visqueux et vérifie la relation modifiée de Reynolds (équation 2.44). Pour comparaison, la deuxième droite (en tirets) correspond à l'ajustement de Reynolds simple (équation 2.10) dans le cas où les surfaces de mica sont nues. Les auteurs trouvent que $2L_H \sim 2L_g$ mesuré comme la distance où apparaît une force statique mesurable.

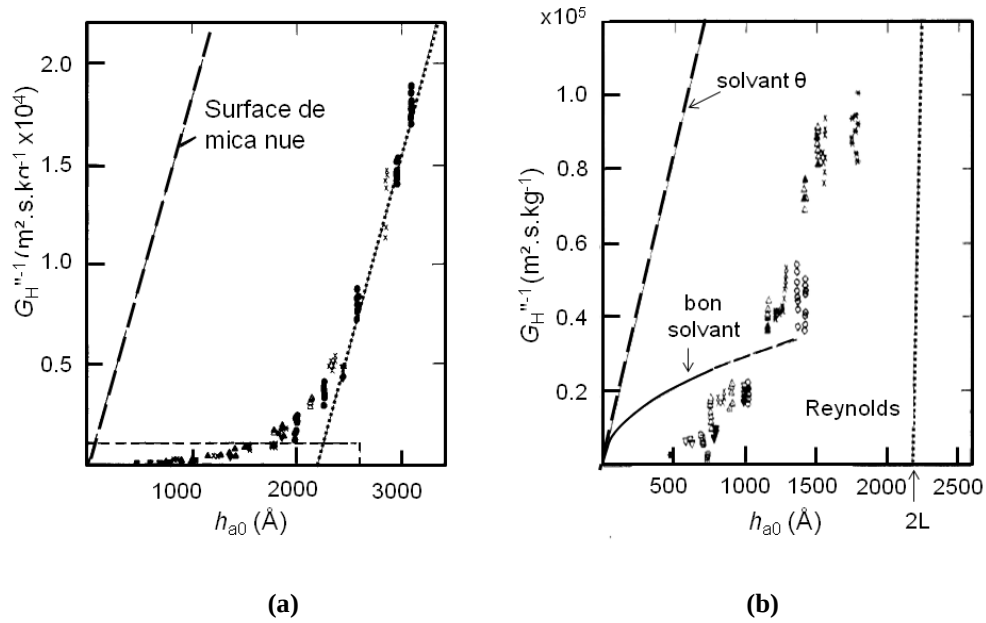


Figure 2.27 : (a) Variation de la réponse dissipative $G_H''^{-1}$ des brosses en fonction de la distance absolue entre les surfaces de mica h_{a0} . (b) Comparaison au modèle de Fredrickson *et al.*¹⁰⁵ dans la zone où les deux brosses sont très comprimées l'une contre l'autre (ligne continue).

De manière plus intéressante, la Figure 2.27 (b) présente la comparaison entre l'inverse de la réponse dissipative mesurée sur les brosses de polymères et celui prédit par le modèle de Fredrickson *et al.* $G_H''^{-1}$, à basse fréquence, dans la zone où les brosses sont très comprimées ($h_{a0} \ll 2L_g$). Un point remarquable bien visible sur la courbe expérimentale est la déviation à Reynolds de la réponse dissipative aux faibles distances de séparation (quand les couches s'interpénètrent) qui correspond à une saturation de la dissipation de l'écoulement dans cette zone. La courbe théorique (en ligne continue) est obtenue à partir de l'inverse de la relation 2.55 du modèle. La droite en tirets donne l'allure de la courbe théorique attendue dans le cas d'un solvant θ . Le modèle en bon solvant donne une réponse dissipative théorique du même ordre de grandeur que la mesure expérimentale, aux courtes distances de séparation. Néanmoins les formes des courbes expérimentales et théoriques sont qualitativement différentes.

Cette comparaison entre données expérimentales et modèle, même si elle montre des aspects qualitativement en accord, laisse certains points non vérifiés. En effet, Klein *et al.*⁹³ n'ont pas étudié la partie élastique du signal dynamique mesuré (ils n'avaient pas accès à la phase). On ne sait donc pas si le modèle de Fredrickson *et al.*¹⁰⁵ est vérifié sur cette partie. Dans notre étude, nous avons poussé la comparaison données expérimentales/modèle plus loin que Klein *et al.*, en étudiant les *deux* réponses du système (en phase et en quadrature de phase avec l'excitation) de manière complète.

2.3.6 Nano-rhéologie de couches adsorbées gonflées

Si les études sur la nano-rhéologie des couches greffées sont peu nombreuses, on peut citer deux études particulières de nano-rhéologie sur des couches adsorbées gonflées.

• **Etude par Pelletier *et al.*¹⁰⁸ sur des couches adsorbées de polybutadiène**

Pelletier *et al.*¹⁰⁸ ont étudié la réponse complexe en compression de deux couches de polybutadiène adsorbées sur une sphère et sur un plan dans l'appareil à forces de surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon⁶⁰. Le polymère a une masse molaire $M_w = 330$ kg/mol ($I_p = 1,04$). Le solvant est un bon solvant des chaînes : c'est une huile hydrocarbonée non volatile (Flexon 391, EXXON). Ils ont imposé à la sphère un mouvement dynamique d'amplitude d'oscillation faible (inférieure à 1 % de la distance séparant les deux couches adsorbées) permettant de rester dans un régime de réponse linéaire. Ils ont ainsi étudié la dépendance de la réponse complexe des couches avec la fréquence d'excitation de la sphère, pour différentes distances de séparation (de 39 à 58,6 nm). La Figure 2.28 représente en échelle logarithmique, (a) le module de stockage $G_H'(\omega)$ et (b) le module de perte $G_H''(\omega)$, (cf. 1.5.1 chapitre 1), définissant la réponse complexe des couches, en fonction de la fréquence d'oscillation de la sphère $\omega/2\pi$ et pour plusieurs distances de séparation. Chaque courbe correspond à une distance de séparation donnée. La sphère a un rayon de courbure de 1,4 mm.

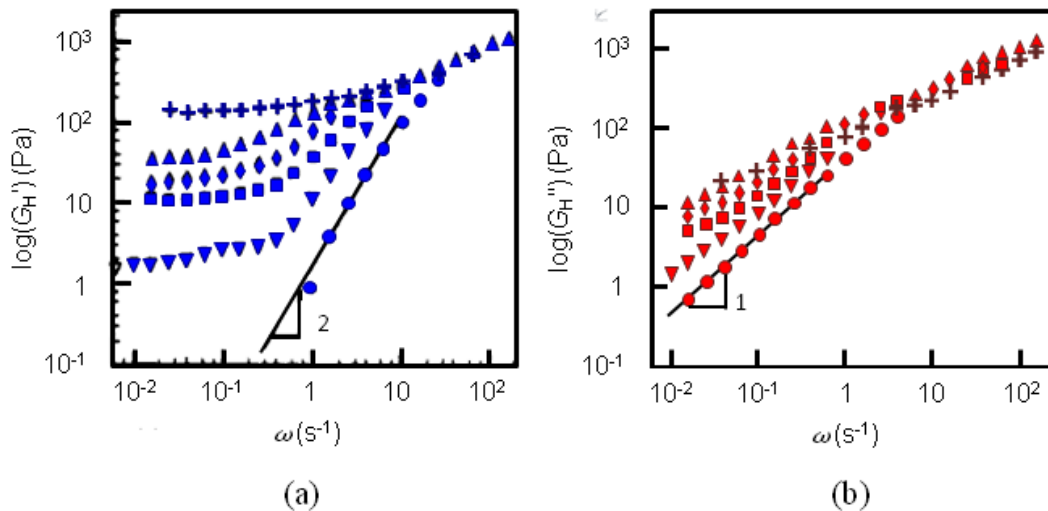


Figure 2.28 : (a) Représentation en échelles logarithmiques du module de stockage $G_H'(\omega)$ et du module de perte $G_H''(\omega)$ en fonction de la fréquence d'oscillation de la sphère, $\omega/2\pi$, pour différentes distances de séparation, 39 nm (+), 45,1 nm ($\blacktriangle$), 46,4 nm ($\diamond$), 47,5 nm ($\blacksquare$), 50,1 nm ($\blacktriangledown$), 58,6 nm ($\bullet$).

Les deux graphes présentent une évolution croissante des modules plus la distance de séparation diminue. Une autre façon d'étudier cette évolution de la réponse complexe des couches avec la fréquence et la distance de séparation consiste à *superposer* les deux graphes précédents, *ce que nous avons fait* à la Figure 2.29.

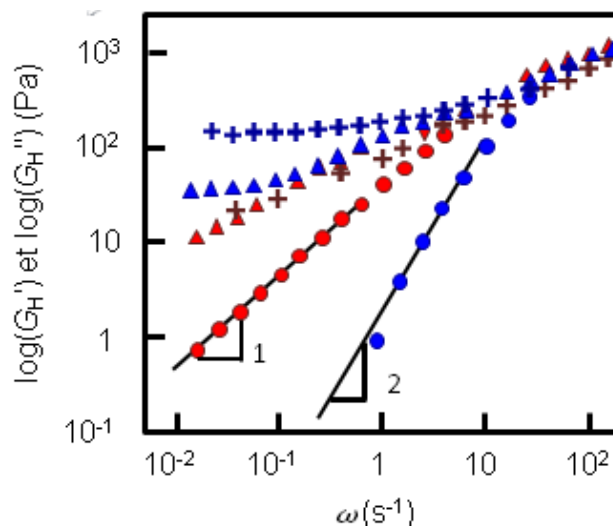


Figure 2.29 : Superposition des données expérimentales de Pelletier *et al.*¹⁰⁸ pour la réponse complexe $G'_H(\omega)$ et $G''_H(\omega)$ de deux couches de polybutadiène adsorbées et gonflées dans une huile hydrocarbonée, en compression, en fonction de la fréquence d'oscillation de la sphère $\omega/2\pi$, pour différentes distances de séparation, 39 nm (+), 45,1 nm (▲), 58,6 nm (●).

En traçant les modules de stockage et de perte du système sur un même graphe, on met en évidence une distance critique de séparation définissant deux régimes de compression :

- *Le premier régime* pour lequel les couches sont très éloignées l'une de l'autre (données (●)) correspond à un module de perte prédominant devant le module de stockage des couches. Autrement dit, la dissipation du solvant domine par rapport à l'élasticité de la couche.
- *Le deuxième régime* apparaît au-dessous d'une certaine distance critique de séparation $D_c \sim 45$ nm, et correspond à un module de stockage $G'_H(\omega)$ des couches supérieur au module de perte $G''_H(\omega)$. Ce dernier devient alors constant (données (▲) et (+)).

Même si les auteurs ne l'expliquent pas ainsi, cela signifie qu'à partir d'une distance critique D_c , il devient plus aisé de déformer les couches (élastiquement) que de faire s'écouler le solvant entre les deux. Ces résultats montrent qualitativement l'existence d'une distance critique de transition entre un régime visqueux dominé par la dissipation du système et un régime élastique à faibles distances de séparation, dominé par la déformation des couches. Ils rappellent de façon frappante les résultats obtenus pour des films élastomères modélisés par Leroy *et al.*⁷⁷ que nous avons décrit au paragraphe 2.3.4.

• Couches de PB-PVP adsorbées et gonflées dans du tétradécane

Granick *et al.*¹⁰⁷ ont étudié les forces de lubrification qui s'exercent entre deux couches de copolymères diblocs (polybutadiène (PB) et poly(vinylpyridine) (PVP)), chacune adsorbées par leur bloc PVP à une surface de mica et dont le bloc de polybutadiène est gonflé par un bon solvant (toluène ou tétradécane). Ils ont également utilisé un appareil à forces de surfaces à géométrie cylindres croisés, comme Klein *et al.*. Le rayon de courbure des cylindres est centimétrique. Le bloc PB a une masse molaire de 38,5 kg/mol et le bloc de PVP de 23,7 kg/mol (avec un indice de polymérisation $< 1,05$). Ils ont appliqué une excitation sinusoïdale de faible amplitude allant de 0,5 à 1 nm à l'un des

cylindres portant l'une des couches de polymères,, de manière à rester dans le régime linéaire¹⁰⁹ et ont mesuré la force de lubrification résultante, pour deux fréquences f de 0,25 et 7,5 Hz. La Figure 2.30 présente l'inverse de la réponse dissipative $G_H''^{-1}$ mesurée pour les deux fréquences d'excitation, en fonction de la distance absolue entre les surfaces de mica.

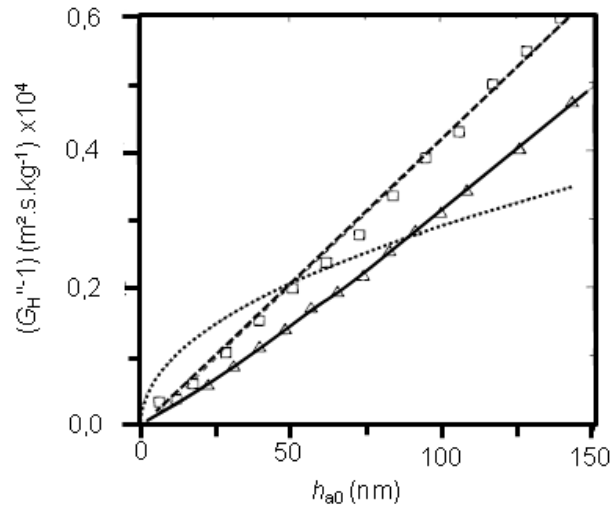


Figure 2.30 : Inverse du module de perte, $G_H''^{-1}$ en fonction de la distance de séparation h_{a0} pour deux couches comprimées de copolymères diblocs gonflées en bon solvant et adsorbées sur des surfaces de mica. La courbe en pointillé représente l'ajustement prédit par le modèle de Pincus *et al.*¹⁰⁵ à basse fréquence ($f = 0,25$ Hz ($\square$) et 7,5 Hz (Δ)). La courbe en tirets représente l'ajustement de l'équation classique de Reynolds pour un fluide newtonien et la courbe en trait plein représente l'ajustement empirique : $G_H''^{-1} \sim h_{a0}^{1,2}$.

La prédiction (équation 2.55) donnée par le modèle de Fredrickson *et al.* dans la zone de forte compression ($h_{a0} \ll 2L_g$) des deux brosses est donnée par la courbe en pointillés. Granick *et al.* ont considéré que la théorie avancée (équation 2.56) en $G_H''^{-1} \sim \sqrt{h_{a0}}$ ne correspondait pas correctement à l'expérience car elle prédit une dissipation de l'écoulement moins grande à petites distances que ce qui est mesuré. Un ajustement empirique (ligne continue) dépendant de la distance absolue a donné une dépendance du module de perte avec h_{a0} tel que : $G_H''^{-1} \sim h_{a0}^{1,2}$. Cet ajustement empirique est intéressant car il donne une dépendance similaire à celle obtenue pour une solution semi-diluée en solvant θ . Cependant, le sens physique de cet ajustement n'est pas expliqué et comme dans le cas de Klein *et al.*⁹³, la réponse élastique du système n'est pas mesurée.

- **Autre interprétation de la forme de $G_H''^{-1}$ aux petites distances: glissement**

Granick *et al.*¹¹⁰ ont plus récemment proposé d'analyser la saturation de la dissipation visqueuse observée à petites distances entre les surfaces, comme résultant d'un phénomène de glissement à la paroi. En travaillant sur des couches de PB-PVP, adsorbées sélectivement sur des surfaces de mica et gonflées en bon solvant (tétradécane), ils ont comparé les mesures de la force hydrodynamique mesurée $F_H(t)$ (Figure 2.31 (a)) supposée correspondre à une situation avec glissement non nul à la paroi, par rapport à ce que prédit l'équation de Reynolds dans un cas de non glissement du liquide $F_R(t)$. Le rapport des deux est défini comme suit :

$$F_b = \frac{F_H(\text{mesurée})}{F_R} \quad 2.60$$

F_b dépend de la longueur de glissement b , définie comme la distance fictive à laquelle l'écoulement s'arrête à l'intérieur de la couche de polymères, selon la relation établie par Vinogradova¹¹¹.

$$F_b = \frac{2h_{a0}}{6b} \left[\left(1 + \frac{h_{a0}}{6b} \right) \ln \left(1 + \frac{6b}{h_{a0}} \right) - 1 \right] \quad 2.61$$

La Figure 2.31 (b) donne la représentation graphique du rapport F_b en fonction de la distance séparant les deux couches. Le rayon de courbure des deux cylindres est de l'ordre de 2 cm.

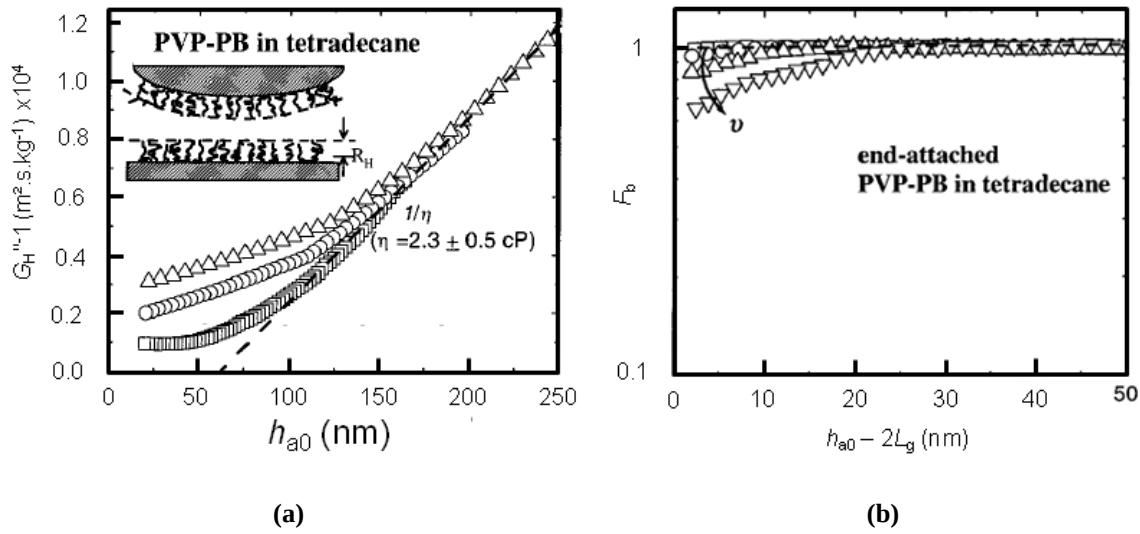


Figure 2.31 : (a) Réponse dissipative de l'écoulement de tétradécane entre deux couches de PB-PVP, adsorbées sélectivement sur des surfaces de mica dont l'une se rapproche de l'autre avec un mouvement oscillant, avec la distance h_{a0} . Les trois courbes sont réalisées pour trois amplitudes d'oscillation différentes 0,6 nm (carrés), 1 nm (cercles), 2 nm (triangles). La droite en pointillés correspond à la modélisation de Reynolds dans le cas d'un écoulement classique de fluide newtonien. (b) Rapport F_b en fonction de la distance entre les deux couches de polymères $h_{a0} - 2L_g$, aux trois amplitudes d'excitation.

Un point remarquable dans leurs données est qu'ils observent (Figure 2.31 (a)) une réponse dissipative qui dépend de l'amplitude des oscillations. Le deuxième point intéressant à relever concerne la Figure 2.31 (b). Le rapport entre la dissipation effectivement mesurée et celle attendue par Reynolds montre une dépendance de la longueur de glissement avec l'amplitude des oscillations. Plus cette amplitude augmente, plus la longueur de glissement devient importante. Ceci est une manière de comprendre l'excès de fluidité observé : le solvant glisserait sur les couches au lieu d'être arrêté. Deux remarques peuvent être faites à ce point :

- i) Steinberger¹⁰¹ a montré de façon convaincante qu'il n'est pas correct d'obtenir une longueur de glissement à partir d'une analyse locale de courbe (Figure 2.31 (a)).
- ii) Mesurer une longueur de glissement qui dépend de l'amplitude des excitations implique une réponse non linéaire du système, particulièrement difficile à prendre en compte dans une expérience de

SFA dynamique, où le taux de cisaillement varie de façon importante en fonction de la distance à l'axe du système et que les autres équipes n'ont pas remarqué.

2.3.7 Nano-rhéologie de fondus de polymères

Derail *et al.*¹⁰⁹ ont étudié un système un peu différent, formé d'un *fondus* de polymères (polybutadiène) confiné entre un plan et une sphère en verre métallisés ($R = 1$ mm). Nous ne sommes plus à proprement parler dans le régime de sonde fluide présenté précédemment, puisqu'on regarde la nano-rhéologie de fondus de polymères enchevêtrés et présentant donc, en volume, une réponse élastique mesurable. Cependant, des chaînes du fondu ont tendance à s'adsorber sur les deux surfaces comme c'est généralement le cas pour des polymères. Il est alors tentant de voir ces expériences comme une sonde fluide viscoélastique testant des couches de polymères adsorbés. La masse molaire du polymère est de 10 kg/mol ($I_p = 1,2$). Les couches baignent donc dans un fluide très visqueux. Il n'est alors pas possible d'approcher en continu la sphère car la force de Reynolds est forte. Ils font donc avancer la sphère par paliers de distance, puis la font osciller à une faible amplitude de 1 à 2 nm autour de ce palier. Comme Pelletier *et al.* ils mesurent les modules de stockage $G_H'(\omega)$ et de perte $G_H''(\omega)$ à différentes distances de séparation (de 448 à 6,7 nm) et en fonction de la fréquence des oscillations de la sphère ($0,1 \text{ Hz} < f < 100 \text{ Hz}$). Ils comparent des mesures des modules $G_H'(\omega)$ et $G_H''(\omega)$ à celles obtenues par une mesure *en volume* avec un rhéomètre dynamique classique, (courbes en trait noir pointillés), Figure 2.32. Les mesures en volume sont appelées les mesures « bulk ».

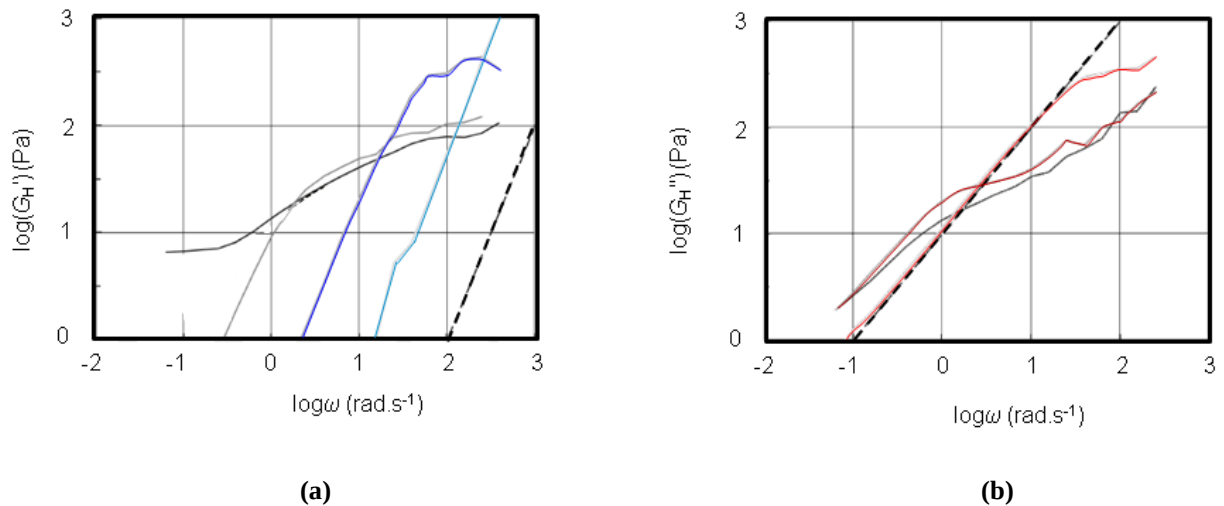


Figure 2.32 : Derail *et al.*¹⁰⁹ (a) Représentation logarithmique du module de stockage $G_H'(\omega)$ en fonction de la fréquence d'oscillations ω pour différentes distances de séparation : 448 nm (bleu ciel), 371 nm (bleu foncé), 89 nm (gris), 6,7 nm (noir). (b) Représentation logarithmique du module de perte $G_H''(\omega)$, en fonction de la fréquence d'oscillations ω pour différentes distances de séparation : 448 nm (rouge), 371 nm (bordeaux), 89 nm (gris), 6,7 nm (noir). (a) et (b) La courbe en traits pointillés est celle obtenue par rhéométrie classique en volume.

Ils observent ainsi que le système n'a pas la même réponse mécanique selon les deux techniques de mesure. En effet, le module de stockage $G_H'(\omega)$ voit sa courbe en fonction de la fréquence se décaler vers les basses fréquences par rapport au cas « bulk », à partir d'une distance de séparation entre la

sphère et la couche relativement grande : $D \sim 448$ nm. De même pour le module de perte $G_H''(\omega)$, ses courbes en fonction de la fréquence sont également décalées vers les basses fréquences par rapport à celle du volume, mais à partir de distances de séparation plus petites que dans le cas de $G_H'(\omega)$ ($D < 200$ nm). Derail *et al.* interprètent qualitativement ces résultats en termes de variations de la distribution des boucles et queues des chaînes adsorbées sur les deux surfaces, avec la distance de séparation.

Si l'on tente la même interprétation que pour les résultats de Pelletier *et al.* en reportant sur un même un graphe les modules de stockage et de perte (Figure 2.33), il apparaît, comme nous l'avons remarqué pour Pelletier *et al.* (Figure 2.29), une réponse élastique qui prédomine sur la réponse dissipative à courtes distances.

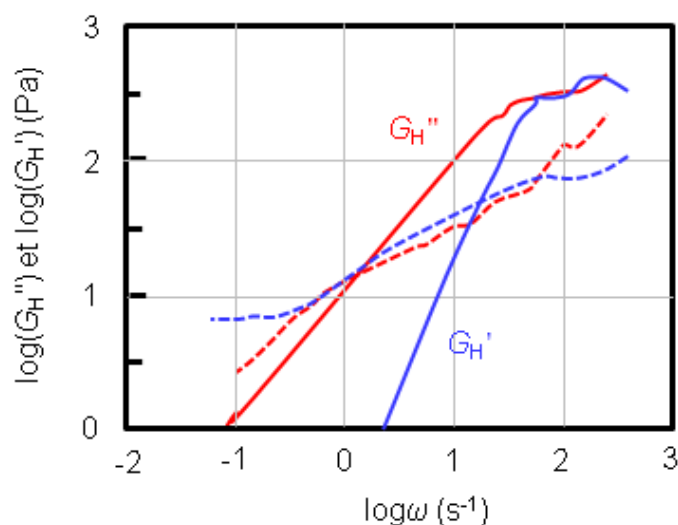


Figure 2.33 : Représentation en échelle semi-logarithmique du module de stockage $G_H'(\omega)$ et du module de perte $G_H''(\omega)$ donnés par Derail *et al.* ¹⁰⁹, pour deux couches de polybutadiène plongées dans un fondu du même polymère et approchées l'une de l'autre avec une sphère de rayon de courbure 1 mm. En rouge est représenté le module de perte $G_H''(\omega)$ et en bleu le module de stockage $G_H'(\omega)$, pour deux distances de séparation : en trait plein : $h_{a0} = 37$ nm et en pointillés : $h_{a0} = 6,7$ nm. Le module de stockage devient plus important que la dissipation à partir d'une distance critique $D_c = 8,6$ nm.

L'apparition d'une réponse élastique dominante aux petites distances de séparation semble donc être générale à différents systèmes, comme nous venons de le voir : couches adsorbées de polymères en présence de solvant ou de fondu et films élastomères sollicités par un fluide ne pénétrant pas le film (données de Leroy *et al.* ⁷⁷ présentées au paragraphe 2.3.3), mais *l'origine de cette élasticité qui apparaît à une distance relativement grande dans les systèmes polymères n'est pas évidente car les échelles moléculaires pouvant conduire à des anomalies de réponse mécanique sont a priori nettement plus petites.*

Questions en suspens

La compréhension de la réponse complexe d'une brosse de polymère à une sollicitation dynamique compressive reste encore inexpliquée par plusieurs aspects : des dépendances des modules de stockage et de perte avec la distance de séparation ont été observées qualitativement mais sans explication de leur origine. De même pour la prédominance de la réponse élastique sur la réponse dissipative à courtes distances. Le modèle existant ¹⁰⁵ qui repose sur des bases bien établies par ailleurs, n'a pas été vérifié de manière complète. Bien que certaines études présentées ⁹³ semblent être en bon accord avec cette modélisation pour la réponse dissipative, d'autres études ¹⁰⁷ montrent des écarts nets, et dans toutes les études que nous avons trouvées, la réponse élastique n'a pas été déterminée et donc comparée à la théorie proposée.

Dans notre étude, nous avons cherché à dépasser ces limitations en se focalisant sur trois questions soulevées par ces diverses expériences et analyses présentées ci-dessus:

- 1) Dans la lignée des résultats de S. Leroy sur les propriétés mécaniques de films d'élastomères, nous nous sommes demandés si le module du film élastique changeait véritablement avec l'épaisseur et pour ce faire, nous avons cherché s'il était possible de déterminer ce module de manière indépendante de celle de la sonde fluide.
- 2) Nous nous sommes également demandés qu'elles étaient les limites de sensibilité de la sonde fluide et notamment, si celle-ci permettait de mesurer complètement la réponse dynamique de brosses de polymères qui sont des objets fins, très déformables et pénétrés par le fluide oscillant, dont on peut faire varier les caractéristiques mécaniques en jouant sur les paramètres moléculaires. Il s'agit donc de systèmes de choix pour pousser les méthodes d'analyse liées à la sonde fluide.
- 3) Enfin, nous avons cherché à comprendre comment la réponse mécanique d'une brosse gonflée par un bon solvant dépendait de ses paramètres moléculaires.

Les chapitres suivants sont consacrés à la description des systèmes et des méthodes expérimentales que nous avons développées pour chercher à apporter des réponses à ces questions, puis à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Annexe : liste des valeurs numériques de la fonction $g_k(x)$

Dans le tableau 2.34 nous avons reporté les valeurs calculées de la fonction $g_k(x)$, intervenant dans la fonction complexe du modèle de Leroy *et al.* (cf. équation 2.28) décrivant la réponse mécanique d'un film élastique à une compression par une sonde fluide. Trois cas sont indiqués : pour le film élastique épais ($g_k(x)$), pour le film élastique compressible ($g_n(x)$) et pour le film élastique incompressible ($g_{1/2}(x)$).

x	$\text{Im}(g_k)$	$\text{Re}(g_k)$	$\text{Im}(g_n)$	$\text{Re}(g_n)$	$\text{Im}(g_{1/2})$	$\text{Re}(g_{1/2})$
0,1	1,25827	1,84817	1,63078	1,43502	1,39404	0,741057
0,12	1,27134	1,81991	1,62975	1,39591	1,38241	0,722387
0,14	1,28941	1,79986	1,6285	1,35695	1,37079	0,703982
0,17	1,33565	1,77346	1,62621	1,2988	1,35335	0,676876
0,2	1,40245	1,73483	1,62337	1,24095	1,33591	0,650369
0,24	1,50326	1,64843	1,61849	1,16433	1,31266	0,615961
0,28	1,59211	1,52357	1,61271	1,08898	1,28942	0,582619
0,33	1,66211	1,3353	1,60668	0,994994	1,26038	0,542442
0,4	1,67664	1,06545	1,5961	0,853809	1,21976	0,488993
0,5	1,58509	0,747265	1,54267	0,638564	1,16186	0,4183
0,6	1,44388	0,526485	1,43677	0,451753	1,10424	0,354262
0,7	1,30095	0,37969	1,30923	0,315881	1,04711	0,296853
0,8	1,17253	0,281462	1,18491	0,223841	0,990736	0,246021
1	0,967106	0,166923	0,977477	0,120499	0,881746	0,163586
1,2	0,817209	0,107533	0,824095	0,0710554	0,780756	0,104971
1,4	0,705509	0,073751	0,709973	0,045114	0,691145	0,0662465
1,7	0,584173	0,0456757	0,586593	0,025329	0,581168	0,0337913
2	0,497873	0,0305187	0,499269	0,0155885	0,497591	0,018296
2,4	0,415639	0,0193869	0,416373	0,00903204	0,415976	0,00896626
2,8	0,356587	0,0132008	0,357007	0,00569077	0,356906	0,00486433
3,3	0,302742	0,00876016	0,30297	0,00347721	0,302955	0,00252648
4	0,249866	0,0054182	0,249977	0,00195284	0,24998	0,00117141
5	0,199945	0,00310249	0,199993	0,00099994	0,199996	0,00047995
6	0,16664	0,00196705	0,166664	0,000578687	0,166666	0,000231473
7	0,142843	0,00133807	0,142856	0,000364426	0,142857	0,000124946
8	0,124992	0,000958327	0,124999	0,000244138	0,125	7,32417e-05
10	0,0999966	0,000548599	0,0999998	0,000125	0,1	3e-05

Figure 2.34 : Valeurs numériques de la fonction complexe $g_k(x)$ (parties réelle et imaginaire) en fonction de x , calculées par S. Leroy⁷⁷ dans trois cas : pour le film épais élastique, (colonnes $\text{Im}(g_k)$ et $\text{Re}(g_k)$), pour le film mince compressible (colonnes $\text{Im}(g_n)$ et $\text{Re}(g_n)$) et pour le film mince incompressible (colonnes $\text{Im}(g_{1/2})$ et $\text{Re}(g_{1/2})$).

Chapitre 3

Dispositif expérimental : appareil à forces de surfaces

Table des matières

3.1. Rappel du principe de l'expérience	95
3.2. Description de l'appareil à forces de surface dynamiques du LPMCN	96
3.2.1. Isolation des vibrations extérieures et des poussières.....	96
3.2.2. Vue d'ensemble du SFA.....	97
3.2.3. Mécanique du SFA (1)	97
3.2.4. Capteur de force (2).....	99
3.2.5. Capteur de la distance de séparation sphère – échantillon (2).....	105
3.2.6. Chaîne d'acquisition des données (3).....	110
3.3. Protocole expérimental	111
3.3.1. Nettoyage du matériel ou « De la chasse aux poussières »	111
3.3.2. Montage des surfaces.....	111
3.3.3. Mise en place du solvant entre la sphère et l'échantillon	112
3.3.4. Recherche du contact sphère - échantillon	113
3.3.5. Calibrations des capteurs de force et de position.....	114
3.3.6. Définition du « contact » sphère-échantillon et distance absolue.....	114
3.3.7. L'expérience	116
3.4. Analyse des données brutes : détermination de la raideur machine	117
3.4.1 Courbes expérimentales typiques et corrections	117
3.4.2 Correction de raideur machine	123

Annexe 1	Détermination de la raideur du bilame 1 via une série de mesure de sa fréquence de résonance à différentes masses.	130
-----------------	--	------------

Annexe 2	Détermination de la fonction de transfert du bilame 1 et du facteur de qualité Q	130
-----------------	---	------------

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail le dispositif utilisé au cours de cette thèse, un appareil à forces de surface dynamiques (SFA), développé au LPMC¹¹², permettant d'étudier les interactions entre surfaces solides macroscopiques séparées par des distances mésoscopiques ou nanométriques. L'un des objectifs majeurs de ce travail de thèse a été de réaliser des expériences de nano-rhéologie sur des couches de polymère gonflées par un bon solvant, en utilisant une sonde « fluide » i.e. un écoulement de liquide, afin d'en déduire les propriétés mécaniques de ces couches et de l'interface polymère - liquide. L'utilisation d'un SFA en mode dynamique (1.3.1 chap. 2) sur des couches très fines nécessite de connaître avec précision un certain nombre de paramètres mécaniques du dispositif expérimental. En particulier, nous avons montré que la « raideur » de la machine devait être déterminée et prise en compte avec grand soin, ce qui nous a conduit à développer de la métrologie. Nous avons ainsi contribué à proposer une nouvelle définition de la raideur de la machine et à en modifier le mode de mesure.

Organisation du chapitre

Dans un premier temps, nous décrivons les caractéristiques de la machine, et le grand intérêt qu'elle présente grâce à ses deux modes de fonctionnement (statique et dynamique). Nous insistons également sur la particularité de la mesure de la distance entre les surfaces qui est malheureusement une mesure relative contrairement aux appareils à forces de surfaces plus classiques.

Dans un second temps, nous présentons le protocole expérimental que nous avons élaboré pour réaliser nos mesures, en mettant notamment l'accent sur les mesures draconiennes que nous avons prises pour éviter la contamination des surfaces lors de l'expérience.

Nous terminons ce chapitre en définissant la raideur de la machine, sa modélisation et son mode de mesure, afin de s'en affranchir dans l'analyse des expériences sur couches de polymères. Nous présentons alors les corrections (en distance et en forces) apportées aux données brutes obtenues avec l'appareil afin d'en déduire la réponse mécanique des couches de polymères supportées.

3.1. Rappel du principe de l'expérience

Nous avons étudié la sensibilité d'une expérience de sonde fluide (cf. 1.3.2 chap. 2) pour caractériser la réponse mécanique de couches modèles de polymère (polydiméthylsiloxane) ancrées sur un substrat plan. En pratique, la sonde fluide (Figure 3.1) est réalisée par un écoulement de liquide créé par une sphère. Cette sphère en pyrex est formée à partir d'une tige fondue au chalumeau et a un rayon de courbure R typique de 3 mm. La sphère s'approche de la couche avec un mouvement de translation auquel peut être superposé un mouvement d'oscillations permettant d'étudier la réponse dynamique de la couche molle. Le liquide utilisé pour sonder les couche de polymère greffées est de l'huile silicone Rhodorsil V20 qui est un PDMS de petit poids moléculaire ($2800 < M_n < 3200$ g/mol) et de viscosité $\eta = 20$ mPa.s, environ 20 fois celle de l'eau. C'est un relativement bon solvant des chaînes de PDMS, on s'attend donc à ce qu'il gonfle les chaînes greffées. De manière plus générale, suivant la nature des échantillons, d'autres liquides peuvent être utilisés (eau, eau+glycérol etc.) et plusieurs situations expérimentales peuvent être rencontrées : si l'échantillon étudié est uniquement un wafer de silicium ou une couche élastique imperméable au solvant, alors l'écoulement est confiné entre la sphère et la surface plane. En revanche, si l'échantillon est une couche de polymère greffée (ou adsorbée) sur un substrat plan et gonflée par le solvant, son écoulement pourra éventuellement pénétrer la couche.

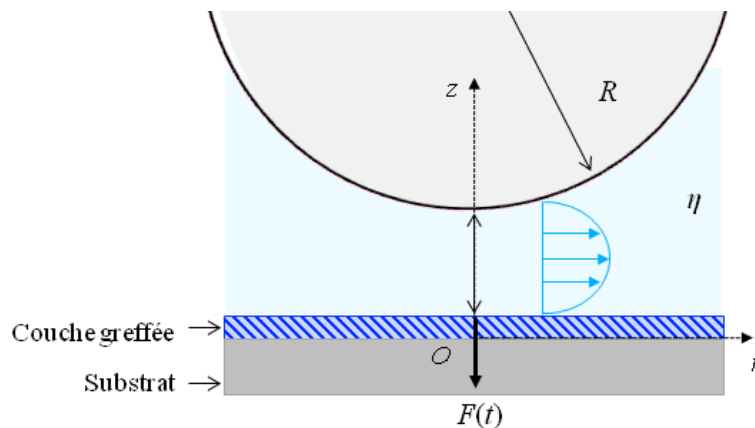


Figure 3.1: Schéma de principe de l'expérience : l'écoulement de liquide entre la sphère de rayon R et la couche induit une force hydrodynamique $F(t)$ qui vient solliciter l'ensemble couche - substrat.

Le système étudié est lié à un repère (Orz) , dont l'axe z passe par le centre de la sphère et est normal au substrat plan, l'axe radial r est parallèle à la surface du substrat. Dans un premier temps, nous ne définissons pas de manière précise la distance sphère – échantillon, ni l'origine de cette distance qui peut être sur la partie supérieure de la couche (en contact avec le liquide) ou sur sa partie inférieure ancrée sur le substrat. Nous préciserons par la suite cette définition des distances.

Nous rappelons que la machine peut être utilisée selon deux modes (1.2 et 1.3.1 chap. 2) :

- le *mode quasi-statique* dans lequel la sphère a seulement un mouvement de translation suivant l'axe Oz , ce qui donne lieu à une force transmise: $F(t) = F_{dc}(t)$ et à une distance de séparation $h_{dc}(t)$.

- le *mode dynamique* dans lequel la sphère a un mouvement d'oscillations superposé à celui de translation, ce qui donne lieu à une force transmise (équation 2.8 chap. 2) : $F(t) = F_{dc}(t) + \text{Re}(\tilde{f}_{dyn} e^{j\omega t})$ et à une distance de séparation (équation 2.6 chap. 2) : $h_{dc}(t) + h_{dyn} \cos(\omega t)$. Le rapport de l'amplitude complexe de la force dynamique $\tilde{f}_{dyn}$, sur l'amplitude des oscillations h_{dyn} , définit la réponse complexe du système (équation 2.9 chap. 2) : $\tilde{GW}(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$. **Lors d'une expérience, l'appareil donne une mesure directe de la réponse dynamique de l'échantillon, $\tilde{GW}_{mes}$, et donc de chacune de ses composantes, G'_{mes} en phase avec l'excitation et G''_{mes} en quadrature de phase avec l'excitation. $\tilde{GW}_{mes}$ est directement reliée à la réponse complexe du système $\tilde{GW}(\omega)$ comme nous le verrons dans ce chapitre.**

3.2. Description de l'appareil à forces de surface dynamiques du LPMCN

3.2.1. Isolation des vibrations extérieures et des poussières

Mesurer la réponse en force de couches molles d'épaisseur nanométrique (cf. Tableau 4.3 chap. 4) est délicat car le système sera facilement sujet aux vibrations extérieures, aux changements de température lorsque l'on pénètre dans la salle du SFA et aux contaminations de surface. L'appareil à forces de surface utilisé est donc isolé des vibrations environnantes grâce à un système « masse – ressort – amortisseur » représenté sur la Figure 3.2.

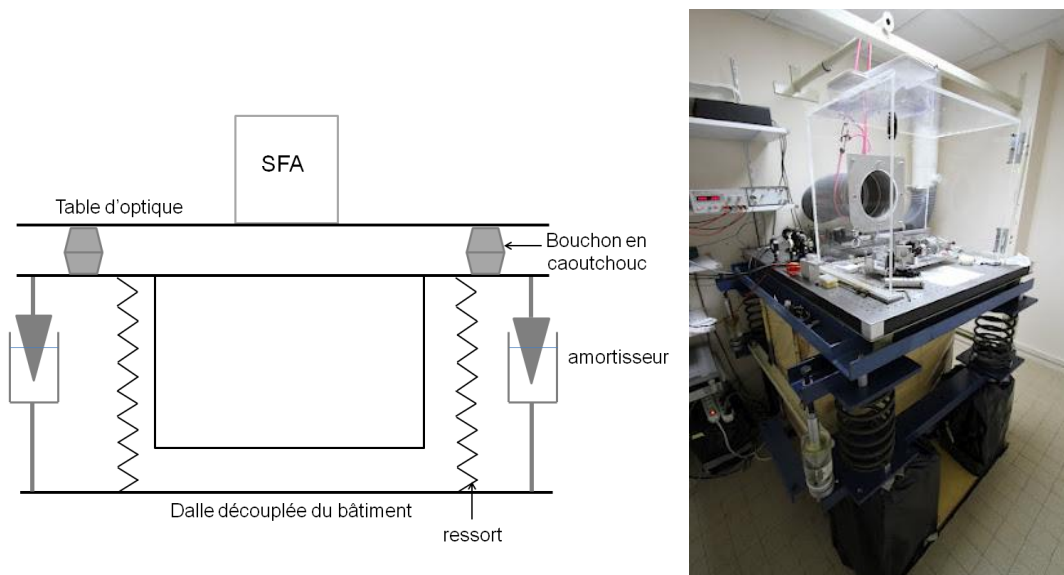


Figure 3.2 : Schéma et photographie du système anti-vibrations de la machine à forces de surface.

La machine repose sur une table optique, elle-même posée sur une masse d'environ une tonne par l'intermédiaire de bouchons en caoutchouc. Le tout est relié à une dalle décollée du bâtiment par des ressorts dimensionnés pour que les fréquences de coupures soient de quelques Hertz. Quatre

amortisseurs coniques évitent la résonance du système. La machine elle-même est placée dans une boîte de plexiglas posée sur de la mousse isolante (Figure 3.2) pour limiter le bruit mécanique et la contamination des surfaces par des poussières. La température dans la pièce du SFA lui-même n'est pas régulée contrairement à la salle où se fait l'acquisition des mesures.

3.2.2. Vue d'ensemble du SFA

L'appareil à forces de surface permet de contrôler et mesurer le déplacement relatif d'une sphère par rapport à un plan et de mesurer la force transmise au plan. Il est donc nécessaire d'expliquer comment se font les déplacements (mécanique (1)), les mesures (capteurs (2)) et quelle est la chaîne d'acquisition des données (électronique (3)). La Figure 3.3 montre le schéma de principe de l'appareil utilisé en distinguant ses trois parties: (1), (2) et (3) que nous détaillons dans les quatre paragraphes qui suivent (3.2.3, 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6).

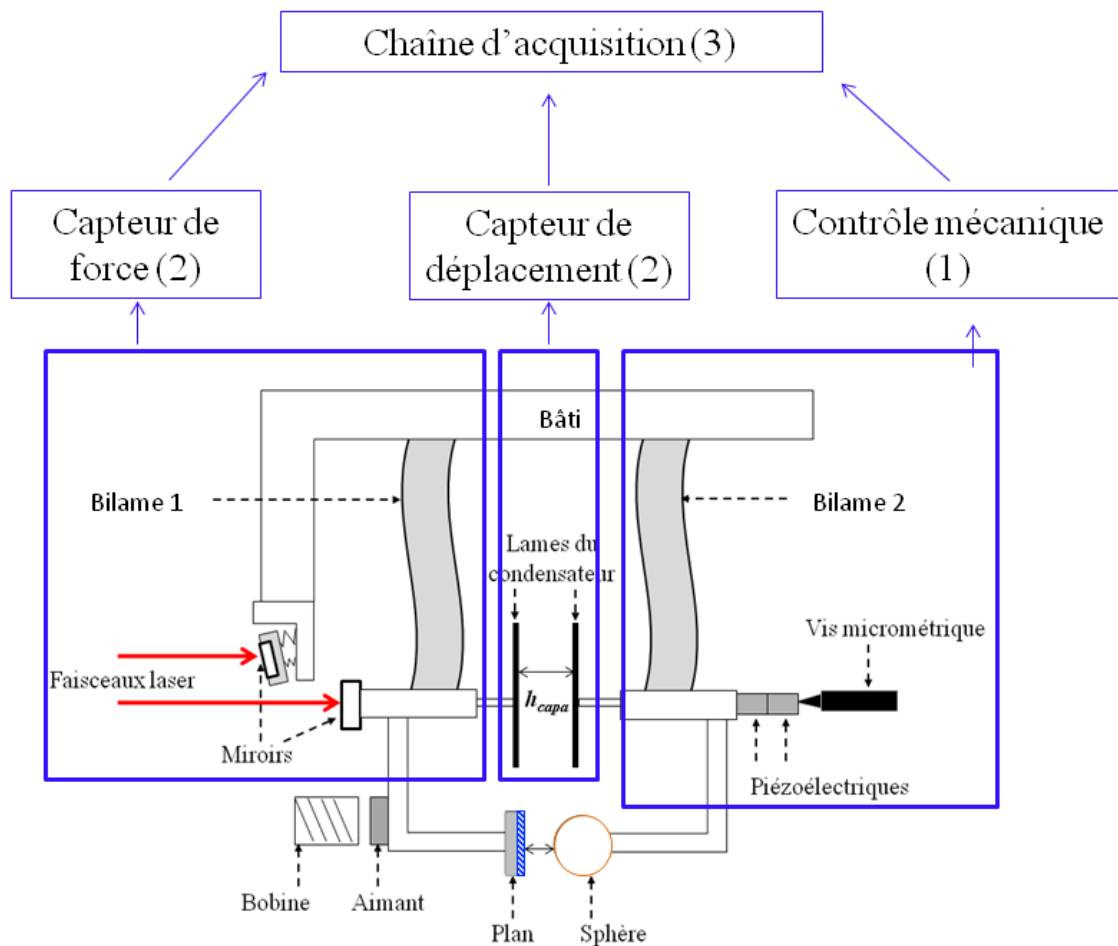


Figure 3.3 : Schéma de principe de l'appareil à forces de surface utilisé.

3.2.3. Mécanique du SFA (1)

La machine se compose de deux parties reliées entre elles par le bâti. La première partie est celle de l'échantillon (cf. Figure 3.3). La deuxième partie est celle de la sphère. En fait, l'échantillon

est fixé sur un bilame élastique dont la déformation permet de mesurer la force appliquée (bilame 1, Figure 3.3 et Figure 3.4). La sphère est fixée à l'extrémité d'un deuxième bilame (bilame 2) qui sert à assurer le guidage en translation de celle-ci lors de sa mise en mouvement (cf. (1) Figure 3.3).

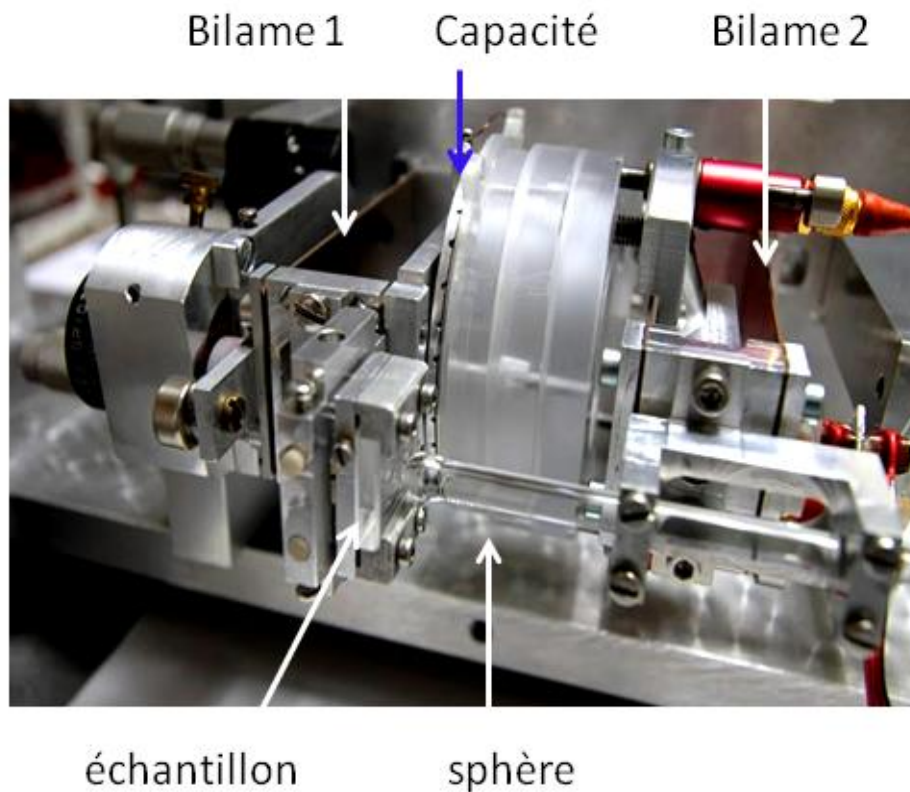


Figure 3.4 : Photographie du SFA utilisé en configuration normale. La sphère est fixée au bilame 2 assurant son guidage en translation et l'échantillon est fixé au bilame 1 intervenant dans le capteur de force. La capacité constitue le capteur de déplacement.

Le déplacement de la sphère est contrôlé par trois transducteurs (cf. (1) Figure 3.3). Une vis micrométrique motorisée ou picomoteur¹¹³ qui permet d'avancer ou de reculer la sphère « grossièrement ». Deux éléments piézoélectriques contrôlent le déplacement fin : le premier permet d'imposer un mouvement de translation à une vitesse comprise entre 2 et 200 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$ sur une course de 5 μm et le deuxième permet de superposer une petite oscillation sinusoïdale d'amplitude allant de 5 à 15 $\text{\AA}$ et de fréquence comprise entre 0 et 100 Hz.

Finalement, du point de vue de la « mécanique » du SFA, on note sur la Figure 3.4, la présence d'un système bobine – aimant relié au porte-échantillon qui permet de réaliser les calibrations des capteurs de force et de distance nécessaires avant toute mesure.

La distance relative sphère-échantillon et la force appliquée sur l'échantillon sont mesurées indépendamment par deux capteurs que nous décrivons de façon plus détaillée dans les deux paragraphes suivants.

3.2.4. Capteur de force (2)

Pour mesurer la force exercée sur l'échantillon (cf. (2) Figure 3.3), on se ramène à deux mesures : une mesure de déplacement du bilame 1 et une mesure de sa raideur et de sa fonction de transfert dynamique. Tant que l'on reste dans le cadre de la réponse linéaire de ce bilame, son extrémité se déplace proportionnellement à la force imposée. En multipliant ce déplacement par la raideur du bilame dans le cas statique, ou par sa réponse fréquentielle dans le cas dynamique, nous obtenons les mesures des forces statiques et dynamiques.

- **Mesure de la déflexion du bilame 1**

Le déplacement du bilame 1 est déterminé grâce à un interféromètre de type Nomarski¹¹⁴ qui utilise deux faisceaux de polarisations perpendiculaires. Un faisceau se réfléchit sur un miroir fixé à l'extrémité du bilame relié à l'échantillon, et l'autre sur un miroir de référence lié au bâti immobile, comme indiqué sur la Figure 3.5.

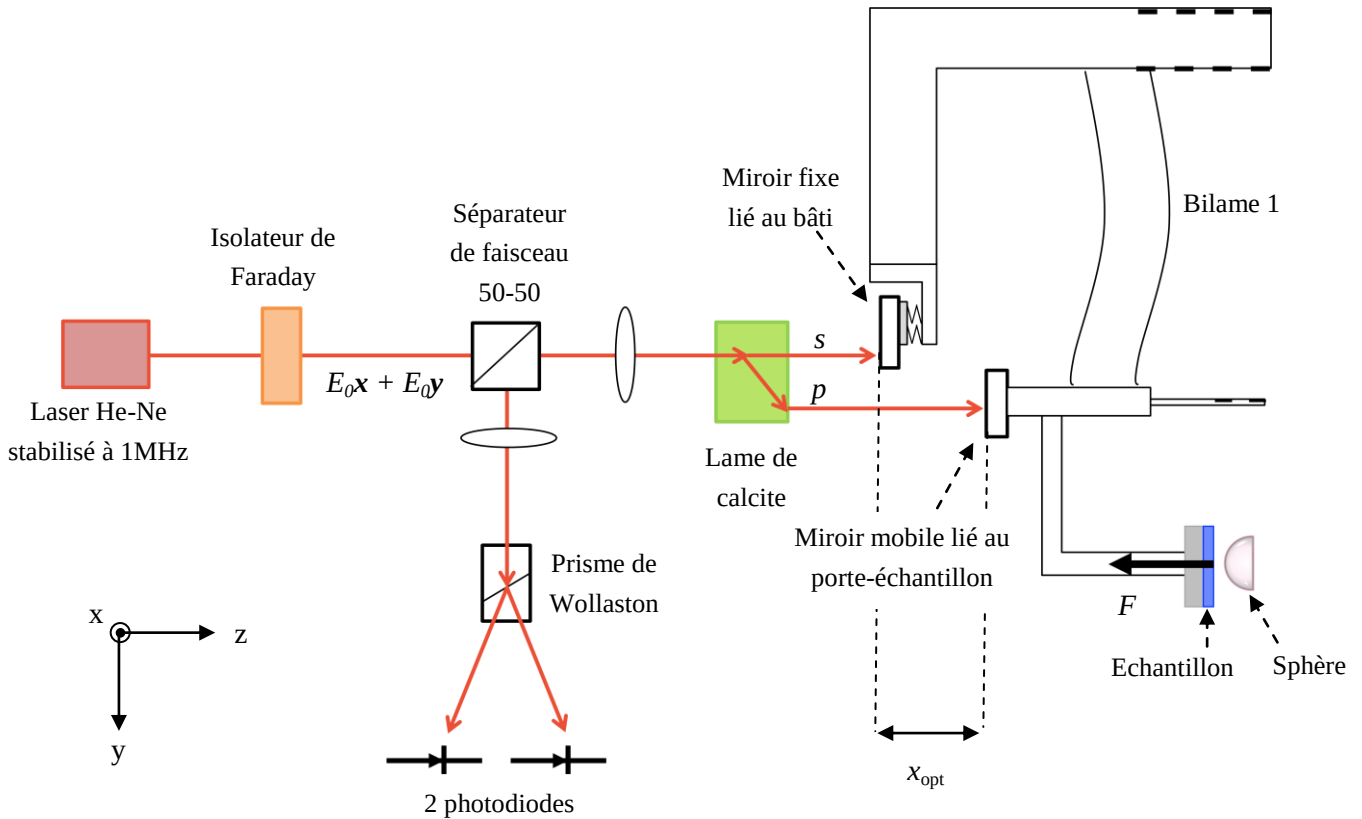


Figure 3.5 : Interféromètre de Normaski utilisé dans le capteur optique de force.

Plus précisément, un laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm) stabilisé à 1 MHz, de référence Melles Griot 05STP903, produit un faisceau lumineux qui passe à travers un isolateur de Faraday. La lumière ressort ainsi polarisée à 45° des lignes neutres ($\vec{x}$ et $\vec{y}$) d'un cristal de calcite, avec une intensité lumineuse I_0 et un champ électrique $\vec{E}_0\vec{x} + \vec{E}_0\vec{y}$, où $\vec{E}_0 = E_0 e^{i\omega t}$ et $E_0 \propto \sqrt{I_0}$. Elle passe alors à travers une lame de calcite (cf. encadré) qui permet de la décomposer en deux faisceaux parallèles

d'égales intensités et de polarisations perpendiculaires s ($E_0\vec{x}$) et p ($E_0\vec{y}$) qui viennent se réfléchir sur les deux miroirs.

Comme les miroirs sont séparés d'une distance x_{opt} , les faisceaux se retrouvent déphasés d'une quantité ψ après réflexion telle que:

$$\psi = \frac{4\pi x_{opt}}{\lambda} \quad 3.1$$

Avec λ la longueur d'onde du laser. En fait, ceci n'est pas totalement exact car il faut rajouter un déphasage constant dû au parcours dans la lame de calcite.

En déterminant le déphasage ψ , nous pouvons ainsi remonter au déplacement entre les deux miroirs, x_{opt} , qui correspond au déplacement de l'échantillon lorsqu'il est soumis à une force.

Les deux faisceaux réfléchis repassent par le cristal de calcite (cf. encadré ci-contre) pour être recombinaés en un faisceau polarisé elliptiquement, et qui est envoyé, grâce à un séparateur de faisceaux, sur une ligne d'analyse permettant de mesurer ψ . Cette ligne est constituée d'un prisme de Wollaston (cf. encadré ci-contre) dont les lignes neutres sont orientées à 45° des lignes neutres de la calcite. Ainsi, le faisceau elliptique est décomposé en deux faisceaux de polarisations s' et p' combinaisons des polarisations initiales s et p et qui interfèrent alors. Ils sont récupérés par deux photodiodes délivrant un courant électrique proportionnel à l'intensité des deux faisceaux respectivement. Mesurer le déphasage ψ , revient donc à mesurer le contraste entre les intensités de ces deux faisceaux. Les intensités lumineuses sont converties en tensions, V_1 et V_2 via un amplificateur courant - tension telles que :

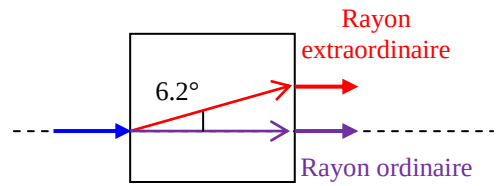
$$V_1 = KI_0[1 + \cos(\psi + \alpha)] \quad 3.2$$

$$V_2 = KI_0[1 - \cos(\psi + \alpha)] \quad 3.3$$

Où K est fixé par le gain de l'amplificateur courant - tension et α est un déphasage constant caractérisant la position initiale des deux miroirs qui, à force nulle, peut changer d'une expérience à l'autre en fonction des dérives thermiques et de la dilatation des matériaux. En plus de donner accès au signal sur chacune des photodiodes, le convertisseur courant - tension effectue également une première

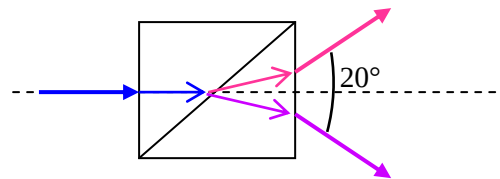
La lame de calcite

La calcite est un matériau biréfringent. Une onde lumineuse (bleu) se propageant dans ce milieu va être décomposée en deux rayons, l'un dit *ordinaire*, non dévié par rapport au trajet initial de l'onde par rapport à l'axe optique, l'autre dit *extraordinaire* qui sera dévié d'un angle de $6,2^\circ$. À la sortie de la lame, les deux faisceaux sont séparés d'une distance de 3,3 cm pour une lame d'épaisseur 34,9 cm.



Le prisme de Wollaston

Il est composé de deux prismes de calcite collés l'un à l'autre. Lorsqu'une onde lumineuse le traverse (bleu), le rayon ordinaire dans le premier prisme devient le rayon extraordinaire dans le second, et vice-versa. Ainsi, chacun des deux faisceaux subit une déviation symétrique par rapport à la direction du faisceau incident. L'onde est donc décomposée en deux faisceaux séparés de 20° , à sa sortie du Wollaston.



mise en forme du signal donnant accès à une tension V_{opt} indépendante de K et proportionnelle à la fonction de contraste des deux faisceaux interférant :

$$V_{\text{opt}} \sim \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \sim A \cos(\psi + \alpha) \quad 3.4$$

La mesure de V_{opt} donne un accès direct au cosinus du déphasage ψ et donc au déplacement x_{opt} .

En pratique, on s'affranchit du déphasage constant α avant chaque expérience, en utilisant un compensateur de Babinet (cf. encadré ci-contre) positionné après l'isolateur de Faraday. Grâce à ce compensateur, il est possible d'introduire un déphasage β supplémentaire, de telle sorte que celui-ci compense parfaitement α , c'est-à-dire que la somme $\alpha + \beta$ soit égale à $\pi/2$. De cette manière V_{opt} s'écrit :

$$V_{\text{opt}} = A \sin\left(\frac{4\pi x_{\text{opt}}}{\lambda}\right) \quad 3.5$$

Il est intéressant de noter que la sensibilité de la mesure de ψ , $\frac{dV_{\text{opt}}}{dx}$, et donc du déplacement x_{opt} , n'est pas constante. De plus si le déplacement du plan devient supérieur à $\lambda/2$, on aura une indétermination de x_{opt} et on parlera de « repliement » de la force.

Expérimentalement, des coefficients de réflexion et de transmission non rigoureusement identiques (i.e. les cubes séparateurs et les miroirs) peuvent introduire des variations de l'intensité lumineuse I_0 . La tension effectivement mesurée $V_{\text{opt,mes}}$, s'écrit alors :

$$V_{\text{opt,mes}} = X + Y \sin \psi \quad 3.6$$

où X et Y sont des coefficients traduisant les effets parasites. Ces coefficients peuvent être déterminés à partir de la valeur maximale $V_{\text{opt,mes}}^{\text{max}}$ et minimale $V_{\text{opt,mes}}^{\text{min}}$ du signal mesuré. En remplaçant ψ , X et Y par leurs expressions respectives, $V_{\text{opt,mes}}$ devient :

$$V_{\text{opt,mes}} = \frac{V_{\text{opt,mes}}^{\text{max}} + V_{\text{opt,mes}}^{\text{min}}}{2} + \frac{V_{\text{opt,mes}}^{\text{max}} - V_{\text{opt,mes}}^{\text{min}}}{2} \sin\left(\frac{4\pi x_{\text{opt}}}{\lambda}\right) \quad 3.7$$

D'où l'on déduit la relation permettant de déterminer le déplacement x_{opt} du miroir lié à l'ensemble échantillon - substrat en fonction de la mesure de la tension $V_{\text{opt,mes}}$:

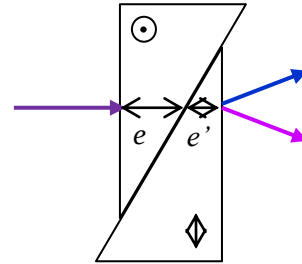
$$x_{\text{opt}} = \frac{\lambda}{4\pi} \arcsin\left(\frac{2V_{\text{opt,mes}} - (V_{\text{opt,mes}}^{\text{max}} + V_{\text{opt,mes}}^{\text{min}})}{V_{\text{opt,mes}}^{\text{max}} - V_{\text{opt,mes}}^{\text{min}}}\right) \quad 3.8$$

Si l'appareil est utilisé en mode dynamique, l'expression 3.8 s'écrit comme la somme de deux termes :

Le compensateur de Babinet

Il permet de mesurer la différence de marche produite par une lame biréfringente. Il est composé de deux prismes biréfringents de même angle, mais d'axes ordinaires et extraordinaires croisés. L'un des prismes coulisse sur l'autre de manière à contrôler son épaisseur (e') traversée par le rayon lumineux et donc la différence de marche entre les rayons ordinaire et extraordinaire associés. Le déphasage total en sortie des deux prismes est de :

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o)(e - e')$$



$$x_{\text{opt}} = x_{\text{dc}} + \tilde{x}_{\text{dyn}}(\omega)$$

3.9

Où x_{dc} est la partie quasi-statique du déplacement du miroir lié à l'ensemble échantillon- substrat, due au mouvement de translation de la sphère et $\tilde{x}_{\text{dyn}}(\omega)$ est la partie dynamique du déplacement, due au mouvement d'oscillations de la sphère. Dans le mode quasi-statique de l'appareil, x_{opt} se ramène à x_{dc} uniquement.

Connaissant ainsi la déflexion du bilame 1, il est nécessaire de connaître sa raideur ainsi que sa fonction de transfert dynamique pour accéder à la force entre les surfaces, respectivement dans les régimes statique et dynamique. La détermination de ces deux grandeurs est présentées maintenant.

- **Détermination de la réponse mécanique du bilame 1**

- En mode quasi-statique

Pour déterminer la raideur du bilame 1 dans le mode quasi-statique, nous déterminons sa réponse mécanique face à une sollicitation connue. Cette sollicitation est exercée grâce à un système bobine – aimant représenté sur la Figure 3.6 (a). Via la bobine, nous imposons une force à l'aimant relié au porte-échantillon et au bilame 1 qui va se déplacer en conséquence. La réponse mécanique du bilame peut être modélisée par un système¹¹³ composé d'un ressort de constante de raideur k_b mis en parallèle avec un amortisseur. On note m^* la masse effective mise en mouvement lors du déplacement de l'échantillon. L'ensemble a un facteur de qualité Q (Figure 3.6 (b)).

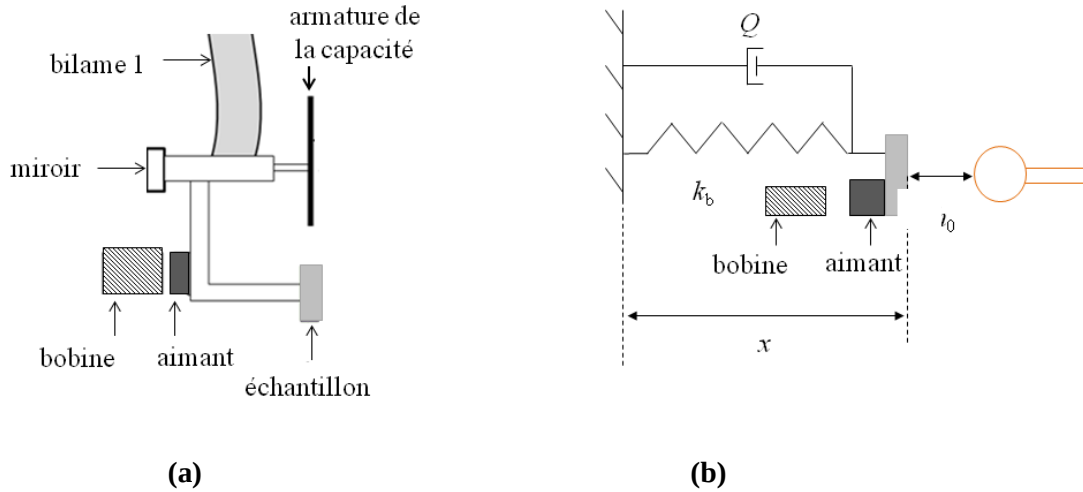


Figure 3.6 : (a) Schéma de la partie mécanique de la machine contenant le bilame 1. (b) Modélisation mécanique du système bilame 1, porte-échantillon, échantillon par un système masse-ressort de constante de raideur k_b , d'élongation x et d'amortissement visqueux (Q) avec l'aimant fixé à l'échantillon (carré gris) et la bobine (rectangle hachuré) proche de l'aimant pour induire une force statique ou dynamique sur l'ensemble échantillon-substrat.

En pratique, k_b , est déterminée à partir d'une série de mesures en fréquence de façon à être aussi précis que possible. En effet, si k_b est mal déterminée, cette imprécision se répercutera sur la mesure de la force quasi-statique $F_{\text{dc}}(t)$. Lorsque l'on pose une masse m_p à l'extrémité du bilame (i.e. sur le porte-

échantillon), il est possible de mesurer la fréquence de résonance correspondante f^* , reliée à k_b via l'équation :

$$f^* = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_b}{m^* + m_p}} \quad 3.10$$

où m^* est la masse équivalente de l'ensemble bilame, porte-échantillon, échantillon, dans la modélisation utilisée. La mesure de cette fréquence est détaillée en annexe 1 de ce chapitre et a été réalisée par R. Villey. La raideur du bilame déterminée ainsi vaut $k_b = 7200 \pm 140 \text{ N.m}^{-1}$.

Grâce à cette détermination de k_b , nous pouvons déduire la valeur de la force quasi-statique $F_{dc}(t)$ (cf. 1.2 chap. 2) au cours de l'expérience via l'équation suivante :

$$F_{dc}(t) = k_b x_{dc} \quad 3.11$$

où x_{dc} est le déplacement du bilame 1 lorsque la machine est utilisée en mode quasi-statique.

- Calibration statique en force

Pour déterminer la force quasi-statique appliquée à l'échantillon, nous avons vu qu'il fallait connaître le déplacement du bilame 1 correspondant, x_{dc} , qui dépend des tensions extrêmes $V_{opt,mes}^{\min}$ et $V_{opt,mes}^{\max}$ délivrées par le capteur optique (équation 3.8). Celles-ci sont mesurées en imposant un déplacement quasi-statique suffisamment grand au bilame 1, par l'intermédiaire du système bobine-aimant, soumis à une tension sinusoïdale d'amplitude 10 V. La sphère ne bouge pas. V_{opt} est ainsi mesurée en fonction du temps sur une période, de façon à pouvoir déterminer ses *extrema*, cf. Figure 3.7.

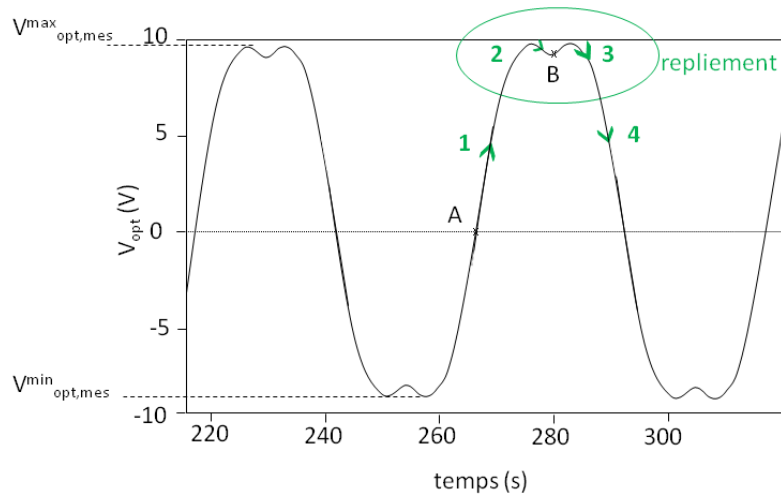


Figure 3.7 : Graphe représentant $V_{opt,mes}$ en fonction du temps sur deux périodes. $V_{opt,mes}^{\min} = -9.8 \text{ V}$ et $V_{opt,mes}^{\max} = 9.8 \text{ V}$.

Notion de repliement

On voit sur la Figure 3.7 que $V_{\text{opt,mes}}$ n'est pas une vraie sinusoïde de part la présence d'un « repliement » de la courbe aux *extrema*, indiqué par le cercle vert. Cela est dû au fait que pour bien déterminer les extremas, la période des oscillations imposées par la bobine à l'échantillon et à son bilame est plus grande que celle du signal optique. De ce fait, si l'échantillon se déplace dans un sens à partir d'un point A de la courbe (Figure 3.7), $V_{\text{opt,mes}}$ augmente (flèche 1 Figure 3.7) jusqu'au moment où elle passe par le maximum de son amplitude et se met à rediminuer (flèche 2 Figure 3.7) sans que l'échantillon ait changé de sens. Comme celui-ci oscille à une période plus longue que celle de $V_{\text{opt,mes}}$, il change de sens de déplacement au point B (Figure 3.7) ce qui inverse le signal optique, d'où la remontée de $V_{\text{opt,mes}}$ jusqu'à son maximum puis sa rediminition (flèche 3 et 4 Figure 3.7), cette fois-ci de toute sa branche.

- En mode dynamique

La force dynamique exercée sur l'échantillon est déterminée à partir de la composante harmonique $\tilde{x}_{\text{dyn}}$ de la déflexion du bilame (équation 3.9) sur lequel il est fixé, en connaissant la fonction de transfert du bilame. Le mode opératoire pour cette détermination est le suivant :

Le bilame 1, aussi appelé bilame de mesure de force, pouvant être modélisé par un oscillateur amorti, sa fonction de transfert peut être déduite de l'équation du mouvement de la masse effective m^* du système :

$$m^* \ddot{x} + \frac{1}{Q} \dot{x} + k_b x = F_{\text{ext}}(t) \quad 3.12$$

Avec x le déplacement de l'ensemble échantillon - substrat par rapport au bâti fixe, $1/Q$ le coefficient d'amortissement lié à la friction du bilame avec l'air, et $F_{\text{ext}}(t)$ l'ensemble des forces extérieures s'exerçant sur l'échantillon et son substrat. Ces forces extérieures sont la force exercée par la bobine sur l'aimant lors des étapes de calibration (cf. 3.3.5), et les forces exercées par la partie porte-sphère sur le bilame porte-échantillon^a lors d'une expérience.

Si l'on choisit l'amplitude d'excitation suffisamment petite pour que la réponse du bilame soit linéaire, sa fonction de transfert gT_{bilame} , est celle d'un oscillateur harmonique amorti:

$$gT_{\text{bilame}} = \frac{\tilde{f}_{\text{dyn}}(\omega)}{\tilde{x}_{\text{dyn}}(\omega)} = - \frac{k_b}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega^*} \right)^2 + j \left(\frac{\omega}{\omega^*} \right) \right]} \quad 3.13$$

Où $\omega_0 = \sqrt{k_b/m^*}$ est la pulsation de résonance de l'ensemble bilame, porte-plan, plan et $Q = \sqrt{k_b m^*}/\lambda$ est le facteur de qualité du système. La détermination expérimentale de gT_{bilame} et du facteur de qualité Q ont été réalisées par R. Villey et sont détaillées en Annexe 2 de ce chapitre. En pratique, la fréquence propre du système étudié a été trouvée égale à $f^* = 48,85 \pm 0,1$ Hz et le facteur de qualité du système $Q = 200 \pm 2,5$.

^a Ces forces dépendent de la distance de travail entre la sphère et l'échantillon et changent d'une expérience à l'autre, c'est pourquoi il faut prendre soin d'éloigner toutes les composantes de la partie porte-sphère lorsque l'on détermine la réponse fréquentielle du bilame porte-échantillon.

La force dynamique exercée sur l'échantillon est donc :

$$\tilde{f}_{\text{dyn}} = \tilde{x}_{\text{dyn}} \cdot gT_{\text{-bilame}} \quad 3.14$$

3.2.5. Capteur de la distance de séparation sphère – échantillon (2)

Nous nous focalisons maintenant sur la description du capteur de la distance de séparation sphère - échantillon (cf. (2) Figure 3.3). Pour mesurer la distance relative sphère - échantillon au cours de l'expérience, nous utilisons un capteur capacitif tel que représenté à la Figure 3.8.

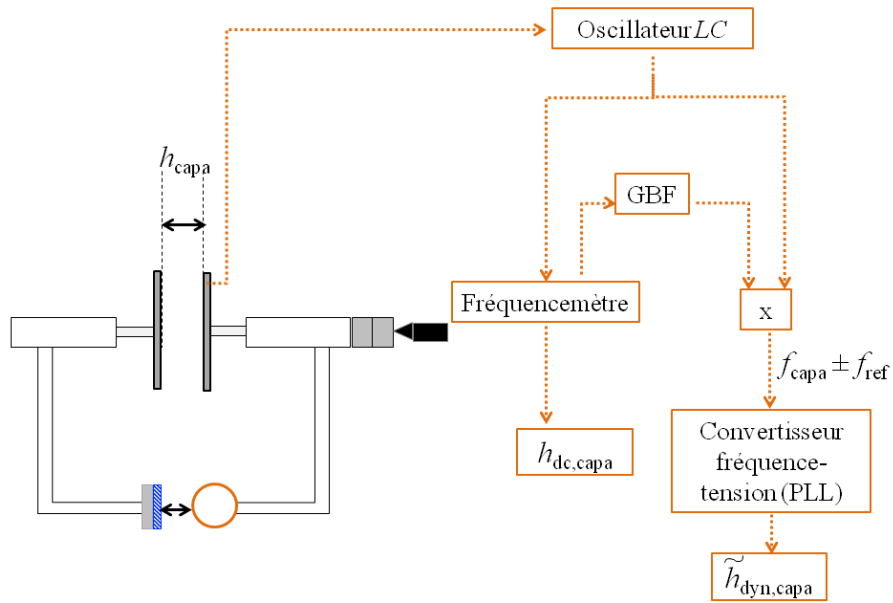


Figure 3.8 : Schéma de principe de la mesure de la distance sphère-échantillon via la mesure de fréquence du circuit LC.

Les deux armatures du condensateur sont liées rigidement, l'une à la sphère, l'autre à l'échantillon, par un montage supposé non déformable. Ainsi, lorsque les surfaces se rapprochent ou s'éloignent l'une de l'autre, les armatures se déplacent idéalement de la même quantité. La distance séparant les deux armatures est notée h_{capa} . Il est possible de déduire h_{capa} de la mesure de la capacité du condensateur selon l'équation 3.15 :

$$h_{\text{capa}} = \frac{\varepsilon_0 S}{C} \quad 3.15$$

Où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et S la surface d'une armature. Dans notre cas, les armatures sont des disques de 3 cm de rayon. Lorsque les surfaces étudiées se déplacent l'une par rapport à l'autre, la capacité du condensateur change. Ce sont ces variations que l'on mesure pour remonter à la valeur de la variation de distance sphère - échantillon. Pour cela, le condensateur est intégré dans un circuit de type LC oscillant à une fréquence dépendant de C . Les variations de la capacité induisent des variations de la fréquence du circuit LC, f_{capa} , que l'on peut mesurer. *La mesure du déplacement relatif sphère - échantillon se ramène donc à une mesure de fréquence.*

En fait, la situation est un peu plus complexe. Afin de régler le parallélisme des armatures de la capacité, l'armature reliée à la sphère est montée sur trois picomoteurs qui permettent son orientation par rapport à l'armature en regard reliée à l'échantillon.

Le circuit LC a une fréquence nominale d'environ 10 MHz et il peut détecter des variations de fréquence allant jusqu'à 1 mHz. Comme pour la distance sphère – échantillon, la séparation entre les armatures du condensateur a deux composantes, l'une statique, $h_{dc, capa}$ et l'autre dynamique d'amplitude complexe $\tilde{h}_{dyn, capa}$ telles que :

$$h_{capa} = h_{dc, capa} + \text{Re}(\tilde{h}_{dyn, capa} e^{i\omega t}) \quad 3.16$$

La fréquence associée à un déplacement sphère-échantillon est mesurée de deux manières, afin d'enregistrer indépendamment la partie quasi-statique du déplacement ($h_{dc, capa}$) et sa partie dynamique ($\tilde{h}_{dyn, capa}$), comme nous l'avons illustré sur la Figure 3.8.

- **Déplacements quasi-statique $h_{dc, capa}$ et dynamique $\tilde{h}_{dyn, capa}$**

Le déplacement quasi-statique est déterminé par l'enregistrement de la fréquence du circuit LC via deux systèmes : un fréquencemètre délivrant une mesure toutes les secondes et un convertisseur fréquence-tension qui permet d'acquérir en continu les signaux modulés en fréquence quand le déplacement sphère-échantillon est modulé à une fréquence f par le dispositif d'excitation dynamique de la machine (Figure 3.8). Ce convertisseur permet par la même occasion de mesurer le déplacement dynamique engendré dans ces conditions.

Les variations dynamiques de la fréquence f_{capa} sont ainsi mesurées par un circuit démodulateur de fréquence, construit autour d'une boucle à verrouillage de phase ou PLL (« phase locked loop ») qui permet leur acquisition en continu ¹¹³. La PLL sert de convertisseur fréquence - tension, transformant f_{capa} en tension. Cependant, au cours d'une expérience, les variations de fréquences sont de plusieurs centaines de kHz et la PLL ne permet de mesurer que des variations de fréquence inférieures à 200 kHz. Pour remédier à cette difficulté, f_{capa} est translatée vers une fréquence plus faible, inférieure à la limite détectable par la PLL (200 kHz). Cette translation est réalisée en comparant f_{capa} à une fréquence de référence f_{ref} , délivrée par un générateur basse fréquence (GBF) (Figure 3.8). La fréquence de sortie obtenue par cette comparaison est une composition de signaux à $f_{capa}(t) - f_{ref}$ et $f_{capa}(t) + f_{ref}$. Le signal translaté en fréquence et modulé à la fréquence d'excitation est alors envoyé à l'entrée de la boucle à verrouillage de phase qui le convertit en tension $\tilde{V}_{PLL}$ proportionnelle à h_{capa} .

Remarque : si au cours d'une expérience, la fréquence de référence du GBF devient trop faible par rapport à la limite de détection de la PLL, elle est remplacée par la dernière valeur de f_{capa} enregistrée (manœuvre appelée « reset PLL »).

Les valeurs de la distance h_{capa} ainsi déterminées donnent une mesure relative de la séparation des armatures au cours d'une expérience, ce qui explique que la distance sphère – échantillon n'est connue que relativement.

- **Limites de la mesure de h_{capa}**

Il faut que la distance entre les armatures soit la plus petite possible pour être au maximum de sensibilité. En effet, la fréquence du circuit oscillant s'écrivant $\omega_{\text{capa}} \sim 1/2\pi \sqrt{h_{\text{capa}}/\varepsilon_0 L S}$, une variation en distance Δh_{capa} peut se mettre sous la forme: $\Delta h_{\text{capa}} = 2 h_{\text{capa}} \Delta \omega / \omega$. Plus la distance entre les armatures sera petite, plus on sera capable de distinguer une variation fine de distance et donc, plus la sensibilité en distance sera grande. *Un bon compromis est d'avoir le contact sphère-échantillon à une fréquence de 10 MHz (juste avant la fréquence critique).*

Si les deux armatures se touchent, de part la construction de la capacité, il y a encore une fréquence mesurable non nulle à cause de la couche d'oxyde des surfaces et cette fréquence vaut $9,8 \pm 0,1$ MHz. Il est donc important lors d'une expérience, de toujours se situer à une distance sphère-échantillon telle que l'on reste supérieur à cette fréquence critique, pour ne pas avoir une mesure du contact entre les armatures à la place du vrai contact sphère-échantillon.

- En pratique : ajustement au maximum de sensibilité en distance

Pour mesurer précisément la réponse de l'échantillon lorsque la sphère s'en rapproche très près ($\sim 10^6$ nm), il est nécessaire que la distance correspondante entre les armatures donne une fréquence de l'ordre de 10 MHz. Pour se retrouver dans cette configuration, nous ajustons à chaque mise en place d'une expérience la position de la sphère par rapport à l'échantillon de la manière suivante :

Il faut d'abord régler à l'œil la position de la sphère à moins de 100 μm de la surface de l'échantillon. Cela permet de s'assurer que les armatures de la capacité sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour l'expérience. Nous positionnons la sphère en la faisant glisser manuellement sur sa fixation, puis en ajustant finement sa position avec la vis micrométrique (Figure 3.8), jusqu'à ce que l'œil ait l'impression d'avoir un contact (visuel) entre la sphère et l'échantillon. Ce contact visuel est présenté sur les Figure 3.9 (a) et (b), cette dernière montrant la réflexion de la sphère sur le plan qui peut aider au positionnement à 100 μm environ. Ce réglage doit être fait sans jamais toucher la surface de l'échantillon pour ne pas l'abîmer. La photo (c) donne un aperçu de la manière dont l'expérimentateur fait ce réglage.

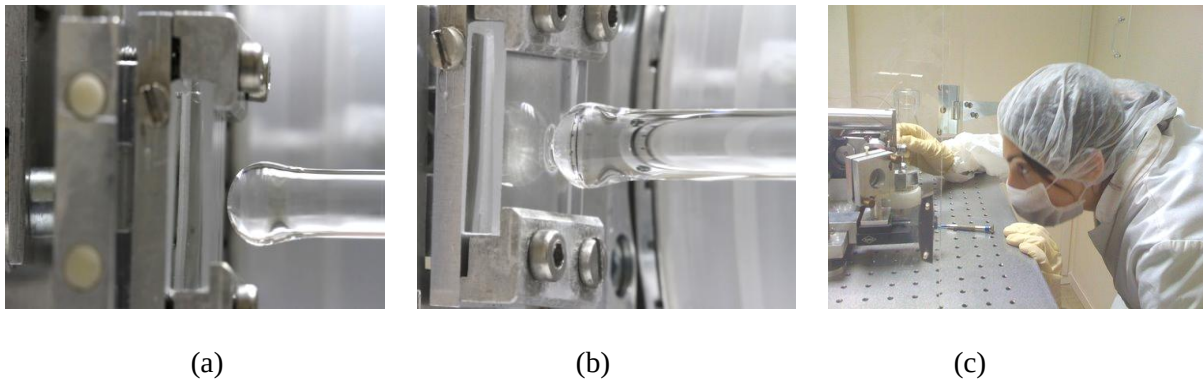


Figure 3.9 : (a) Contact visuel sphère – échantillon où la sphère est située à environ 100 μm du plan. (b) Réflexion de la sphère sur le plan permettant une aide visuelle pour déterminer la distance de la sphère par rapport au plan. (c) Mise en place d'un contact visuel sphère - échantillon par l'expérimentateur.

La distance sphère-échantillon fixée à 100 μm doit correspondre à une fréquence de la capacité $f_{\text{capa}} = 11 \pm 0,5 \text{ MHz}$. Cela donne une équivalence entre f_{capa} et cette distance de séparation qui est de 1 MHz pour 100 μm , i.e., si la sphère se rapproche de 100 μm par rapport à l'échantillon, cela correspondra à une variation en fréquence f_{capa} de 1 MHz.

Si à une distance de 100 μm , f_{capa} est beaucoup plus petite (10 MHz) ou beaucoup plus grande (12 MHz) que 11 MHz, cela signifie que la sphère est trop près ou trop loin du contact réel avec l'échantillon. Dans le premier cas, lorsque la sphère entrera en contact avec l'échantillon, les armatures seront très proches et risquent de se toucher, et dans l'autre cas, le contact risque d'être dans une zone de sensibilité faible.

Remarque : Cette équivalence fréquence-distance est à prendre avec précaution car la résolution de l'œil est différente pour chacun et il n'est pas aisé de positionner les deux surfaces à 100 μm l'une de l'autre.

- **Calibration quasi-statique**

Il est nécessaire de calibrer le capteur capacitif avant chaque expérience car cet étalonnage dépend fortement de la distance entre les lames de la capacité. Lors de la calibration quasi-statique du capteur optique, on réalise aussi celle du capteur capacitif en régime quasi-statique. En absence de déplacement de la sphère, le déplacement x_{dc} de l'échantillon enregistré par le capteur optique correspond au déplacement relatif des armatures du condensateur $h_{\text{dc,capa}}$. Il est ainsi possible de faire correspondre séparément, les variations de fréquence du condensateur, données par le fréquencemètre et celles de tension obtenues par la boucle à verrouillage de phase, à la variation en déplacement (Figure 3.8). En traçant f_{capa} et $V_{\text{PLL,dc}}$ (composante statique de V_{PLL}) en fonction de x_{dc} , il s'en déduit la sensibilité en fréquence sens_freq (Figure 3.10) et celle en tension sens_stat_pll à partir des pentes des courbes. Le déplacement quasi-statique $h_{\text{dc,capa}}$ s'écrit donc en fonction de la calibration du fréquencemètre et en fonction de la calibration de la PLL de la manière suivante:

$$h_{\text{dc,capa}} = \frac{f_{\text{capa}}}{\text{sens_freq}} \text{ et } h_{\text{dc,capa}} = \frac{V_{\text{PLL,dc}}}{\text{sens_stat_pll}} \quad 3.17$$

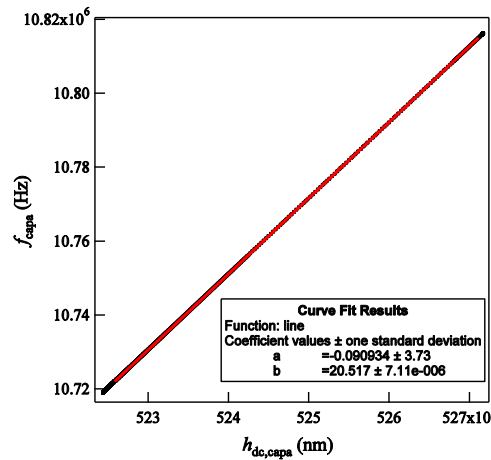


Figure 3.10 : Graphe de la fréquence f_{capa} en fonction du déplacement $h_{\text{dc,capa}}$ pour la calibration du fréquencemètre. L'ajustement numérique linéaire donne un coefficient directeur $b = 20,517 \pm 0,001 \text{ Hz/nm}$ qui correspond à la sensibilité en fréquence.

Habituellement, la sensibilité en fréquence vaut $sens_freq = 20 \pm 2$ Hz/nm (Figure 3.10) et la sensibilité en tension délivrée par le convertisseur fréquence-tension $sens_stat_pll = 5$ mV/nm.

- **Calibrations dynamiques**

Comme nous l'avons vu, le déplacement dynamique lié à une excitation de la sphère pour une fréquence de travail, est mesuré par le convertisseur fréquence – tension (Figure 3.8). Le déplacement dynamique relatif de la sphère par rapport à l'échantillon est ainsi relié à la tension $V_{PLL,dyn}$ correspondante (composante dynamique de V_{PLL}), par la sensibilité dynamique $sens_{dyn_pll}$ du convertisseur. Pour déterminer cette sensibilité à la fréquence d'excitation choisie, de petites oscillations (amplitude 30 nm) sont imposées au bilame 1 via le système bobine-aimant, de manière à ce que le déplacement x_{opt} mesuré puisse être considéré linéaire. La sphère ne bouge pas. Dans ces conditions, il est possible de linéariser $V_{opt,mes}$ (équation 3.7) en fonction de x_{opt} selon la relation :

$$V_{opt,mes} = \bar{V}_{opt,mes} + V_{opt,mes}^{dyn} = \bar{V}_{opt,mes} + x_{opt,dyn} \left. \frac{dV_{opt,mes}}{dx_{opt}} \right|_{x_{opt,dyn}} \quad 3.18$$

Où $\bar{V}_{opt,mes}$ est la composante quasi-statique de $V_{opt,mes}$ et $V_{opt,mes}^{dyn}$, sa composante dynamique. La sensibilité dynamique complexe de la PLL s'exprimera ainsi :

$$sens_{dyn_pll} = \frac{V_{PLL,dyn}}{x_{opt,dyn}} = \frac{V_{PLL,dyn}}{V_{opt,mes}^{dyn}} \left(\frac{1}{\left. \frac{dV_{opt,mes}}{dx_{opt}} \right|_{x_{opt,dyn}}} \right) \quad 3.19$$

La partie réelle de $sens_{dyn_pll}$ vaut typiquement $\pm 0,0057$ V/nm et sa partie imaginaire est toujours faible, de l'ordre de 10^{-5} V/nm. L'origine du caractère complexe de cette sensibilité est probablement due à des filtres électroniques placés dans le convertisseur fréquence – tension.

- **S'affranchir des effets parasites : « la contre-manip »**

Il existe dans le dispositif SFA un effet parasite qui peut fausser les mesures de nano-rhéologie : la dissipation visqueuse induite par l'écoulement de l'air ambiant entre les armatures de la capacité. Cet amortissement vient s'ajouter à la force visqueuse exercée sur l'ensemble échantillon - substrat que nous voulons déterminer. Pour diminuer sa contribution, l'une des armatures du condensateur est percée de 30 trous d'environ 1 mm de diamètre. Ces trous permettent de faciliter l'écoulement de l'air entre les armatures. Cette contribution est mesurée après l'expérience, une fois que la sphère est revenue à son point d'origine du début de l'expérience. Pour cela, la sphère est reculée manuellement sur son support, de manière à ne pas changer la distance entre les armatures de la capacité. Puis, le système est laissé à relaxer 30 minutes. Au bout de ce temps, les calibrations des capteurs sont refaites puis, la sphère re-parcourt, à une vitesse constante de 50 Å/s, le trajet qu'elle a suivi jusqu'à la position du contact avec l'échantillon. Les signaux dynamiques uniquement dus à l'amortissement de l'air sont ainsi mesurés. Cette force est appelée la force résiduelle ou « le résiduel ». Sa détermination nous permettra d'enlever sa contribution à nos mesures, lors de l'analyse des données (3.4).

3.2.6. Chaîne d'acquisition des données (3)

Nous décrivons maintenant les différents éléments de la chaîne d'acquisition des mesures effectuées par les deux capteurs (cf. (3) Figure 3.3).

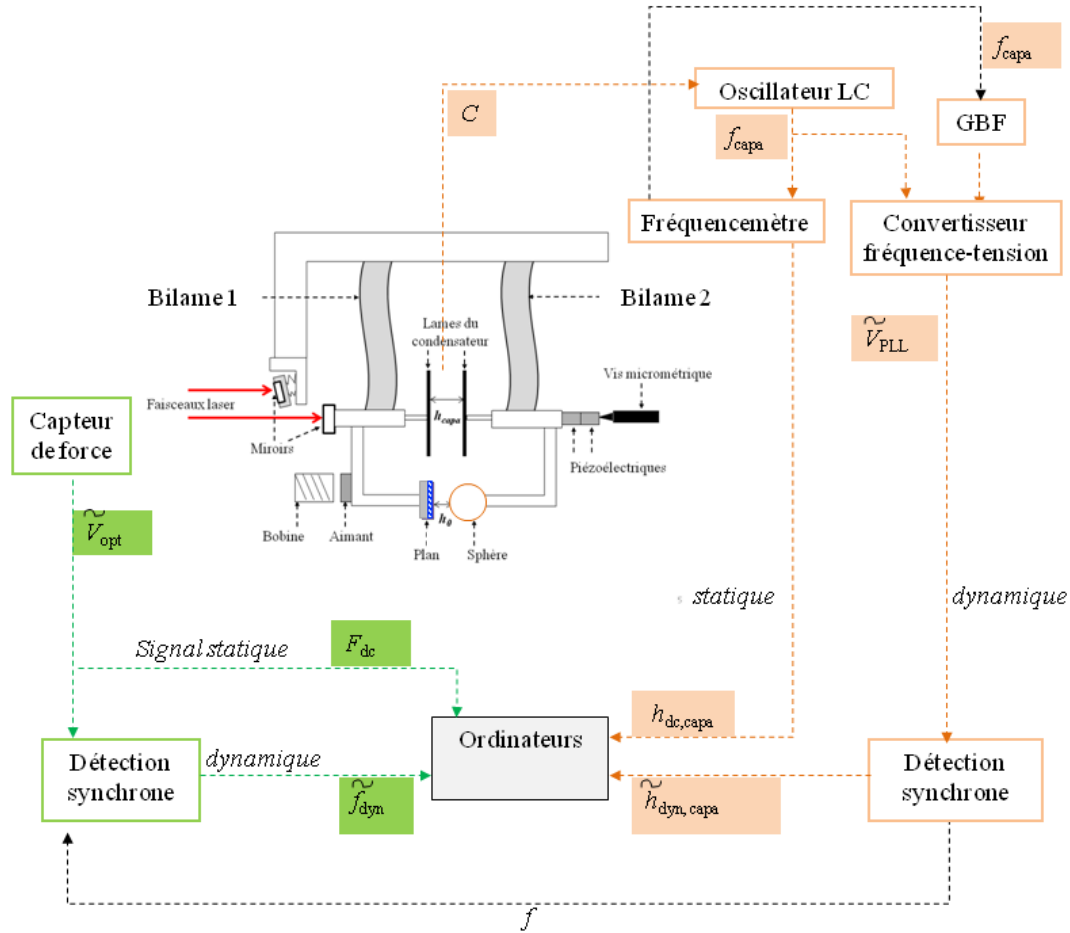


Figure 3.11 : Schéma de la chaîne d'acquisition des données relatives à la force hydrodynamique ressentie par l'ensemble échantillon - substrat et de la distance sphère - échantillon.

- **Acquisitions quasi-statiques**

Lors du déplacement de la sphère, les variations quasi-statiques de la distance sphère - échantillon sont déterminées comme suit : à un instant initial t , la sphère se rapproche de l'échantillon, faisant varier la fréquence d'oscillation du circuit LC . Le fréquencesmètre moyenne la fréquence lue, en accumulant du signal pendant une seconde. La lecture de la fréquence se fait grâce au port GPIB du fréquencesmètre.

Le signal V_{opt} est acquis par l'ordinateur tous les centièmes de seconde via une carte d'acquisition 16 bits Hewlett-Packard HPe1415a.

Après avoir été filtrés par la carte d'acquisition (filtre passe-bas analogique de fréquence de coupure 2 Hz), les signaux en force et en déplacement sont envoyés par un port GPIB, à un ordinateur qui réalise

une moyenne (100 points par seconde) de chaque signal, de manière à ne conserver qu'un point par seconde.

- **Acquisitions dynamiques**

Les signaux dynamiques $V_{\text{PLL_dyn}}$ et $V_{\text{opt_dyn}}$ sont acquis par des détections synchrones (DS) double phases Stanford Research SR830DSP. La détection synchrone (en orange, Figure 3.11) reliée au capteur capacitif est synchronisée sur la fréquence d'excitation f de la sphère. Cette DS contrôle le mouvement d'oscillation imposé à l'élément piézoélectrique relié à la sphère et enregistre le signal délivré par le capteur capacitif, proportionnel au déplacement relatif sphère-plan, (partie orange de la Figure 3.11).

La deuxième détection synchrone (partie verte de la Figure 3.11) reliée au capteur de force enregistre le signal électrique représentant la force exercée sur l'échantillon. Elle est synchronisée sur la fréquence d'excitation via l'autre DS (trait pointillé noir Figure 3.11). De cette manière, les deux détections synchrones peuvent filtrer les signaux autour de la fréquence d'oscillation de la sphère.

3.3. Protocole expérimental

En pratique, pour effectuer une expérience, nous procédons de la manière suivante.

3.3.1. Nettoyage du matériel ou « De la chasse aux poussières »

Tout d'abord, la salle du SFA est nettoyée de fond en comble pour éviter la contamination des surfaces par des poussières. Pour préserver sa propreté, il faut entrer dans la salle SFA en respectant les conditions du port de blouse, charlotte, masque, surchausses, gants et manchettes.

La veille de l'expérience, la sphère est fondue au chalumeau puis nettoyée dans 3 bains de toluène successifs de 45 minutes chacun avec ultra-sons, puis mise à sécher sous hotte à flux laminaire pour la nuit, afin de minimiser les risques de contamination de la surface par des poussières. De même, toutes les vis, tournevis et pinces nécessaires pour fixer les surfaces sur le SFA sont nettoyées la veille dans divers bains d'isopropanol et séchés sous hotte à flux laminaire.

3.3.2. Montage des surfaces

La sphère et les outils sont amenés dans des boîtes hermétiquement fermées dans la salle SFA. La sphère est montée en premier sur son porte-sphère. Puis, l'échantillon est fixé délicatement sur son support. Toutes les vis sont manipulées avec des pinces pour éviter les risques de contamination.

La sphère est ensuite positionnée à 100 μm de la surface de l'échantillon comme indiqué au paragraphe 3.2.5.

3.3.3. Mise en place du solvant entre la sphère et l'échantillon

Lorsque le contact visuel est bon, une goutte de liquide est déposée entre l'échantillon et la sphère, à l'aide d'une seringue en verre. Cela demande une certaine dextérité car les surfaces étant très proches, il faut éviter de les toucher pour ne pas les abîmer et éviter de déposer la goutte trop haut sur la surface, car il y a alors des risques qu'en coulant, elle vienne drainer des poussières au niveau du contact entre la sphère et l'échantillon. Les pièces mécaniques autour du contact empêchant tout appui des mains (il faut éviter de toucher les pièces pour qu'elles ne se dérèglent pas) rendent difficile cette manipulation. Pour se rendre compte de la difficulté que cela implique, la Figure 3.12 représente le système à l'échelle 1/1 avec les dimensions typiques que nous avons pour les différents objets.



Figure 3.12 : (a) Vue de face de la mise en place d'une goutte de solvant entre la sphère et l'échantillon. Les dimensions sont à l'échelle 1/1. La sphère (en orange) a un rayon de 3 mm, l'échantillon (en bleu) a un diamètre de 1 cm et l'embout de la seringue est long de 5 cm et délivre des gouttes de 0.8 mm de diamètre. (b) : Photographie montrant une goutte au bout de l'aiguille de la seringue qui va être déposée entre l'échantillon et la sphère.

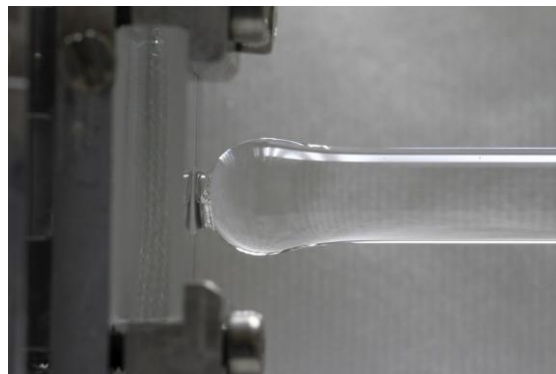


Figure 3.13 : Photographie représentant la sonde fluide confinée entre l'échantillon et la sphère.

Le SFA est ensuite laissé au repos pendant au moins deux heures avant toute manipulation pour que le système relaxe thermiquement qu'il y ait le moins de dérives possibles par la suite.

3.3.4. Recherche du contact sphère - échantillon

Au bout de ces deux heures, nous faisons une recherche du contact réel « aux instruments ». Cela signifie que sphère est approchée de l'échantillon, jusqu'à que les signaux mesurés indiquent que la surface de l'échantillon commence à « ressentir » une force hydrodynamique. Typiquement, cela correspond à une distance sphère - échantillon de deux ou trois micromètres. La difficulté de cette recherche du contact est liée au fait qu'approcher la sphère de l'échantillon revient aussi à rapprocher les lames de la capacité et que le contact sphère – échantillon doit donc précéder celui des armatures du condensateur (cf. 3.3.2). Cette approche se fait en utilisant le piézoélément de déplacement statique, la vis micrométrique motorisée et éventuellement les trois picomoteurs contrôlant les armatures du condensateur, cf. Figure 3.14.

- **En pratique**

La sphère commence par être approchée à l'aide de l'élément piézoélectrique jusqu'à arriver en bout de course, Figure 3.14. Durant cette approche, la force ressentie par l'ensemble échantillon-substrat est mesurée via F_{dc} et les deux parties dynamiques, G'_{mes} et G''_{mes} (correspondant aux réponses G' et G'' comme nous le verrons dans la suite). À grande distance du contact réel, les signaux sont constants (proches de 0). La sphère est reculée de la course du piézo, puis ré-avancée de la même distance à l'aide de la vis micrométrique motorisée. Un nouveau cycle d'approche - retrait au piézo est alors effectué. Ce protocole est reproduit jusqu'à ce que la sphère soit suffisamment près de l'échantillon pour que les signaux mesurés deviennent non nuls. Elle est alors approchée plus lentement, à 50 Å/s jusqu'à ce qu'une estimation graphique de la réponse dissipative en fonction de la distance relative indique que la sphère se trouve aux alentours de 2-3 micromètres du point où la force visqueuse diverge. La sphère est alors reculée au piézoélectrique de toute la distance parcourue et le système est laissé relaxer pendant une heure.

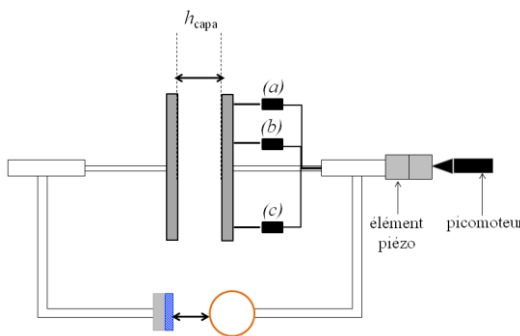


Figure 3.14 : Approche de la sphère grâce à l'élément piézoélectrique « statique », le picomoteur (ou vis motorisée) et les trois moteurs (a), (b), (c), contrôlant le déplacement de l'armature de la capacité indépendamment des deux autres éléments.

- **Cas où le contact visuel a été sur (ou sous)-estimé**

Si la sphère atteint une distance correspondant à $f_{capa} = 10$ MHz sans que les signaux n'aient senti la présence de l'échantillon, la sphère avait été initialement placée trop loin de l'échantillon. Dans ces conditions, il faut reculer l'armature du condensateur liée à la sphère à l'aide des 3 picomoteurs ((a), (b), (c)), Figure 3.14. Dans le cas contraire, où le contact se situerait aux alentours de 11 MHz, soit à une mauvaise sensibilité, il faudrait rapprocher les armatures. Toucher aux armatures de la capacité est toujours risqué, car il faut faire attention à ne pas dérégler leur parallélisme contrôlé

par les 3 moteurs. Pour cela, il faut vérifier que les 3 moteurs font parcourir la même distance à chaque point des armatures en mesurant les sauts en fréquence correspondants.

3.3.5. Calibrations des capteurs de force et de position

Après avoir laissé le système relaxer, l'expérience proprement dite peut commencer. Le système ayant dérivé, il doit être replacé dans les conditions de sensibilité maximale de V_{opt} , à l'aide du compensateur de Babinet. Puis, il faut choisir la fréquence et l'amplitude d'oscillation de la sphère, avant de calibrer les capteurs optique et capacitif en régime statique et dynamique.

- **Choix de la fréquence de travail et de l'amplitude d'excitation de la sphère**

La fréquence de travail à laquelle va osciller la sphère est choisie typiquement entre 10 et 80 Hz. L'amplitude d'excitation est ajustée selon la distance sphère-échantillon de façon à ce qu'elle reste toujours inférieure à 3 % de cette distance, pour être dans les conditions de réponse linéaire du système. Loin du contact, nous prenons une amplitude d'excitation de 26,7 nm environ.

- **Calibrations des capteurs**

Comme nous l'avons décrit aux paragraphes 3.2.4 et 3.2.5, nous effectuons une calibration statique et dynamique des capteurs de force et de distance avant toute expérience.

3.3.6. Définition du « contact » sphère-échantillon et distance absolue

Comme nous l'avons vu précédemment, le capteur capacitif ne donne qu'une mesure *relative* de la distance sphère - échantillon. Il est cependant important pour analyser les données et les comparer aux modèles existants d'avoir une mesure absolue des distances et donc de préciser l'origine de ces distances par rapport à la couche de polymère greffée et gonflée par le solvant. Nous avons donc été amenés à faire la distinction entre plusieurs déterminations possibles de cette origine selon la nature de l'échantillon et le type de mesure effectué. Nous précisons ici les différents cas que nous avons rencontrés ainsi que les notations distinctes des distances sphère-échantillon utilisées dans toute la suite du manuscrit (cf. Figure 3.15).

- **Contact sphère - substrat nu**

Si la surface sondée est uniquement la surface du substrat (sans couche de polymère greffée ou film élastique déposé sur la surface), nous définirons le « contact » sphère - surface du substrat nu, comme le point où les deux surfaces se touchent, repéré par la brusque augmentation de la force statique. Le zéro des distances est pris en ce point, Figure 3.15 (a) et la distance séparant la sphère de la surface du substrat nu est alors h_{a0} .

- **Contact sphère – couche ancrée sur un substrat plan**

Si une couche de polymère ou un film élastique est attaché à la surface du substrat, l'origine de la distance absolue h_{a0} entre l'échantillon et la sphère sera encore prise à la surface du substrat, Figure 3.15 (b). Cette origine ne coïncidera plus avec le point d'augmentation de la force statique. Elle

ne peut donc pas être déterminée expérimentalement de manière directe avec le SFA utilisé. Nous verrons au chapitre 5 comment elle peut être déduite d'une analyse des lois de forces quasi-statiques. Nous dirons qu'il y aura *contact* sphère - couche dès que la sphère commence à effleurer la surface supérieure de la couche, Figure 3.15 (b), générant une force quasi-statique décelable.

• Zéro hydrodynamique

La force de Reynolds divergeant quand l'épaisseur de la veine fluide en écoulement tend vers zéro, son inverse converge vers zéro lorsque la sphère atteint le plan où la vitesse de l'écoulement du liquide s'annule, appelé *zéro hydrodynamique*. Ce zéro est situé a priori au niveau de la surface du substrat lorsque celle-ci est nue. Il est important de bien faire la distinction entre ce zéro hydrodynamique et celui de la distance absolue défini ci-dessus, (cf. Figure 3.15 (c)).

- Dans le cas du substrat nu : s'il n'y a pas de glissement à la paroi, le plan où se trouve le zéro hydrodynamique est confondu avec la surface supérieure du substrat, où la sphère vient entrer en contact mécanique. Le zéro hydrodynamique et le zéro de la distance absolue sphère-substrat sont donc les mêmes.
- Dans le cas d'une couche greffée et déformable, ancrée sur le substrat : le plan du zéro hydrodynamique peut se trouver n'importe où a priori dans la couche, tandis que le zéro de la distance absolue h_{a0} est défini à l'interface couche/substrat et n'est pas directement accessible. **Le zéro hydrodynamique est l'origine de ce que nous appelons dans la suite la distance relative sphère - échantillon, h_{co} . La distance absolue h_{a0} diffère par une constante près, d_a telle que : $h_{a0} = h_{co} + d_a$ et qu'il faudra déterminer.**

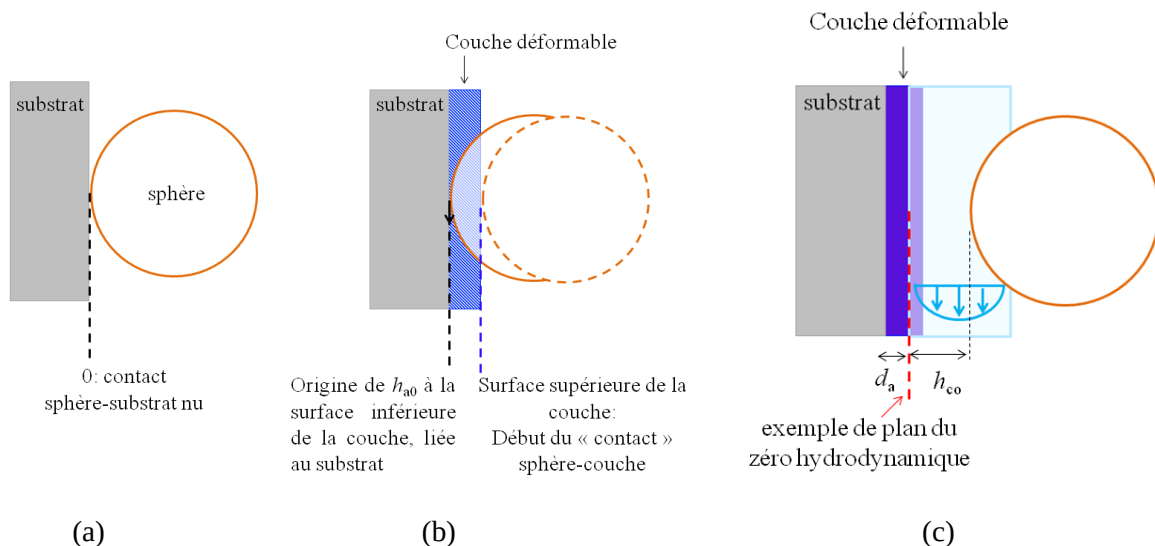


Figure 3.15 : Définition du zéro des distances sphère - échantillon. La figure (a) représente le contact entre la sphère et un substrat nu, qui fixe l'origine de la distance absolue sphère - substrat h_{a0} . La figure (b) indique l'origine de la distance absolue sphère - substrat en présence d'une couche déformable, au niveau de la surface du substrat, et qui ne correspond pas au début du « contact » sphère-couche. (c) : un exemple de position du plan du zéro hydrodynamique à l'intérieur d'une couche greffée sur un substrat ; la distance de la sphère par rapport à ce zéro hydrodynamique est h_{co} .

3.3.7. L'expérience

Nous approchons la sphère du plan à une vitesse de 50 Å/s en contrôlant que la PLL ne décroche pas avec la distance. Nous observons en continu, au cours du temps, la force quasi-statique ressentie par la surface de l'échantillon et qui est nulle à grande distance, ainsi que les parties réelle et imaginaire de la réponse dynamique de la fonction de transfert du système $\widetilde{GW}_{\text{mes}}$, en fonction de la distance relative $h_{\text{dc, capa}}$. À grande distance, la partie réelle représentant la réponse élastique de la surface est négligeable, devant la composante visqueuse. La partie imaginaire croît au cours de l'approche selon la réponse visqueuse de Reynolds (en première approximation).

- **Estimation du zéro hydrodynamique**

Pour déterminer la position du zéro hydrodynamique, nous faisons une extrapolation manuelle vers zéro de l'inverse de G''_{mes} en fonction de $h_{\text{dc, capa}}$, à grandes distances du contact, Figure 3.16. L'intersection de l'extrapolation de $1/G''_{\text{mes}}$ avec l'axe des abscisses donne donc une approximation de la position du zéro hydrodynamique qui coïncide avec le zéro de la distance absolue dans le cas du substrat nu en l'absence de glissement à la paroi. Nous pouvons ainsi obtenir une échelle de distance relative sphère – couche h_{co} dont l'origine correspond au zéro hydrodynamique, Figure 3.16.

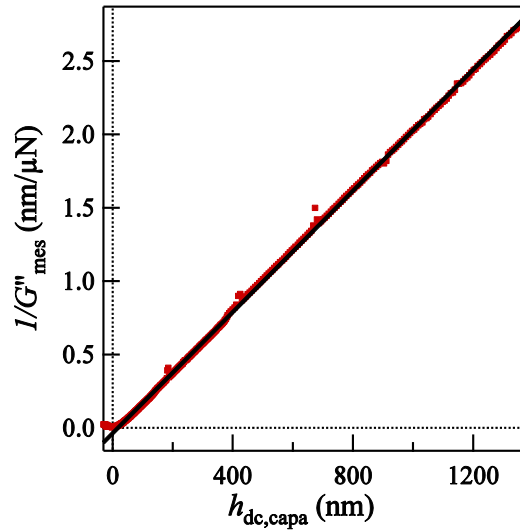


Figure 3.16 : Graphe de $1/G''_{\text{mes}}$ en fonction de la distance relative $h_{\text{dc, capa}}$. En noir, on a tracé l'extrapolation manuelle de l'inverse de la force de Reynolds afin d'estimer la distance au zéro hydrodynamique.

Remarque : cette extrapolation donne un bon repérage de la distance à laquelle se situe le zéro hydrodynamique mais demande pour être précise que la sphère soit approchée au plus près de la couche. La répétition des courbes d'approche-retrait permet d'estimer l'incertitude sur cette détermination de la position du zéro hydrodynamique à 10 nm près typiquement.

- **Approche jusqu'au zéro hydrodynamique**

Quand la sphère arrive à une distance d'environ 500 nm par rapport au zéro hydrodynamique, nous ralentissons sa vitesse d'approche en la faisant avancer à 20 Å/s et nous réduisons l'amplitude

d'excitation à 15 nm (0,02 Vrms) pour maintenir un rapport amplitude d'excitation/distance sphère-échantillon inférieur à 3 %. Cela permet également de ne pas saturer les détections synchrones.

À environ 200 nm du zéro hydrodynamique, nous ralentissons encore jusqu'à aller à 10 Å/s et diminuons l'amplitude des oscillations à 7,5 nm (soit 0,01 Vrms). À cette distance, nous commençons à voir que la réponse élastique augmente, et que la réponse visqueuse s'éloigne de l'extrapolation linéaire de Reynolds (en noir sur la Figure 3.16). Les changements observés dans les différents signaux révèlent la réponse de la brosse de polymère à la force hydrodynamique appliquée par la sphère *via* le solvant.

À 100 nm, nous réduisons la vitesse d'approche à 5 Å/s et l'amplitude d'excitation à 2 nm (soit à 0.004 Vrms). Nous restons alors avec ces paramètres jusqu'à ce que la sphère entre en contact avec la surface supérieure de la couche (cf. Figure 3.15 (b)). Ce contact se traduit par une augmentation de la force quasi-statique et des signaux dynamiques. L'inverse du signal visqueux se met quant à lui à saturer.

La sphère est ensuite reculée avec les mêmes paramètres de vitesse et d'amplitude d'excitation que ceux appliqués à l'aller, selon la distance.

Ce type de sollicitation de l'échantillon peut être répété par une série d'approches-retraits à une même fréquence de travail ou en faisant varier cette dernière à chaque fois. Une fois la surface sondée par autant d'approches-retraits que nécessaire, nous reculons la sphère jusqu'à sa position initiale et nous enregistrons l'expérience¹¹⁵.

3.4. Analyse des données brutes : détermination de la raideur machine

À partir de la présentation des courbes expérimentales typiques obtenues lors d'une expérience de nano-rhéologie sur une brosse gonflée de polymère et obtenues en supposant une raideur machine infinie, nous introduirons les étapes nous ayant conduit à affiner la détermination de cette raideur.

3.4.1 Courbes expérimentales typiques et corrections

La force statique est liée au mouvement lent de translation de la sphère. On s'attend à ce qu'elle soit nulle à grande distance, et n'apparaisse qu'au moment où la sphère touche la surface supérieure de la couche (Figure 3.15 (b)) et commence à la comprimer. La force dissipative étant liée à l'écoulement du solvant, nous nous attendons à ce que, à grande distances de séparation, cette force dissipative suive une loi de Reynolds classique pour un écoulement visqueux entre une sphère et un plan. Par contre, quand la sphère commence à toucher le haut des chaînes, nous ne savons pas a priori comment l'écoulement se trouve modifié. Les chaînes étant déformables, nous nous attendons à mesurer une certaine réponse élastique de la couche comprimée, avec une composante statique et

éventuellement une composante dynamique, en plus de la composante dynamique dissipative. Déterminer ces différentes composantes constitue l'objet de cette partie de mon travail de thèse.

- **Observations**

- La force quasi-statique

La Figure 3.17 donne l'allure typique de l'évolution des forces statiques obtenues à la compression et à la décompression, pour une couche de polymère gonflée de 105 kg/mol ($L_{\text{sec}} = 21$ nm, $\sigma = 0,119$ ch.nm⁻²), en fonction de la distance relative sphère – plan, telle qu'elle est délivrée par la capacité : $h_{\text{dc, capa}}$. Le solvant est une huile silicone V20.

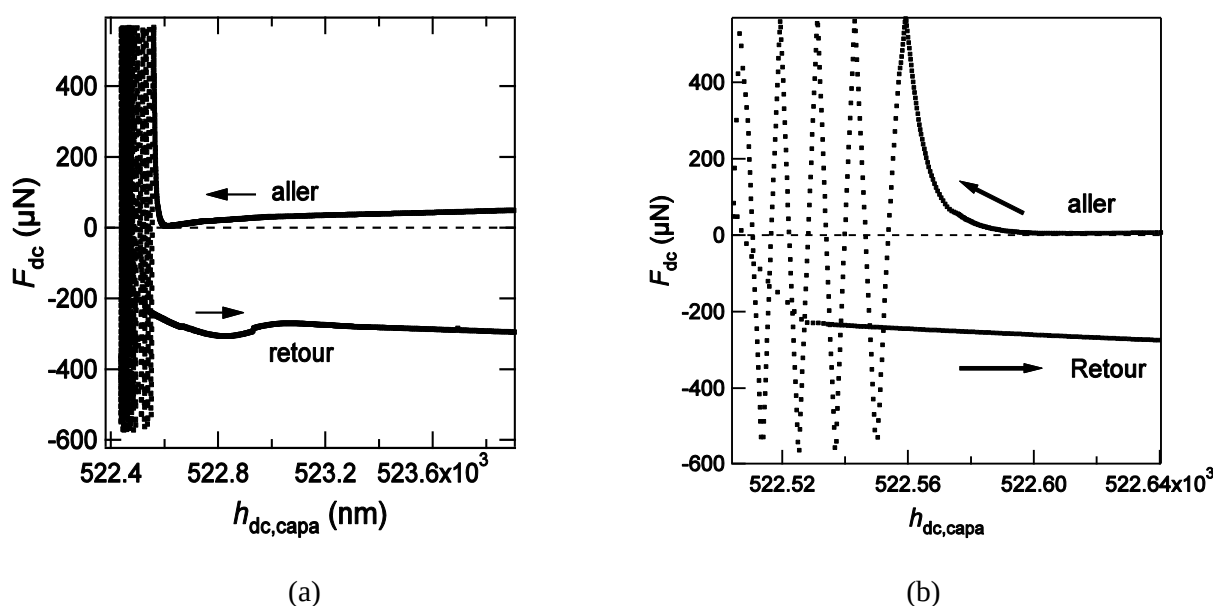


Figure 3.17 : La courbe (a) représente l'évolution de la force statique F_{dc} en fonction de la distance relative $h_{\text{dc, capa}}$ pour la couche de 105 kg/mol, en compression (aller) et en décompression (retour). La courbe (b) est un zoom de F_{dc} dans la zone de contact sphère - couche. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $\eta = 20 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide ($f = 19$ Hz pour la fréquence de travail). La raideur machine est supposée infinie.

La courbe (a) présente deux parties suivant que la sphère est éloignée ou très proche des chaînes. Lorsque la sphère est loin de la surface de polymère (partie droite de la courbe (a)) et se rapproche, F_{dc} semble presque constante, proche d'une valeur nulle. Ce n'est pas exactement ce à quoi l'on s'attend (force statique nulle). Quand la sphère entre en contact avec les chaînes, (partie gauche de la courbe (a)), la force statique se met à augmenter.

La courbe (b) montre la mesure de F_{dc} dans le contact sphère-sommet de la brosse. Il apparaît des repliements dus au signal optique (cf. 3.2.4).

À la décompression, quand la sphère se retire du tapis de chaînes (Figure 3.17 (a)), la force statique ne revient pas à zéro comme on s'y attendrait lorsqu'elle est suffisamment éloignée, mais présente une valeur constante. Ceci est dû à la dérive du système pendant le temps de l'expérience (fluctuations de température).

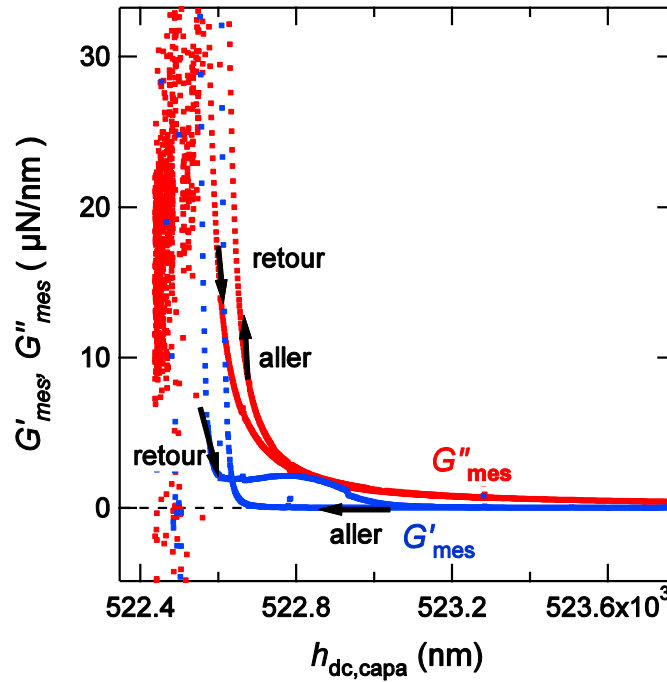
- Forces dynamiques

Figure 3.18 : Réponses dynamiques G'_mes (en bleu) et G''_mes (en rouge) en fonction de la distance relative $h_{dc, capa}$ pour le même système. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $\eta = 20 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide et $f = 19$ Hz pour la fréquence de travail. La raideur machine est supposée infinie.

La Figure 3.18 représente les réponses dynamiques obtenues pour la même couche de 105 kg/mol que celle citée ci-dessus. Les mesures dynamiques ont été corrigées en leur enlevant la contribution de la dissipation résiduelle entre les lames de la capacité (cf. 3.2.5). Comme pour la force statique, les réponses dynamiques présentent deux parties : à grande distance de séparation ($h_{dc, capa} > 523,25.10^3$ nm) G'_mes et G''_mes sont respectivement nulle et quasi-nulle, tandis qu'à courtes distances ($h_{dc, capa} < 523,25.10^3$ nm), G'_mes et G''_mes augmentent fortement quand les surfaces sont suffisamment proches.

Une autre façon d'observer la réponse dissipative G''_mes est de tracer son inverse, comme fait sur la Figure 3.19 à partir des signaux de la Figure 3.18. À grande distance du contact (Figure 3.19 (a)), $1/G''_mes$ apparaît linéaire en fonction de $h_{dc, capa}$, ce qui est la signature du comportement purement visqueux de l'écoulement (force de Reynolds à grande distance). En revanche, quand la sphère s'enfonce dans la couche (Figure 3.19 (b)), l'inverse de la réponse dissipative semble saturer à une valeur nulle à petite distance. Comme pour la force statique, le signal retour n'est pas superposé au signal aller. Les paragraphes qui suivent sont consacrés à bâtir les explications de ces comportements.

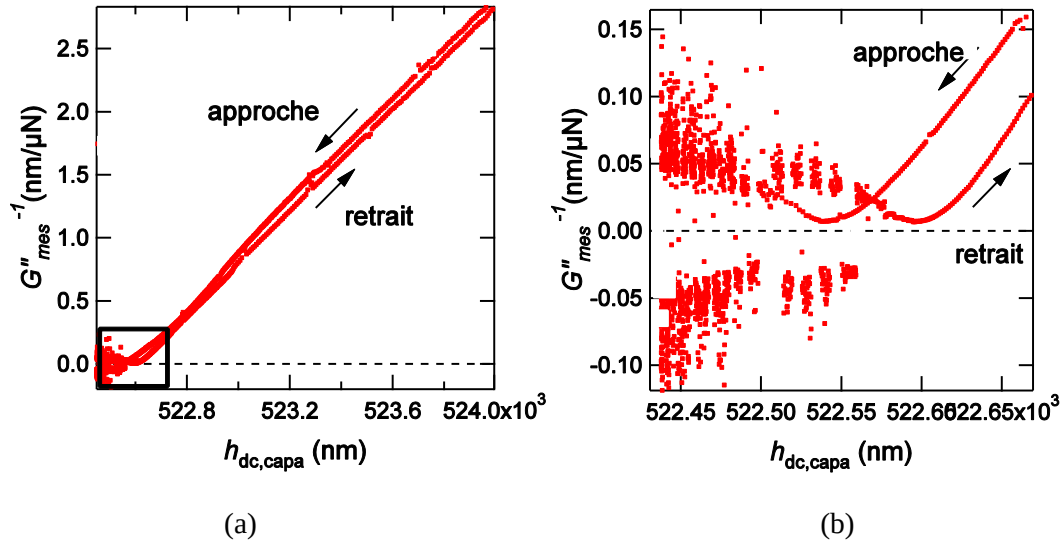


Figure 3.19 : La courbe (a) représente l'inverse de la préponse dissipative G''_{mes}^{-1} en fonction de la distance relative $h_{dc, capa}$, pour le même système que précédemment. La courbe (b) donne un zoom de la zone encadrée de la courbe (a), pour les courtes distances de séparation sphère – couche. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $\eta = 20 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide. La raideur machine est supposée infinie.

- **Corrections des dérives**

Nous présentons ici les procédures de corrections usuelles apportées aux données brutes telles qu'elles ont été établies au cours des différentes thèses précédentes sur l'appareil à forces de surface du LPMCN.

- Corrections des dérives thermiques :

D'après les observations faites sur les figures 3.17, 3.18 et 3.19, les signaux statiques et dynamiques aller et retour ne se superposent pas à grande distance du contact. Or, d'après la présentation que nous avons faite au chapitre 2 (1.3.2) : lorsque la sphère est suffisamment loin du plan, on s'attend à ce que :

- La force statique soit nulle.
- La force dynamique dissipative G'' suive une loi de Reynolds classique.
- La réponse élastique soit négligeable.
- Toutes les courbes en forces statique et dynamiques soient superposées à l'aller et au retour.

Ce n'est pas ce qu'on observe, car les dérives thermiques viennent perturber les mesures. Pour les prendre en compte et s'en affranchir, nous procédons de la façon suivante:

- On corrige d'abord les dérives de la force statique en appliquant une correction de dérive linéaire en temps à F_{dc} , pour que celle-ci soit nulle à grande distance (typiquement à 500 nm du contact).
- Ensuite, on cherche à s'affranchir de la dérive thermique du capteur capacitif en appliquant une correction de dérive linéaire à $h_{dc, capa}$, de telle sorte que les signaux aller et retour de l'inverse de G''_{mes} en fonction du déplacement relatif des surfaces soient superposés.

Une procédure IGOR Pro a été mise en place par S. Leroy¹¹⁶ pour ces deux corrections de dérives. Sur la Figure 3.21 est représentée la force statique corrigée des dérives thermiques en fonction de la distance relative sphère-échantillon pour la couche présentée précédemment.

- Choix d'une origine des distances:

Comme nous l'avons vu, la distance mesurée par l'expérience est une distance relative et nous avons pris le zéro hydrodynamique, déterminé expérimentalement par extrapolation linéaire de $1/G''_{\text{mes}}$, comme zéro des distances. **Les distances $h_{\text{dc, capa}}$ mesurées avec cette origine sont h_{co} (cf. 3.3.7).** Il est alors nécessaire de déterminer précisément ce zéro hydrodynamique puisque cela impactera la précision sur les mesures absolues de distance. Pour cela, nous faisons un ajustement numérique linéaire de la force de Reynolds, à grande distance du contact, entre 500 et 1000 nm, sur la partie approche de G''_{mes}^{-1} , Figure 3.20.

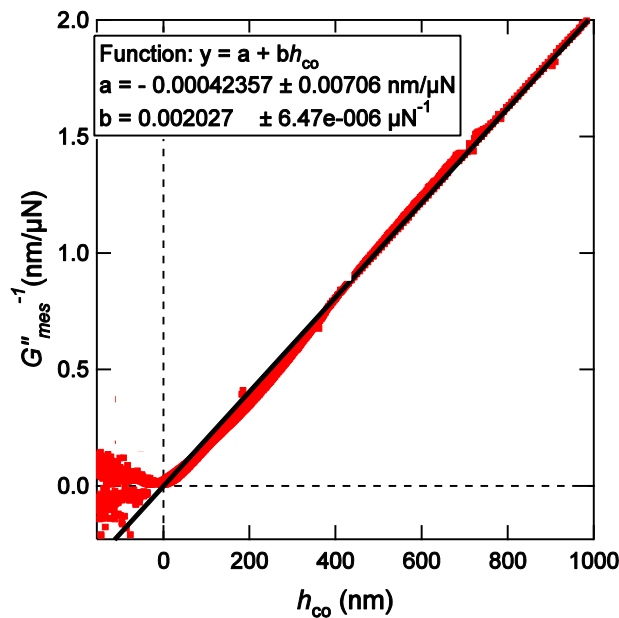


Figure 3.20 : Inverse de G''_{mes} corrigée à grande distance en fonction de h_{co} pour la même couche que précédemment (s01_4 cf. Tableau 4.3 chap. 4). L'allée et le retour sont superposés. La droite noire est le meilleur ajustement de l'inverse de la force de Reynolds, dont les paramètres sont indiqués dans l'encadré de la figure.

Il est important de remarquer que cette mesure du zéro hydrodynamique n'est précise qu'à **10 nm près**. Cette incertitude peut être estimée par la sensibilité de la position du zéro hydrodynamique au choix de la plage d'extrapolation linéaire, comme on peut le voir sur la Figure 3.20. Nous aurons donc sur toutes nos mesures statiques et dynamiques, une imprécision de 10 nm en distance.

- **Courbes expérimentales typiques obtenues après traitement des données**

Dans l'échelle des distances que nous venons de définir avec l'origine choisie au zéro hydrodynamique, les courbes expérimentales présentées aux figures 3.17, 3.18 et 3.19 deviennent :

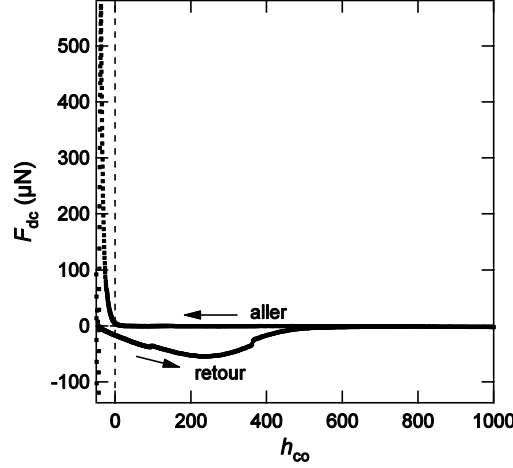


Figure 3.21 : F_{dc} corrigée à grande distance, en fonction de la distance comptée à partir du zéro hydrodynamique, h_{co} . Ces deux courbes sont déduites des données de la Figure 3.17 pour la couche 105 kg/mol. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $\eta = 20 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide. La raideur machine est supposée infinie.

Sur la Figure 3.21, on constate bien que l'effet des dérives thermiques est de permettre la superposition des mesures à la compression et à la décompression et que celles-ci soient nulles à grandes distances.

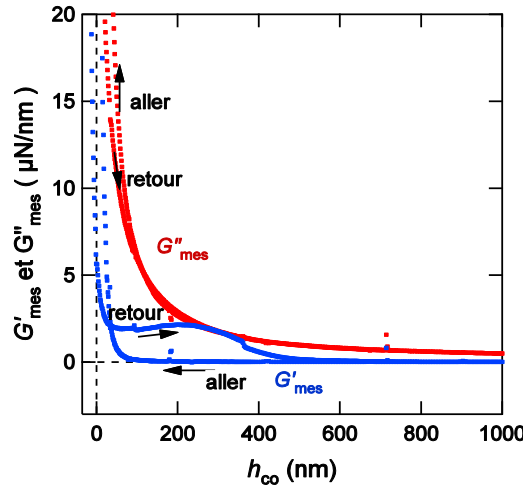


Figure 3.22 : Réponses élastique et visqueuse corrigées en distance pour la couche de 105 kg/mol. Les paramètres expérimentaux sont les mêmes que ceux de la Figures 3.21 avec $f = 19$ Hz et une raideur machine supposée infinie.

Sur la Figure 3.22, les réponses élastique G'_{mes} (en bleu) et dissipative G''_{mes} (en rouge) sont corrigées des dérives thermiques. Chaque réponse se superpose à grandes distances, à la compression et à la décompression : $h_{co} > 150$ nm pour G''_{mes} et $h_{co} > 500$ nm pour G'_{mes} . Les deux réponses ne sont pas superposées sur la même gamme de distances car la réponse élastique présente un pic à la décompression, s'étalant du contact sphère – couche à $h_{co} \sim 500$ nm et qui correspond à la même gamme de distances sur laquelle s'étend la force adhésive observée sur la force statique. À partir de h_{co}

~ 150 nm, la réponse dissipative n'est plus la même à la compression et à la décompression ce qui traduit l'influence potentielle de la présence de la couche.

3.4.2 Correction de raideur machine

Jusqu'à présent, nous avons traité les données en considérant que la machine avait une raideur infinie. En réalité, cette hypothèse est fausse car la liaison entre les lames du condensateur et les surfaces n'est pas infiniment rigide. La détermination de cette raideur machine, K_{mach} , est un problème classique avec cet appareil à forces de surfaces et délicat. A. Steinberger¹¹⁷, C. Cottin-Bizonne¹¹⁸, S. Leroy¹¹⁶ ont vérifié que la valeur de K_{mach} varie d'une expérience à l'autre avec la façon dont les pièces ont été fixées (vis plus ou moins serrées) sur la machine et avec la fréquence d'excitation de la sphère¹¹⁶. Typiquement ils ont trouvé une valeur de K_{mach} comprise entre 90 000 N/m et 120 000 N/m, selon les expériences. Nous avons utilisé la même approche qu'eux^{117, 118, 116} pour déterminer cette raideur, et nous la présentons ici. La différence majeure par rapport aux précédentes études est que nous avons pris en compte cette raideur dans la définition de l'échelle des distances h_{co} , ce qui n'avait pas été fait jusqu'à présent.

- **Correction apportée par la raideur machine à la distance sphère - échantillon**

Sur la machine, les lames du condensateur ne sont pas tout à fait dans l'axe des efforts qui est lui-même différent de celui des bilames. Ceux-ci sont donc soumis à des couples qui peuvent entraîner des effets de torsion et de rotation parasites, à l'origine d'une raideur finie de la machine. Celle-ci induit une différence entre la distance h_{co} mesurée par la capacité et la distance sphère - couche, car h_{co} est modifiée par l'effet de cette raideur. **Pour toute la suite du manuscrit, nous appelons D , la distance relative sphère – couche corrigée de l'effet de la raideur machine.** Afin de prendre en compte cette raideur finie et de s'en affranchir, nous avons repris le modèle élaboré par¹¹⁷⁻¹¹⁸ en représentant cette raideur par un ressort de raideur K_{mach} en série avec la force exercée par la sphère sur l'échantillon, Figure 3.23 (a) et (b).

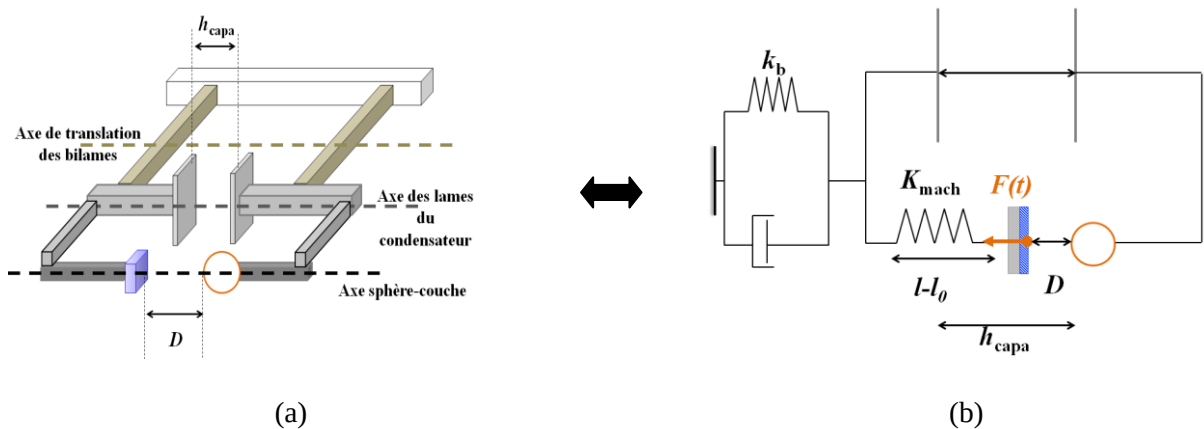


Figure 3.23 : Schéma de la modélisation de la raideur machine. La figure (a) représente le désaxement du contact sphère-couche, du capteur capacitif et de l'axe de translation des bilames, provoquant un couple de torsion. La figure (b) est la modélisation de la raideur machine par un ressort de raideur K_{mach} . En présence d'efforts, la distance mesurée h_{capa} n'est pas égale à celle entre la sphère et la couche, D .

Une force exercée sur l'échantillon va également solliciter le reste de la machine, ce qui se traduit sur le modèle par un certain allongement du ressort de raideur K_{mach} : $l - l_0$ (Figure 3.23 (b)). La distance moyenne sphère -échantillon corrigée de la raideur machine, D , sera donc :

$$D = h_{\text{co}} - (l - l_0) \quad 3.20$$

Plus la sphère s'approche de la couche, plus le ressort est en compression ($l - l_0 < 0$) et plus D est supérieure à h_{co} . Cette vraie distance moyenne peut donc se réécrire sous la forme suivante :

$$D = h_{\text{co}} + \frac{F_{\text{dc}}}{K_{\text{mach}}} \quad 3.21$$

L'équation 3.21 décrit deux régimes : le premier où les corrections de la raideur machine sont négligeables quand la sphère est loin du contact car la force transmise est nulle. Le deuxième où cette correction de raideur n'est plus négligeable, quand la sphère est au contact avec la couche et que la force devient grande. *Dans toute la suite, nous utiliserons D au lieu de h_{co} afin de tenir compte à la fois de l'origine au zéro hydrodynamique et de l'effet de la raideur machine sur la mesure de la distance sphère - échantillon.*

• Influence de la raideur machine sur la réponse mécanique du système

La fonction de réponse complexe du système mesurée directement lors d'une expérience est définie par : $\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega) = \tilde{f}_{\text{dyn}}/\tilde{h}_{\text{dyn,capa}}$. Comme cela a été déterminé dans les précédentes thèses¹¹⁵, il est possible de réécrire la fonction de réponse dynamique $\widetilde{G\mathcal{W}}(\omega)$ en fonction de cette fonction mesurée $\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega)$ et de la raideur machine selon la relation :

$$\widetilde{G\mathcal{W}}(\omega) = \frac{\tilde{f}_{\text{dyn}}}{h_{\text{dyn}}} = \frac{\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega)}{1 - \frac{\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega)}{K_{\text{mach}}}} \quad 3.22$$

Pour avoir accès à la vraie réponse dynamique de l'échantillon, $\widetilde{G\mathcal{W}}(\omega)$, il est donc nécessaire de déterminer la valeur de la raideur machine. Si l'on inverse la relation 3.22, on trouve :

$$\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega) = \frac{\widetilde{G\mathcal{W}}(\omega)}{1 + \frac{\widetilde{G\mathcal{W}}(\omega)}{K_{\text{mach}}}} \quad 3.23$$

Lorsque la sphère s'enfonce fortement dans le plan, on s'attend à ce que la réponse du système $\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{co}}(\omega)$ tende vers une valeur réelle infinie et donc :

$$\Re(\widetilde{G\mathcal{W}}_{\text{mes}}(\omega)) \approx K_{\text{mach}}$$

Un moyen de déterminer la valeur de cette raideur machine est donc d'enregistrer le signal élastique G'_{mes} lorsque la sphère s'enfonce fortement dans le plan. La Figure 3.24 représente la réponse élastique au moment où elle sature, autour de $300 \pm 14 \text{ kN.m}^{-1}$, pour une expérience sur la couche de 105 kg/mol (s01_4).

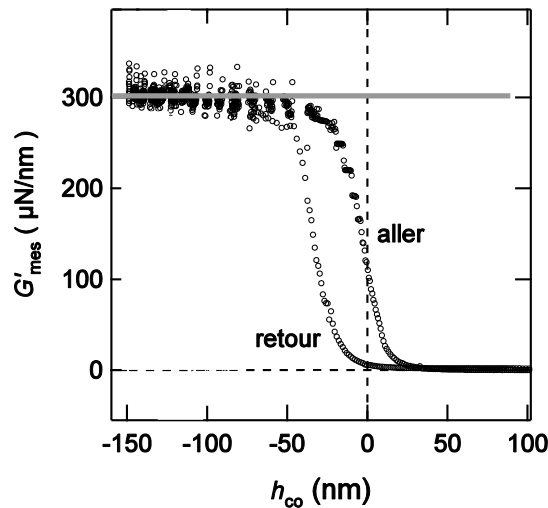


Figure 3.24 : Saturation de la réponse élastique de la couche de 105 kg.mol^{-1} . La raideur machine est infinie. G'_{mes} sature autour de $300 \pm 14 \text{ kN.m}^{-1}$. Le trait rouge est un support visuel.

Nous insistons sur le fait que cette raideur machine change d'une expérience à l'autre : il faudra donc la déterminer à chaque fois.

- **Détermination expérimentale de la valeur de la raideur de la machine**

Une deuxième façon de déterminer K_{mach} est de considérer la dérivée de la force statique par rapport à la distance mesurée h_{co} ou de considérer la pente de la courbe F_{dc} en fonction de h_{co} , lorsque la sphère est très enfoncée dans la couche. Nous avons mesuré cette pente pour chaque repliement de la force statique et tracé son évolution en fonction du numéro du repliement, pour la même couche de polymère que sur la Figure 3.25. Plus le numéro du repliement est élevé, plus la sphère est enfoncée dans le contact.

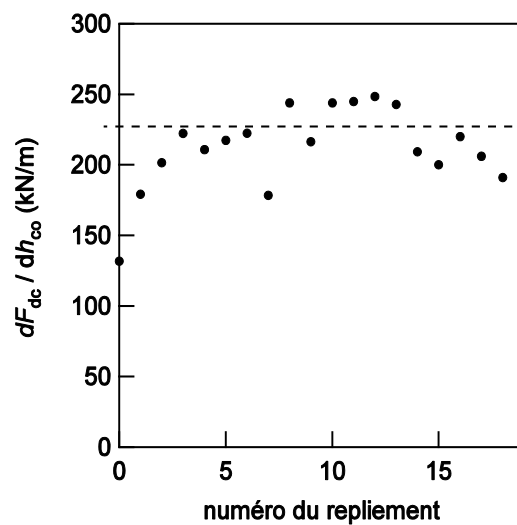


Figure 3.25 : Pente de la force statique en fonction du numéro du repliement pour la même couche de 105 kg/mol , que précédemment. Elle atteint une valeur constante autour de 230 kN/m .

Au lieu de saturer à 300 kN/m (Figure 3.24), la raideur du contact mesurée à partir de la dérivée de la force statique semble atteindre un plateau autour de 230 kN/m (Figure 3.25). Nous avons refait la mesure pour différentes couches et comparé à la valeur déterminée avec la saturation de la réponse élastique, en trouvant toujours un décalage de plusieurs dizaines de kN/m, entre ces deux mesures.

La mesure de K_{mach} par la dérivée de F_{dc} apparaît beaucoup moins précise que celle provenant de la saturation de la partie réelle de la fonction réponse, car en observant la pente de chaque branche de repliement, on s'aperçoit qu'elles sont très bruitées. Un ajustement numérique n'est donc pas très bon sur ces courbes, ce qui ajoute une incertitude pouvant expliquer ce décalage entre les deux mesures de la raideur. Il est donc difficile de la déterminer proprement à partir de la dérivée de F_{dc} . Par la suite, nous avons toujours utilisé la saturation de G'_{mes} pour déterminer K_{mach} .

Les valeurs de G'_{mes} et G''_{mes} corrigée de la raideur machine correspondent aux réponses élastiques G' et dissipative G'' de la couche.

- ### Influence de la raideur machine sur la dissipation G''

Un élément remarquable est l'influence de la valeur de cette raideur sur la mesure de G'' . Nous avons comparé sur la Figure 3.26, la réponse visqueuse de la précédente couche, en fonction de la distance sphère – couche D , corrigée de la valeur de K_{mach} , pour deux corrections de K_{mach} différentes : $K_{\text{mach}} = 314 \text{ kN.m}^{-1}$ et $K_{\text{mach}} = \infty$. Si la machine avait une raideur infinie (points rouges sur le graphe), l'inverse du signal dissipatif G''^{-1} se mettrait à réaugmenter à petites distances, ce qui aurait pu être interprété comme une super-lubrification du solvant au niveau des chaînes. Or, la raideur étant finie ($K_{\text{mach}} = 314 \text{ kN.m}^{-1}$), on observe une saturation de la dissipation de l'écoulement lorsque la sphère pénètre dans les chaînes (courbe rose sur le graphe). Cette différence majeure de comportement souligne l'importance d'une détermination correcte de la valeur de la raideur de la machine, de façon à pouvoir s'en affranchir dans l'analyse des mesures.

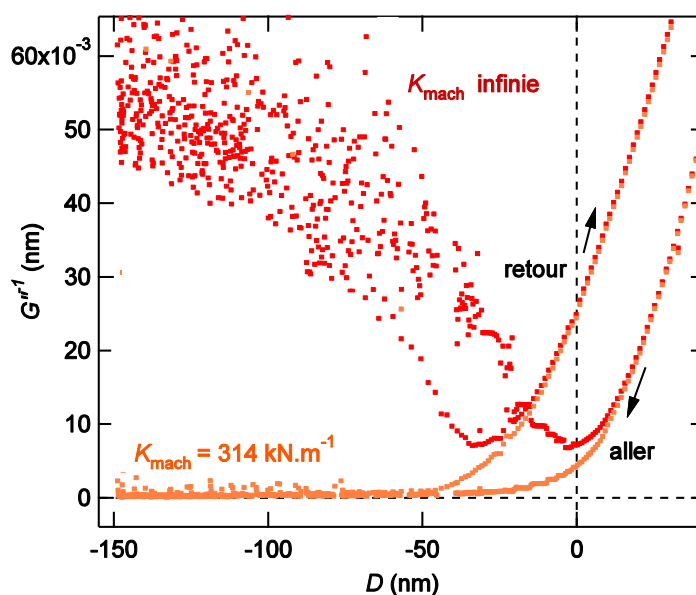


Figure 3.26 : Comparaison de l'inverse de la dissipation en fonction de D , pour la couche de 105 kg.mol^{-1} , et pour une correction de raideur machine de 314 kN.m^{-1} et valeur infinie.

- **Dépendance de la raideur machine avec la fréquence**

La Figure 3.27 rassemble les mesures de G'_{mes} pour une couche de 187 kg.mol^{-1} (s02_3 cf. tableau 4.3 chap. 4), pour des approches de la sphère effectuées à différentes fréquences d'excitation (10, 19, 68, 87 Hz). Nous avons choisi de ne pas représenter les retraits de la sphère car cela alourdit les graphes.

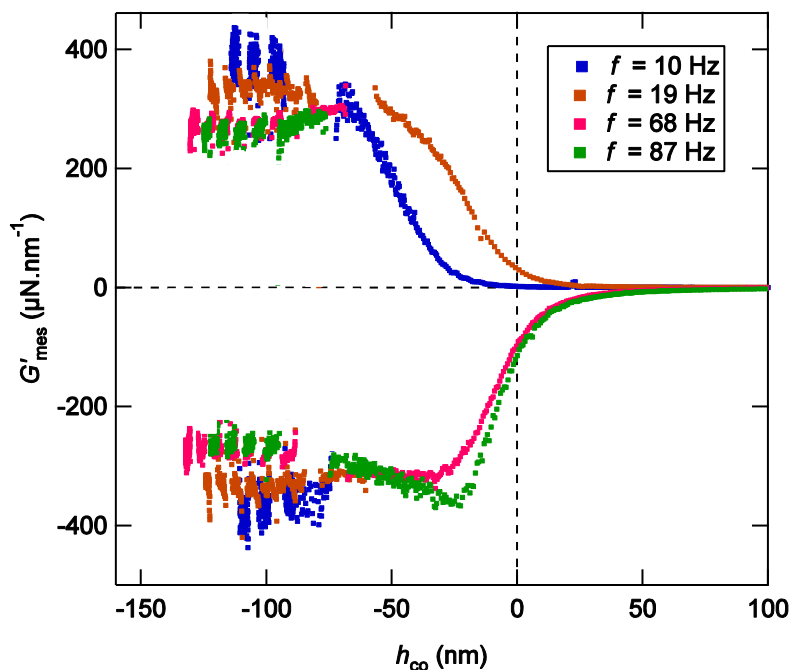


Figure 3.27 : Réponses G'_{mes} pour une couche de masse 187 kg.mol^{-1} (s02_3) $L_{\text{sec}} = 27 \text{ nm}$, ($\sigma = 0,086 \text{ ch.nm}^{-2}$), à l'approche de la sphère, pour différentes fréquences d'excitation de la sphère, 10, 19, 68 et 87 Hz. Le signe de G'_{mes} s'inverse au-delà de la fréquence de résonance du bilame à 48,85 Hz.

Il y a deux points remarquables sur ce graphe. D'abord, l'inversion du signe de G'_{mes} aux grandes fréquences d'excitation, lorsque la sphère pénètre dans la couche de polymères, et ensuite, la saturation dans le contact qui ne se fait pas avec la même valeur à chaque expérience. Ceci avait déjà été remarqué par S. Leroy¹¹⁶. Ainsi, la raideur machine varie en valeur absolue d'un facteur 2 entre l'approche à 10 Hz (400 kN.m^{-1}) et celle à 87 Hz (260 kN.m^{-1}). En passant par 325 kN.m^{-1} à 19 Hz et 275 kN.m^{-1} à 68 Hz. Nous avons observé le même comportement pour toutes les expériences réalisées à ces différentes fréquences, avec les couches de masse 105 et 187 kg.mol^{-1} .

Pour vérifier que l'inversion du signe de G'_{mes} à haute fréquence n'était pas due aux chaînes, nous avons réalisé une expérience de nanorhéologie sur un substrat nu de pyrex dans le même solvant que celui des couches. Pour une fréquence f choisie, nous avons répété deux fois chaque approche-retrait de la sphère afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les résultats sur la raideur du contact sphère-pyrex nu sont présentés sur la Figure 3.28. Nous reviendrons sur les mesures dynamiques plus en détail au chapitre 5.

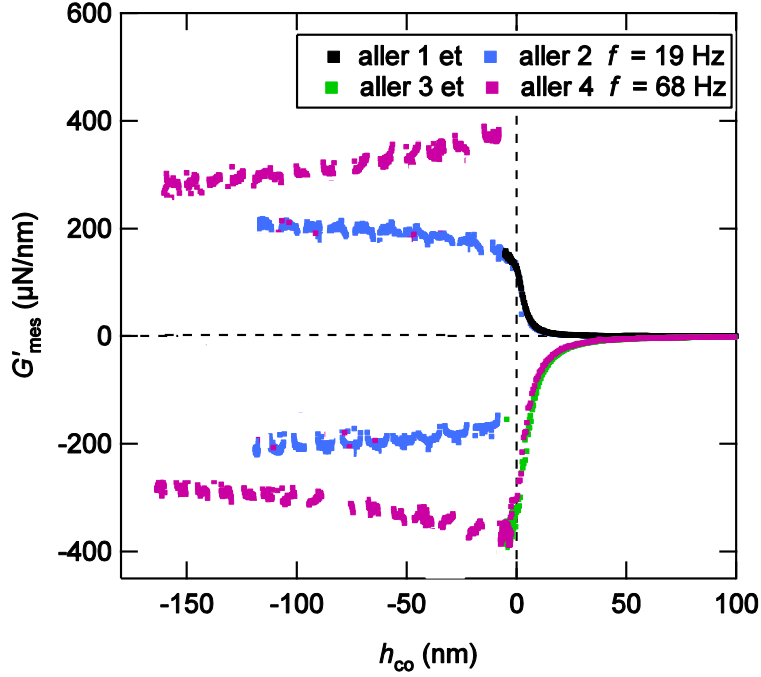


Figure 3.28 :Raideur du contact sphère-pyrex nu en fonction h_{co} , pour une série de quatre approches-retraits, deux à 19 Hz et deux à 68 Hz. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,5 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $\eta = 20 \pm 2$ mPa.s pour la viscosité de la sonde fluide. Les approches-retraits à une fréquence donnée se superposent et le signe de G'_{mes} s'inverse à 68 Hz. Les deux approches à 19 Hz donnent une valeur de $K_{mach} = 210$ kN/m et les deux approches à 68 Hz donnent $K_{mach} = 255$ kN/m.

La réponse élastique du système substrat nu/sphère donnée à la Figure 3.28 présente les mêmes aspects que celle obtenue avec une couche de polymère greffée sur le substrat : il y a inversion du signe de la raideur du système au niveau du contact, pour une fréquence de 68 Hz (courbe verte et courbe fuschia). Ce changement de signe n'est donc pas un effet des chaînes de polymère mais un effet intrinsèque à la machine de forces de surfaces.

Cet effet d'inversion de signe de G'_{mes} n'est pas compatible avec le modèle simple des ressorts en série que nous avons décrit ci-dessus. Une étude plus détaillée incluant une modélisation plus compliquée de la raideur machine permet de rendre compte de ce changement de signe avec la fréquence et a été faite par R. Villey. Dans notre étude, nous avons corrigé de manière *algébrique* le signe de la raideur machine pour chaque expérience, compte-tenu de la façon dont elle apparaissait en fonction de l'emboutissement de la sphère contre la surface.

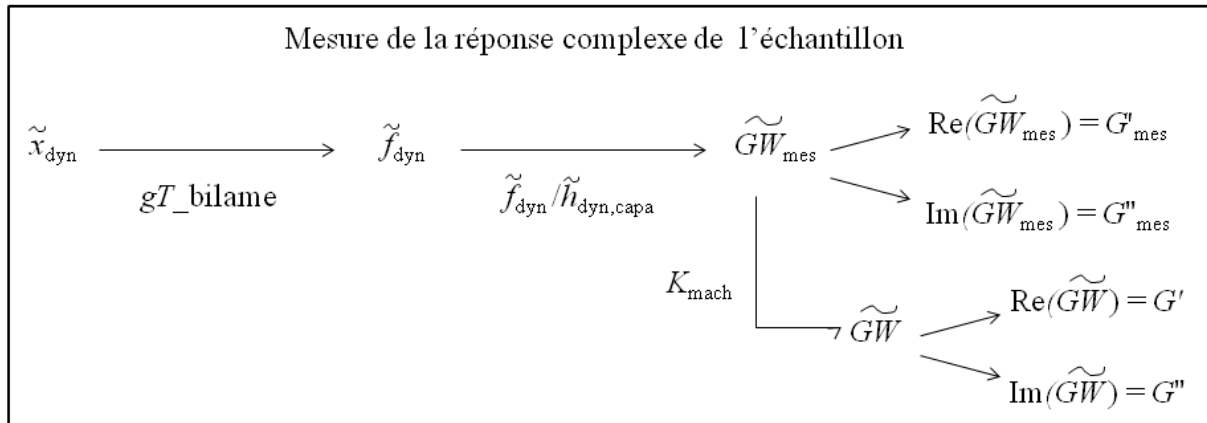
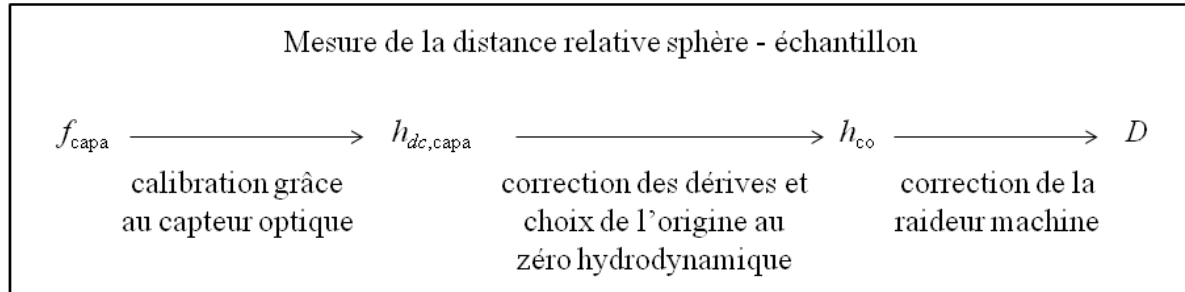
Une technique originale

Ce chapitre a présenté l'appareil à forces de surfaces que nous avons utilisé pour réaliser des expériences de nanorhéologie sur des surfaces portant des chaînes de polymères greffées sur un substrat de silicium. En particulier, nous avons mis l'accent sur l'originalité de l'expérience qui emploie le liquide confiné entre les deux surfaces en vis-à-vis (sphère et couche de polymère), comme une sonde fluide pour venir solliciter le système dynamiquement et de manière non destructive.

Nous avons souligné la différence principale de cet appareil par rapport aux autres machines de forces existantes, quant à la mesure de la distance de séparation entre les surfaces, par un capteur capacitif. C'est grâce à ce système qu'il est possible d'explorer des couches de matériaux ancrés sur des substrats opaques mais en contre-partie, nous n'avons accès qu'à une mesure *relative* de cette distance.

Enfin, nous avons présenté les corrections usuelles réalisées pour analyser les données expérimentales avec cet appareil. En particulier, nous avons montré que la détermination de la raideur de la machine était délicate et cruciale pour l'analyse des données : la raideur machine joue à la fois sur la définition de l'échelle des distances de séparation sphère – plan et sur la mesure des réponses dynamiques.

Pour résumer, voici deux diagrammes présentant le cheminement menant aux définitions des distances et réponses mesurées avec l'appareil à forces de surface utilisé :



Annexe 1 Détermination de la raideur du bilame 1 via une série de mesure de sa fréquence de résonance à différentes masses.

Pour mesurer f^* , le bilame porte-échantillon alourdi par des masselottes est excité grâce au système bobine-aimant (cf. Figure 3.6), et la nouvelle position du pic de résonance ainsi obtenu est repérée avec un analyseur de spectre. En répétant cette mesure avec différentes masses, la courbe suivante a été obtenue par R. Villey :

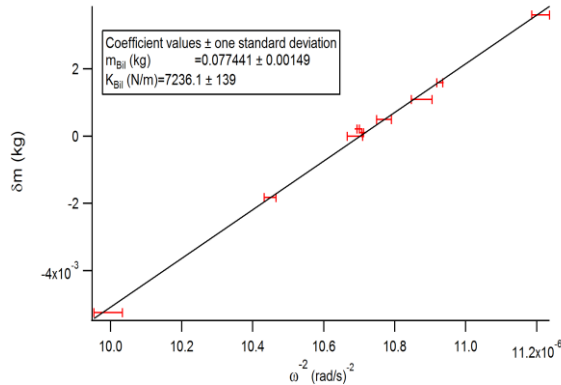


Figure 3.29 : Fréquence de résonance du bilame 1 en fonction de la masse équivalente.

La pente de la courbe donne accès à la raideur du bilame 1 via l'équation suivante :

$$\frac{1}{4\pi^2 f^{*2}} = \frac{m_b + m_p}{k_b} \quad 3.24$$

k_b vaut ici 7200 ± 140 N/m.

Annexe 2 Détermination de la fonction de transfert du bilame 1 et du facteur de qualité Q

Expérimentalement, nous mesurons la fonction de transfert du bilame (son module et sa phase) en utilisant un analyseur de spectre. La bobine permet d'appliquer au porte-échantillon, une force proportionnelle au courant $\tilde{I}_{bob}$ qui la traverse. Le capteur optique mesure ainsi le déplacement dynamique correspondant du porte-échantillon $\tilde{V}_{opt_dyn}$. La fonction de transfert du bilame correspond donc au rapport de la force appliquée par le déplacement du bilame soit :

$$gT_{bilame} = \frac{\tilde{I}_{bob}}{\tilde{V}_{opt_dyn}} \quad 3.25$$

La fonction de transfert mécanique du bilame se ramène à une fonction de transfert électrique qui est réalisée directement par l'analyseur de spectre en envoyant un bruit blanc à la bobine. gT_{bilame} est ainsi connue à une constante multiplicative près. Il est nécessaire de déterminer ω^* et Q en les ajustant au mieux pour que les courbes théoriques en module et en phase données par l'équation 3.13 coïncident avec les courbes expérimentales présentées sur la Figure 3.30.

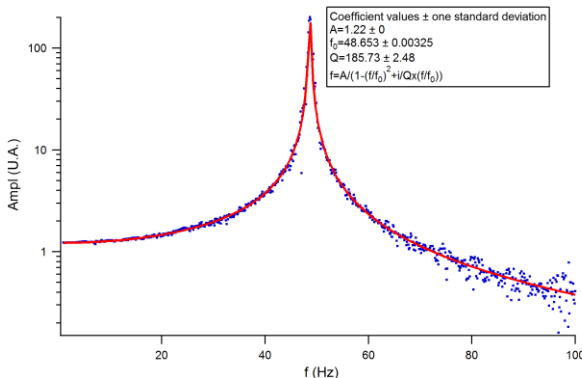


Figure 3.30 : Module de la fonction de transfert du bilame porte-plan entre 0 et 150 Hz. En trait plein est représenté le meilleur ajustement des données expérimentales déterminé à partir de l'équation 3.13 obtenu par R. Villey.

La fréquence de résonance déterminée par le meilleur ajustement des données expérimentales est : $f^* = 48,653 \pm 0,00325$ Hz et le facteur de qualité $Q = 186 \pm 2,48$.

Chapitre 4

Fabrication des brosses de polymères

Table des matières

4.1. Les ingrédients : polymère et surface choisis.....	133
4.1.1 Le Polydiméthylsiloxane.....	133
4.1.2 La surface de silice.....	134
4.2. Greffage de chaînes de PDMS sur une surface de silice	136
4.2.1 L'oligomère précurseur.....	136
4.2.2 Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	137
4.2.3 Formation d'une monocouche de silane précurseur.....	138
4.2.4 Greffage des chaînes de PDMS	140
4.2.5 Caractérisation des couches greffées : ellipsométrie	142
4.2.6 Caractérisation de l'épaisseur des brosses gonflées en bon solvant par réflectivité des neutrons.....	146

Introduction

Ce chapitre présente le système modèle que nous avons utilisé pour les expériences de nano-rhéologie avec une sonde fluide. Il s'agit de couches greffées de polymères (brosses) de densité surfacique et de masse molaire variables. Ces couches, gonflées dans un solvant, constituent des couches élastiques molles et perméables au solvant. Le contrôle rigoureux de leur organisation moléculaire nous permettra d'étudier l'incidence de celle-ci sur leur réponse mécanique dans une machine à forces de surface, en mode dynamique. Pour réaliser ces couches, nous avons repris un protocole classiquement utilisé dans l'équipe depuis les travaux de thèse de M. Deruelle¹¹⁹. Nous avons été particulièrement attentifs à l'homogénéité de ces couches dans le plan de la surface du substrat et à la mise en œuvre de protocoles de manipulation limitant au maximum leur contamination par des poussières.

Organisation du chapitre

Nous commençons ce chapitre par une présentation des matériaux choisis : le substrat solide et le polymère.

Nous présentons ensuite le protocole de greffage. Nous expliquons notamment comment nous contrôlons l'ancrage des chaînes sur le wafer, grâce au greffage préalable d'une couche auto-assemblée de fonctionnalisation.

Enfin, nous indiquons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour contrôler les synthèses de certains produits (RMN), les densités de greffage des couches, *via* leur épaisseur à sec (ellipsométrie) et leur épaisseur gonflée lorsqu'elles sont immergées dans un bon solvant (réflectivité neutrons).

Nous terminons le chapitre par un tableau récapitulant les caractéristiques de toutes les couches greffées que nous avons fabriquées et utilisées.

4.1. Les ingrédients : polymère et surface choisis

4.1.1 Le Polydiméthylsiloxane

Le polymère utilisé est le polydiméthylsiloxane (PDMS). C'est un liquide transparent à 20 °C et sur une gamme étendue de températures. Il a en effet une température de transition vitreuse ($T_g = -123$ °C) et une température de fusion (-50 °C) basses. Ceci s'explique par sa très grande flexibilité liée à l'agencement des atomes dans sa structure chimique, Figure 4.1.

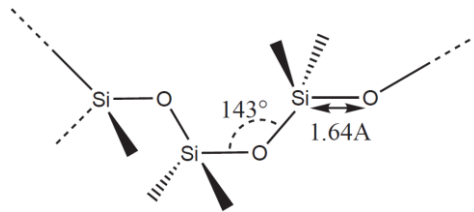


Figure 4.1 : Formule chimique du polydiméthylsiloxane présentant la longueur de la liaison Si-O et l'angle de valence Si-O-Si.

Nous donnons dans le Tableau 4.1 quelques unes des caractéristiques principales de ce polymère à 25°C, utiles par la suite.

Masse molaire du monomère m	74 g/mol
Taille d'un monomère a ¹²⁰	~ 0,5 nm
Densité du polymère	0,97
Indice optique (n), à $\lambda = 632.8$ nm ¹²¹	1,403
Tension de surface (pour une masse molaire de PDMS de 100 kg/mol) ¹²¹	21,6 mN/m

Tableau 4.1 : Quelques caractéristiques du PDMS.

Remarque : La taille d'un monomère de PDMS a été déterminée par M. Deruelle¹²⁰ par des analyses en loi d'échelle (cf. équation 1.51 chap. 1) de la dépendance de l'épaisseur à sec de couches adsorbées et greffées en fondu, avec la masse molaire.

Choix du polymère

Nous avons choisi le PDMS car c'est un polymère bien étudié au sein du groupe. En particulier, durant sa thèse, C. Cohen¹²² a réalisé au laboratoire la synthèse anionique de ce polymère, afin d'obtenir des échantillons de faible polymolécularité ($I_p = 1,1$ à $1,2$) pour plusieurs masses molaires et fonctionnalisés vinyl en extrémité afin de permettre le greffage (greffage « to ») sur la silice suivant le protocole décrit ci-après.

- **Les PDMS mono-vinyl utilisés**

Nous avons utilisé des échantillons de PDMS fonctionnels synthétisés par C. Cohen¹²², de masse molaire : 105 kg/mol ($I_p = 1,15$), 110 kg/mol ($I_p = 1,15$), et 187 kg/mol ($I_p = 1,12$). Les masses

ont été choisies de façon à ce que les couches, lorsqu'immergées dans un bon solvant, aient une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, épaisseur détectable par un appareil à forces de surface. Ces polymères portent sur l'une de leurs extrémités, une fonction vinyle (Figure 4.2) par laquelle la chaîne pourra se greffer à la surface solide. L'aspect monofonctionnel permet un ancrage sur la surface par *cette seule* extrémité.

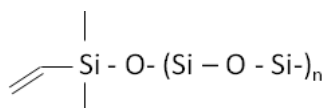


Figure 4.2 : Représentation schématique de la molécule de polydiméthylsiloxane monovinyl terminée.

4.1.2 La surface de silice

Nous avons choisi de greffer les chaînes de PDMS en surface de pastilles de silicium (wafers) fournies par la société SILTRONIX. En effet, elles présentent en surface une couche de silice (leur oxyde naturel), appelée oxyde natif, très pratique pour les raisons suivantes :

- Elle a un bon état de surface. Les surfaces de silice sont peu rugueuses, avec une rugosité pic à pic inférieure à 5 Å (telle que caractérisée en réflectivité des rayons X par E. Durlat ¹²³). De plus, le fort indice optique du silicium permet un bon contraste pour caractériser l'épaisseur et l'homogénéité des films de PDMS, par ellipsométrie, comme nous le verrons au paragraphe 4.2.5.
- L'homogénéité en épaisseur de la couche de silice est reproductible d'un wafer à l'autre.
- Les conditions extrêmement rigoureuses quant au contrôle de l'atmosphère lors de la formation de cette couche d'oxyde font que sa chimie et sa physico-chimie de surface sont très reproductibles. Cela permet donc de contrôler le greffage ultérieur des polymères.

Les wafers de silicium utilisés ont des dimensions différentes des pastilles de silicium usuelles, 5 mm d'épaisseur et 15 mm de diamètre, pour satisfaire aux conditions de fonctionnement de la machine à forces de surface.

Les principales caractéristiques de ces wafers de silicium sont données dans le Tableau 4.2.

Dopage	P
Taillés sur les plans cristallographiques	(111)
Résistivité	0.1-0.01 Ω.cm
Epaisseur de la silice	1.7 nm en moyenne
Indice optique de la silice à $\lambda = 632.8$ nm	$n_{\text{Silice}} = 1.465$ et $k_{\text{silice}} = 0$
Indices optiques du silicium à $\lambda = 632.8$ nm	$n_{\text{Si}} = 3.85$ et $k_{\text{Si}} = 0.018$

Tableau 4.2 : Caractéristiques des surfaces de silice et du substrat de silicium. La silice est supposée non absorbante dans le visible, donc $k_{\text{silice}} = 0$.

La surface de silice étant une surface de haute énergie, elle est facilement polluée par des impuretés de l'environnement ambiant (poussières, composés organiques, eau, *etc.*). Il est donc fondamental d'en assurer un nettoyage rigoureux juste avant utilisation. Nous décrivons le protocole de nettoyage que nous avons utilisé ci-dessous.

- **En pratique : « la chasse aux poussières »**

L'appareil à forces de surface avec lequel nous étudions les couches greffées est très sensible à la présence de poussières sur la surface. Toute poussière glissée parmi les chaînes, lors de leur ancrage sur le wafer risque d'être détectée au SFA et de fausser voire d'empêcher toute mesure. Il est donc nécessaire de contrôler au mieux la propreté de toutes les étapes du greffage du polymère en limitant la contamination par des poussières. Cela commence par le contrôle de l'état de surface de la couche de silice du wafer.

Nous avons utilisé un protocole classique : les wafers subissent, avant toute utilisation, une destruction - reconstruction de leur couche d'oxyde en salle blanche, à l'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay. La destruction - reconstruction de cette couche d'oxyde résulte de l'alternance de plusieurs bains d'acides permettant de la dissoudre en enlevant les contaminants présents, puis de la reconstruire par oxydation du silicium, en atmosphère rigoureusement contrôlée.

Protocole de nettoyage des surfaces de silice

La surface est d'abord désoxydée par un bain d'acide fluorhydrique (HF, concentré à 5 %) d'une minute, puis rincée dans un bain d'eau dé-ionisée pendant 5 minutes. Elle est ensuite plongée dans un mélange d'acide sulfurique/eau oxygénée en proportion 4:1 en volume, pendant 3 minutes, avant d'être de nouveau rincée à l'eau dé-ionisée. Ce mélange permet de ré-oxyder la surface, en piégeant par la même occasion les contaminants alcalins.

La surface subit ensuite un nouveau bain de HF avec rinçage, puis une nouvelle oxydation, cette fois-ci par de l'acide nitrique pendant 3 minutes, afin de piéger tous les éléments métalliques. Une dernière désoxydation au HF élimine les contaminants piégés et un dernier bain d'acide nitrique reconstruit la couche d'oxyde finale.

Les surfaces sont alors rangées et transportées avec le plus grand soin, dans des boîtes individuelles hermétiquement fermées, (lavées à l'eau+savon, puis éthanol).

Avant le greffage de la couche de PDMS, les surfaces sont activées par traitement UV/Ozone pendant 45 minutes. Leur épaisseur d'oxyde natif est alors mesurée par ellipsométrie. Puis, elles sont ré-activées 5 minutes à l'UV/Ozone avant d'être utilisées pour le greffage.

Les wafers sont placés dans une enceinte en verre dans laquelle circule un flux d'oxygène. Ils sont éclairés par deux lampes à vapeurs de mercure émettant deux longueurs d'onde différentes dans le domaine des ultra-violets (UV). La première émet à 184,9 nm et la deuxième à 253,7 nm. La première est absorbée par l'oxygène injecté dans l'enceinte, ce qui le transforme en ozone. La deuxième longueur d'onde émise est absorbée par l'ozone et le détruit, créant de l'oxygène radicalaire. L'ozone créé et l'oxygène radicalaire oxydent la surface, brûlant ainsi les molécules polluantes et dégageant les groupes silanol de la surface. Pour que les surfaces reçoivent le maximum d'intensité du rayonnement UV, elles doivent être placées à moins de 2 cm des lampes. Pour éviter une nouvelle contamination, les surfaces ainsi nettoyées sont utilisées *immédiatement* à leur sortie de l'enceinte.

4.2. Greffage de chaînes de PDMS sur une surface de silice

4.2.1 L'oligomère précurseur

Si l'on met en contact direct les chaînes de PDMS avec la surface de silice, elles vont s'adsorber sur la surface en formant des liaisons par ponts hydrogène entre les oxygènes du squelette des chaînes et les silanols de surface (cf. paragraphe 1.7.3 chapitre 1). Pour éviter une telle adsorption, il faut protéger la surface de silice tout en la fonctionnalisant pour permettre un ancrage covalent des chaînes de PDMS.

La molécule utilisée pour cette protection est un oligomère de PDMS possédant une fonction différente à chaque extrémité, comme représenté sur la Figure 4.3. Il s'agit du 1-hydrogéo-7-chloro,octaméthyltétrasilane que nous appellerons pour toute la suite « SiH ». Une des extrémités est terminée par un groupe Si-Cl, et réagit avec l'un des groupes silanols de la surface de silice pour former une liaison covalente. L'autre extrémité porte un groupe Si-H qui permet le greffage ultérieur du PDMS fonctionnalisé vinyl, par réaction d'hydrosililation.

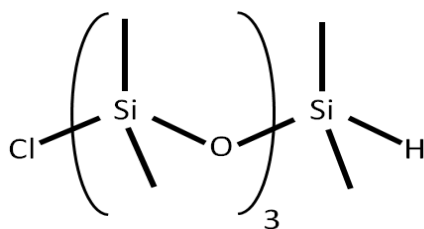


Figure 4.3: Molécule de "SiH" utilisée pour la formation de la couche protectrice fonctionnelle. Chaque extrémité porte un groupe différent : le groupe Si-Cl réagit avec le groupe OH présent à la surface du wafer, le groupe Si-H réagit avec la terminaison vinyle de la chaîne de PDMS.

Cet oligomère de PDMS n'est pas commercial. Nous en avons synthétisé un lot au laboratoire selon le protocole mis au point par E. Durliat¹²³ et J. Folkers¹²⁵. Ce protocole est brièvement présenté dans l'encart ci-dessous :

Synthèse et distillation de l'oligomère précurseur Si-H

Un cycle de trois monomères du PDMS (trisiloxane, D3) est ouvert par un chlorodiméthylsilane (ALDRICH, 98%) dans du tétrahydrofurane (THF) et en présence de diméthylformamide, (DMF), (anhydrous, 99.8%, ALDRICH), servant de catalyseur à la réaction, Figure 4.4. Cette réaction doit être conduite en conditions rigoureusement anhydres. Le produit obtenu est un oligomère formé de trois groupements siloxane et terminé par une fonction chlorosilane à l'une des extrémités et par un groupe Si-H à l'autre.

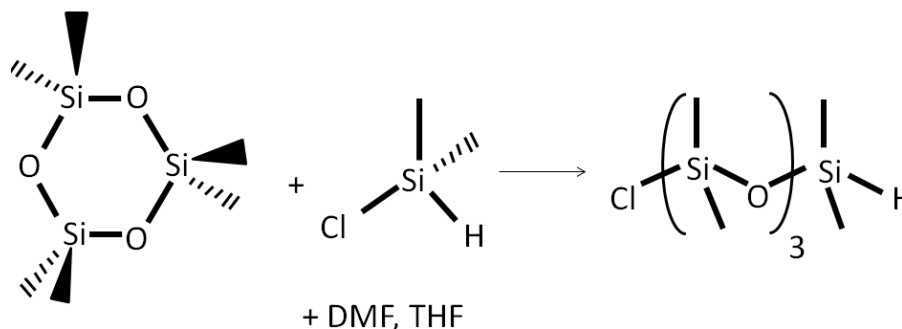


Figure 4.4 : Synthèse de l'oligomère terminé Si-H.

En pratique, le produit pur est récupéré par deux distillations successives. La première, à pression atmosphérique, permet d'éliminer les produits du bain de réaction les plus volatiles (THF, chlorodiméthylsilane). La seconde, sous faible pression (7.10^{-5} Pa) permet la véritable récupération du produit. Pour vérifier le succès de la synthèse, une caractérisation RMN du produit est faite (à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay). Un spectre typique est donné à la Figure 4.5. Le Si-H est alors conservé dans un dessiccateur rempli d'argon, car il est extrêmement sensible à l'humidité qui hydrolyse la terminaison Si-H, rendant difficile la réaction de greffage ultérieure.

4.2.2 Analyse structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La pureté de l'oligomère Si-H terminé a été caractérisée par résonance magnétique nucléaire du proton ^1H , à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). La Figure 4.5 représente un spectre RMN typique obtenu pour l'oligomère, synthétisé pour nos expériences. Chaque pic correspond à l'un des protons de la molécule. La position des pics est contrôlée par l'environnement chimique et électronique des protons.

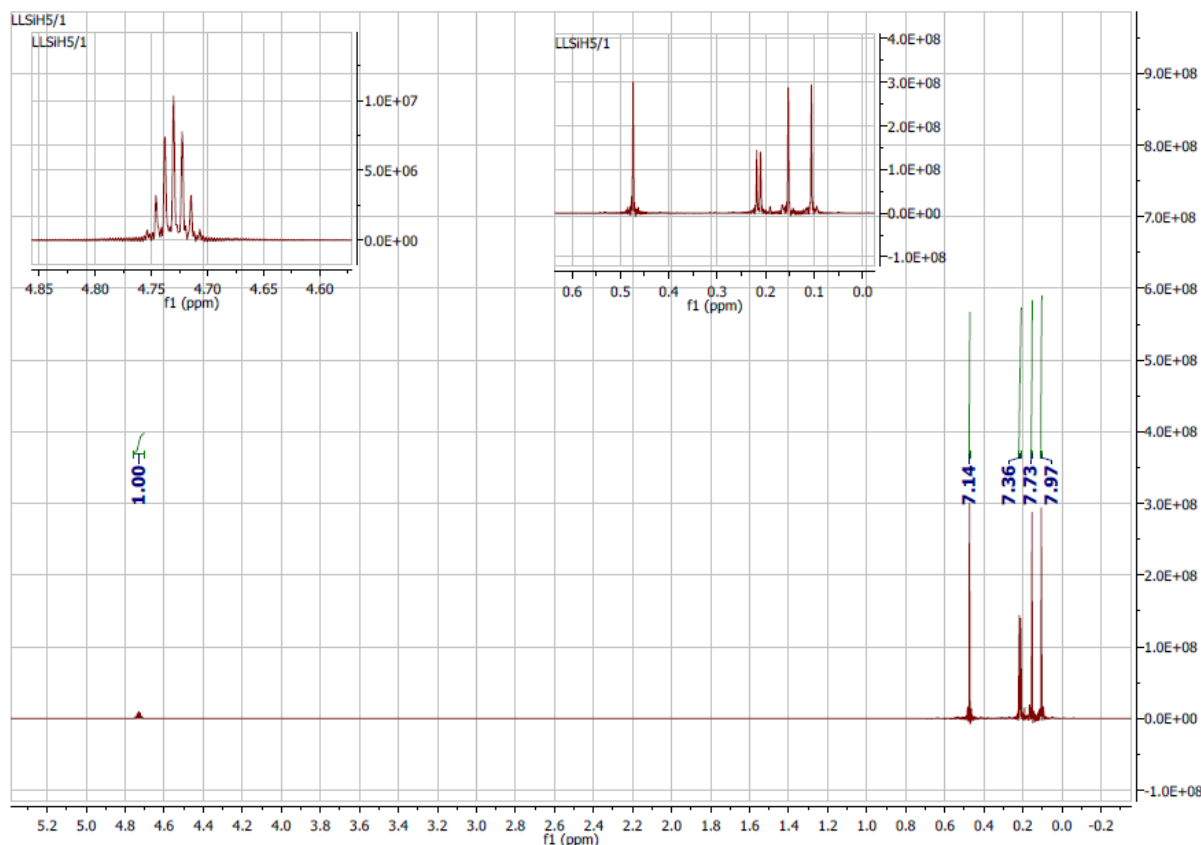


Figure 4.5 : Spectre RMN de la molécule de silane portant une terminaison Si-H à l'une de ses extrémités.

Le septuplet obtenu à 4,7 ppm correspond au proton de la fonction hydrogénosilane et les pics situés autour de 0 ppm correspondent aux 24 protons des groupements méthyle de l'oligomère. La présence du septuplet et l'absence des pics caractéristiques des produits résidus de la réaction (à 1,5496 ppm pour le D3, 3,727 ppm et 1,841 pour le THF et 8,019 ppm, 2,97 ppm et 2,88 ppm pour le DMF) ainsi que l'intégration des aires sous les pics permettent d'estimer la pureté du produit, qui garantit la terminaison Si-H réactive.

4.2.3 Formation d'une monocouche de silane précurseur

Une monocouche de SiH est formée sur la surface d'un wafer de silicium *via* une réaction en phase vapeur. L'oligomère étant extrêmement réactif à l'eau, la préparation du greffage se fait sous un flux d'argon continu et la réaction chimique se fait sous atmosphère sèche d'argon.

Dans un dessiccateur rempli d'argon quelques gouttes de SiH pur sont ajoutées dans un petit bécher placé au fond du dessiccateur, Figure 4.6. Les wafers sont sortis de l'UV/ozone et placés sur leur porte-échantillon, dans le dessiccateur, face active vers le bécher contenant le SiH. Puis, le dessiccateur est refermé et le vide est rapidement fait dans l'enceinte. L'oligomère est alors chauffé à travers les parois du dessiccateur grâce à un pistolet à air chaud, jusqu'à son évaporation totale. Il peut ainsi se condenser sur la surface de silice plus froide. La réaction en phase vapeur entre les terminaisons Si-Cl du silane et la silice dure typiquement de 2 à 7 h selon la qualité du produit (plus ou

moins hydrolysé). Pour notre lot de SiH, nous avons optimisé ce temps de manière à obtenir une monocouche de silane homogène dense, avec une épaisseur de 1,25 nm. En effet, il a été montré par T. Schmatko¹²⁶ que le greffage des chaînes de PDMS, selon le protocole que nous utilisons, était optimal pour une monocouche de précurseur d'épaisseur 1,25 nm (mesure ellipsométrique) correspondant à une monocouche dense et qu'il avait tendance à être moins homogène dès que des multicouches de SiH étaient formées.

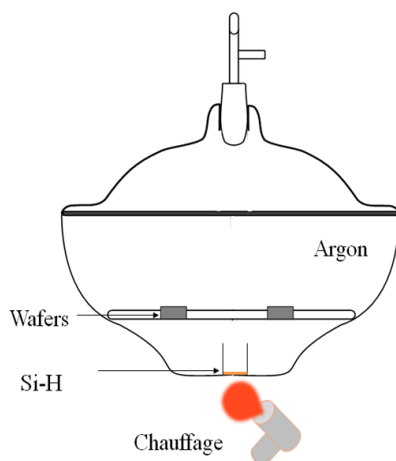


Figure 4.6 : Schéma de principe du greffage du Si-H. Les gouttes de Si-H sont vaporisées par chauffage au sèche-cheveux, à travers les parois du dessiccateur, pour aller se condenser sur les surfaces des wafers. Le tout est plongé dans une atmosphère d'argon sec.

Remarque : pour assurer une atmosphère sèche et limiter le nombre d'impuretés dans le dessiccateur, toute la verrerie est préalablement lavée par un bain d'acide piraña (50 % eau oxygénée concentrée à 30 %, 50 % acide sulfurique concentré à 30 %), rincée à l'eau ultra-pure abondamment, puis séchée à l'étuve à 250°C, pour le dessiccateur et 140°C pour le reste de la verrerie. Le tout est conservé à l'étuve jusqu'à utilisation.

- **Rinçage**

Une fois les molécules de l'oligomère greffées, les surfaces sont nettoyées dans un bain de toluène anhydre, sous flux d'argon, afin d'éliminer les excédents d'oligomères non accrochés à la surface, Figure 4.7. Puis, elles sont séchées sous le même flux d'argon.

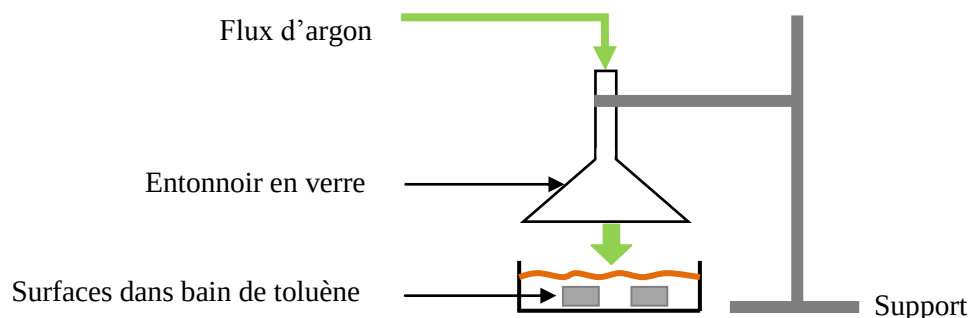


Figure 4.7: Rinçage des surfaces (carrés gris) dans un bain de toluène anhydre, sous flux continu d'argon (flèches vertes), pour minimiser l'hydrolyse de la terminaison Si-H des oligomères.

Figure 4.7: Rinçage des surfaces (carrés gris) dans un bain de toluène anhydre, sous flux continu d'argon (flèches vertes), pour minimiser l'hydrolyse de la terminaison Si-H des oligomères.

4.2.4 Greffage des chaînes de PDMS

- **Réaction de greffage**

Le greffage du PDMS se fait par une réaction d'hydrosilylation¹²⁵ de PDMS monovinyl terminé sur les extrémités Si-H de la couche de précurseur. Cette réaction consiste en la formation d'une liaison carbonée entre deux atomes de silicium et plus particulièrement, en l'ajout de quelques unes des fonctions hydrogénosilanes (Si-H) du tapis d'oligomères sur les doubles liaisons des fonctions vinyles des chaînes de PDMS (Figure 4.8 (b)). L'hydrosilylation se fait en présence d'un catalyseur à base de platine : nous avons utilisé du platine de Karstedt (Platinum (0) - 1, 3 – divinyl – 1, 1, 3, 3 – tetramethyldisiloxane complex, solution in xylene (~ 2% de Pt), ALDRICH)).

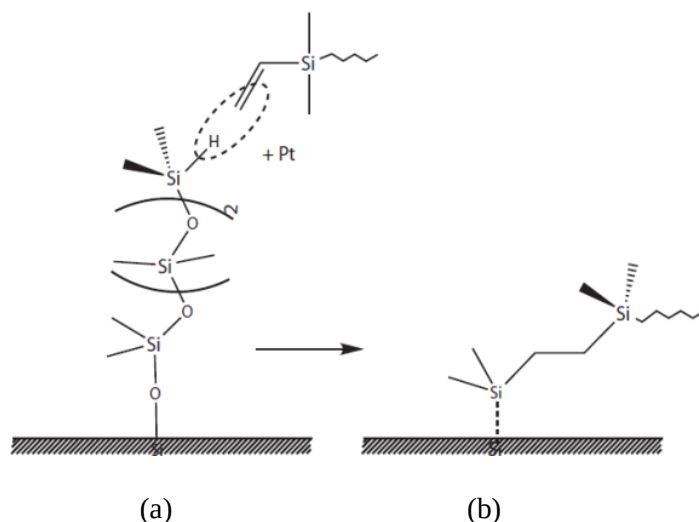


Figure 4.8: Réaction d'hydrosilylation entre la terminaison vinyne de la chaîne de PDMS et l'hydrogène du groupe Si-H de l'oligomère greffé préalablement sur la surface de silice, le tout en présence d'un catalyseur de platine. (a) Contact entre une chaîne de PDMS monovinyl terminée et une extrémité Si-H de la couche d'oligomères. (b) Résultat de la réaction, la partie inchangée de la molécule d'oligomère est symbolisée par le pointillé.

- **En pratique : contrôle de la densité surfacique de greffage**

Nous avons cherché à réaliser de manière reproductible et contrôlée des couches de PDMS, de densité surfacique variée, dans le but de comparer l'influence de cette densité sur les propriétés mécaniques des couches. Le protocole utilisé a été mis au point par M. Deruelle, R. Pit¹¹⁹, et E. Durliat¹²³. C'est un procédé de greffage « to » pour lequel la densité de greffage est limitée par le nombre de chaînes réactives mises en contact avec la surface¹²⁷.

- Densité surfacique maximale : monocouche dense

Pour obtenir des couches greffées avec une densité de greffage maximale, le greffage s'effectue en fondu selon le protocole suivant : après rinçage des wafers fonctionnalisés par la couche d'oligomère, chaque surface est immédiatement recouverte d'une solution concentrée de PDMS contenant une

quantité contrôlée de catalyseur platine de Karstedt (cf. encadré ci-dessous), avant d'être mise à l'étuve à 80°C pour 2h au minimum, voire la nuit. Le réacteur est laissé ouvert afin de permettre au solvant de s'évaporer rapidement et ainsi, d'amener au contact de la surface, un fondu de fraction volumique ($\phi = 1$). On obtient ainsi une densité de greffage maximale pour du greffage « to » (« couches denses »). En effet, la réaction de greffage s'arrête lorsque le nombre de chaînes greffées est celui des chaînes qui touchent la surface, tout greffage ultérieur impliquant un étirement des chaînes déjà greffées¹²⁷. Une surface témoin, sur laquelle on ne dépose pas de PDMS est conservée et permet de mesurer par ellipsométrie, l'épaisseur de la couche d'oligomère.

Les surfaces sont ensuite rincées dans quatre bains de toluène successifs d'une heure au moins, afin d'éliminer l'excès de polymère. Quelques gouttes de dodécane-thiol sont ajoutées au dernier bain de toluène afin d'inhiber les restes catalyseur. Enfin, les surfaces sont séchées sous flux d'argon, puis mises sous vide pendant plusieurs heures pour évaporer les traces de solvant. Il est alors possible de mesurer à l'ellipsomètre, l'épaisseur à sec de la couche greffée.

Préparation de la solution de PDMS

La solution de PDMS est préparée par ajout dans un flacon propre et sec de:

- une masse de PDMS de l'ordre de 0,1 g.
- une masse de solution de platine déterminée à partir de la proportion de platine de Karstedt (Platinum (0) – 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldidiloxane complex, solution in xylenes à 2%) nécessaire à la réaction, qui vaut $20 \cdot 10^{-6}$ g/L pour 10^{-4} mol.g⁻¹ de vinyle. Comme il y a une seule terminaison vinyle par chaîne de PDMS, la masse de platine en solution est déterminée par la relation : $m_{Pt} = 0,2(m_{vinyle}/M_{PDMS})$. Le contrôle de la quantité de platine ajoutée est importante. En effet, si la quantité de platine est trop importante, celui-ci forme des nanoparticules à la surface du wafer risquant de perturber les expériences de nano-rhéologie. Il est donc très important de déterminer précisément la quantité de platine à ajouter à la solution. Avec les PDMS que nous avons utilisés, pour une masse de 0,1 g de PDMS, on ajoutait une masse de 0,01 g de solution complexe de platine.
- une masse d'octane (anhydre 99,8%, ALDRICH) inférieure à 10 fois la masse de PDMS. Typiquement, pour 0,1 g de PDMS, on prélevait une masse d'octane de 0,5 g, ce qui correspond à un volume de l'ordre de 700 μ L.

La solution est mise à homogénéiser, sous agitation magnétique douce, pendant 5h.

- Densité de greffage variable :

Pour fabriquer des couches de densité de greffage variable, nous avons repris le protocole décrit pour des couches denses, en faisant varier la concentration du PDMS en solution selon la densité de greffage souhaitée, en suivant les protocoles mis au point par E. Durliat et C. Tardivat^{123,128}. Les solutions préparées sont diluées d'un facteur 2 et 3 par rapport à la concentration initiale. Il est nécessaire de maintenir cette concentration constante pendant toute la durée du greffage. Pour ce faire, les échantillons sont placés dans des réacteurs individuels schématisés Figure 4.9 et le temps de

greffage dans l'étuve est réduit à deux heures. Les réacteurs ont été mis au point par E. Durliat¹²³ et nous les avons adaptés à nos wafers.

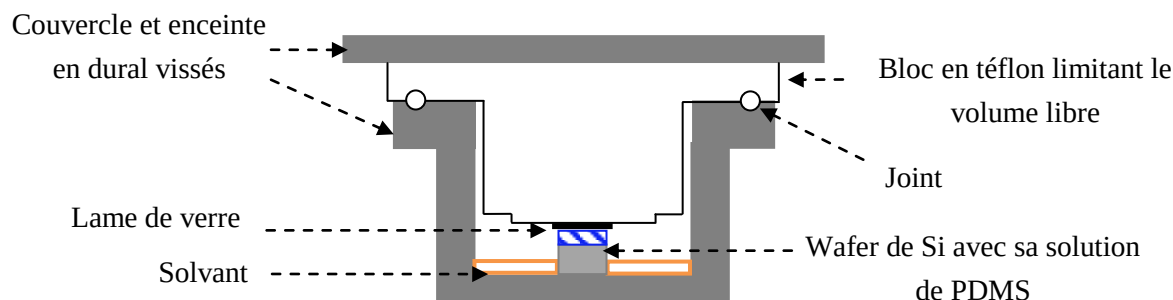


Figure 4.9: Schéma du réacteur utilisé pour la fabrication des couches greffées. L'échantillon est placé dans le réacteur ainsi qu'une petite quantité de solvant (orange) tout autour de lui afin de saturer l'atmosphère du réacteur.

Un film de solution de PDMS est piégé par capillarité entre la surface fonctionnalisée du wafer et un disque de verre, adapté à la taille du wafer. La quantité de solvant mise en jeu est donc très faible. Pour minimiser l'évaporation de ce solvant, l'atmosphère du réacteur est saturée en toluène, en remplissant le fond de l'enceinte par du toluène. Le réacteur est construit avec un couvercle réduisant au maximum le volume libre dans l'enceinte. Le couvercle est équipé d'un joint thorique pour obtenir la meilleure étanchéité possible et il est enfin vissé sur l'enceinte avant la mise à l'étuve. En confinant la solution entre le wafer et la lame de verre et en plaçant le tout dans une atmosphère saturée en solvant, nous maintenons constante la concentration en polymère dans le bain de greffage et contrôlons la densité de greffage en variant cette concentration. Il est ainsi possible de varier indépendamment la masse molaire et la densité de greffage des chaînes greffées^{119,127}.

Le rinçage de PDMS est ensuite le même que celui d'une monocouche dense.

4.2.5 Caractérisation des couches greffées : ellipsométrie

Les couches de PDMS obtenues sont caractérisées en épaisseur et homogénéité par ellipsométrie, technique optique non destructive qui présente une bonne sensibilité dans la gamme d'épaisseur qui nous intéresse entre 1 et 500 nm grâce au bon contraste lié au substrat de silicium.

- **Principe de la mesure à l'ellipsomètre**
 - Réflexion sur un dioptré plan

Lorsqu'une onde lumineuse se réfléchit sur une surface,

Figure 4.10, sa polarisation est affectée. Une onde polarisée linéairement, de longueur d'onde donnée et de champ électrique incident $\vec{E}_i$, arrive sur un dioptré plan avec un angle d'incidence i_0 . Une partie de l'onde est réfractée par la traversée du dioptré, suivant un angle i_1 , tandis que l'autre partie est réfléchiée et sera récupérée par un détecteur. Le champ électrique incident peut se décomposer selon les

deux axes de polarisation propres : $\vec{E}_{ip}$, composante parallèle au plan d'incidence et $\vec{E}_{is}$, composante normale au plan d'incidence. $\vec{E}_i$ est modifié après réflexion sur la surface et est alors noté $\vec{E}_r$. La partie réfractée du faisceau a alors un champ électrique $\vec{E}_t$.

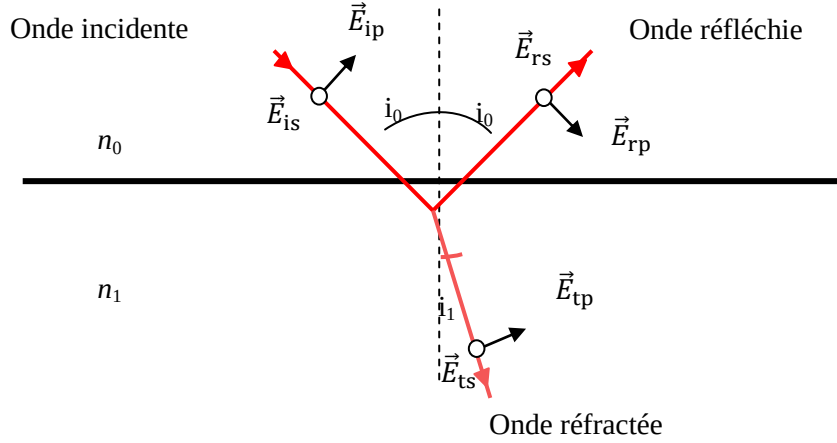


Figure 4.10: Schéma de principe du trajet d'une onde lumineuse arrivant à une interface entre deux milieux transparents. Une partie de l'onde est réfléchie, tandis que l'autre est réfractée. Les différentes composantes des champs électriques incidents, réfléchis et transmis sont définies.

Ce changement de polarisation du champ électrique incident à l'interface est caractérisé par deux coefficients de réflectivité, appelés les coefficients de Fresnel et qui s'écrivent:

- r_p , pour une polarisation parallèle au plan d'incidence : $r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p|e^{j\varphi_p}$
- r_s , pour une polarisation normale au plan d'incidence : $r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s|e^{j\varphi_s}$

Où les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ correspondent à la variation de l'amplitude du champ électrique, introduite par la réflexion et les phases φ_p et φ_s représentent les déphasages induits éventuels.

Les coefficients de Fresnel peuvent être déterminés en fonction des indices n_0 et n_1 des milieux et des angles formés par l'onde, à partir des équations de Maxwell et des relations de continuité des champs électriques et magnétiques, à l'interface entre les deux milieux. Ils dépendent de l'angle d'incidence, des indices des milieux et de la longueur d'onde selon :

$$\text{Polarisation parallèle au plan d'incidence : } r_p = \frac{n_1 \cos i_0 - n_0 \cos i_1}{n_1 \cos i_0 + n_0 \cos i_1} \quad \text{et} \quad t_p = \frac{2n_0 \cos i_0}{n_1 \cos i_0 + n_0 \cos i_1}$$

$$\text{Polarisation normale au plan d'incidence : } r_s = \frac{n_0 \cos i_0 - n_1 \cos i_1}{n_0 \cos i_0 + n_1 \cos i_1} \quad \text{et} \quad t_s = \frac{2n_0 \cos i_0}{n_0 \cos i_0 + n_1 \cos i_1}$$

Les coefficients t_p et t_s sont les coefficients de Fresnel pour le faisceau transmis à l'interface.

Le changement de polarisation de l'onde incidente à l'interface est représenté par le rapport entre les deux coefficients de Fresnel. C'est ce rapport complexe qui est mesuré par l'ellipsomètre. Il s'exprime comme : $\rho = r_p/r_s = \tan\psi e^{j\Delta}$ avec $\tan\psi = |r_p|/|r_s|$ et $\Delta = \varphi_p - \varphi_s$ est la différence de phase introduite par la réflexion.

- Pour un échantillon à une couche (2 interfaces)

Nous considérons maintenant un substrat infiniment épais portant une couche d'épaisseur L . Il apparaît des réflexions multiples à l'interface, comme illustré sur la Figure 4.11. Le capteur de l'ellipsomètre récupère la superposition des ondes réfléchies qui interfèrent en fonction de la phase relative de chaque onde, liée à l'épaisseur L de la couche. Deux ondes réfléchies successives ont une différence de marche, $\beta = 2\pi n_1 L \cos i_1 / \lambda$. Le coefficient de réflectivité du système, noté r_{tot} , est la somme des coefficients de réflexion r_{ij} de toutes les ondes réfléchies (i et j indiquent l'interface considérée). Il s'écrit :

$$r_{\text{tot}} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{2j\beta}}{1 + r_{01} r_{12} e^{2j\beta}} \quad 4.1$$

En supposant l'indice de la couche connu, il est alors possible de remonter à la valeur de son épaisseur L , à partir de la détermination de ψ et Δ qui dépendent de la différence de marche β , les coefficients de réflectivité étant eux, dépendants des indices complexes des différents milieux, de l'angle d'incidence et bien entendu de la longueur d'onde.

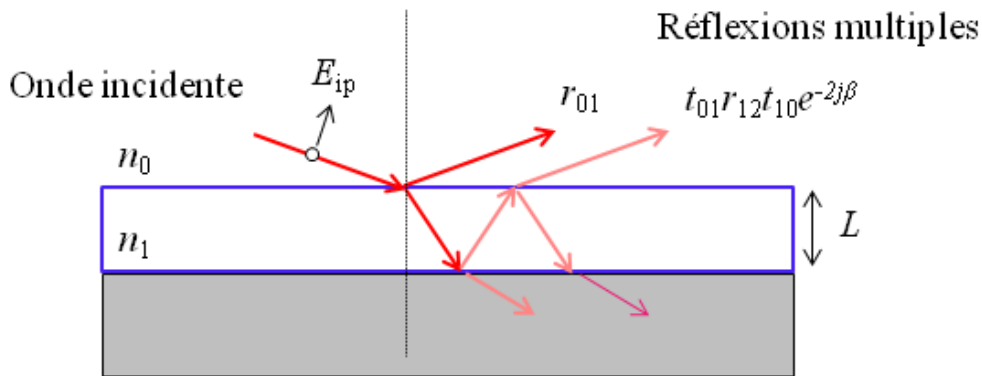


Figure 4.11 : Réflexions multiples sur un échantillon constitué d'une couche diélectrique ancrée sur un milieu semi-infini.

Il est possible de compliquer le système et d'étudier des multicouches. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'il sera alors nécessaire de multiplier les données (plusieurs longueurs d'ondes, plusieurs angles d'incidence...) pour extraire plus de deux informations des deux angles ellipsométriques ψ et Δ .

- **En pratique**

Nous avons effectué les mesures des épaisseurs de la couche de silice des wafers, des couches greffées de Si-H et de PDMS avec l'ellipsomètre SENTECH (n°2368). Le faisceau lumineux incident est un faisceau laser HeNe de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm et l'angle d'incidence $i_0 = 70^\circ$, valeur très proche de l'angle de Brewster du silicium, pour être à la meilleure sensibilité possible. Les indices optiques (réel et imaginaire) des différents matériaux sont connus et rentrés dans les paramètres du logiciel d'analyse de l'ellipsomètre. Pour vérifier la bonne homogénéité des couches (de silice, de l'oligomère et de PDMS) et diminuer l'incertitude sur les mesures, nous avons mesuré leur épaisseur en 10 points différents de la surface.

- Pour la couche de silice en surface des wafers :

Il s'agit d'un système à 2 interfaces : air/silice et silice/Si. L'indice du silicium vaut $n_{\text{Si}} = 3,853$, $k_{\text{Si}} = 0.018$; l'indice de la silice est $n_{\text{silice}} = 1,46$ et $k_{\text{silice}} = 0$. L'épaisseur d'oxyde est de l'ordre de 1,7 nm pour des wafers neufs. L'incertitude absolue obtenue sur les épaisseurs de silice est de 0,005 nm en moyenne.

- Pour la couche de l'oligomère précurseur :

Il y a trois interfaces en jeu : air/oligomère, oligomère/silice et silice/Si. L'indice optique de l'oligomère est $n_{\text{Si-H}} = 1,43$ ¹¹⁹ et $k_{\text{Si-H}} = 0$. L'épaisseur d'une monocouche vaut 1,25 nm (longueur de la molécule)¹²⁶ lorsque le greffage est optimal. Nous avons obtenu une incertitude absolue sur les épaisseurs de Si-H comprise entre 0,003 et 0,02 nm.

- Pour la couche de PDMS greffée :

Il y a une interface de plus : air/PDMS et les indices du PDMS sont pris égaux à $n_{\text{PDMS}} = 1,403$ et $k_{\text{PDMS}} = 0$. Nous avons repris les valeurs déterminées par P. Silberzan¹²¹ pour la longueur d'onde utilisée. L'épaisseur à sec de la couche de PDMS dépend de la masse molaire des chaînes greffées et de la concentration en polymère dans le bain de greffage. Nous avons greffé des chaînes de trois masses molaires différentes (105 kg/mol, 110 kg/mol et 187 kg/mol) avec différentes concentrations de greffage. Pour les couches de 105 kg/mol, nous avons obtenu des épaisseurs à sec L_{sec} allant de 6 à 21 nm, pour celle de 110 kg/mol, $L_{\text{sec}} \sim 16$ à 27 nm et pour les couches de 187 kg/mol, $L_{\text{sec}} \sim 10$ à 27 nm. Les incertitudes absolues obtenues sont comprises entre 0,001 et 0,02 nm pour ces épaisseurs.

Les différentes caractéristiques des couches greffées de Si-H et de PDMS que nous avons réalisées sont reportées dans tableau concluant ce chapitre, p.150.

Sur le Tableau 4.3, nous avons grisé les lignes des couches pour lesquelles les expériences avec la machine à forces de surfaces ont échoué à cause de la présence de poussières sur l'interface. Cela représente en moyenne une expérience sur deux. Ceci explique pourquoi nous insistons autant, dans ce manuscrit, sur l'intérêt de contrôler chaque étape de fabrication et de mise en place de l'expérience, en étant particulièrement attentif à la pollution par des poussières.

4.2.6 Caractérisation de l'épaisseur des brosses gonflées en bon solvant par réflectivité des neutrons

Un autre élément important de contrôle des couches greffées est de s'assurer qu'il s'agit bien de brosses polymères, par exemple, en analysant le profil de concentration lorsqu'elles sont gonflées par un bon solvant (cf. 1.7.5 chap. 1).

Nous avons bénéficié d'un peu de temps d'expérience au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) pour caractériser nos couches de PDMS gonflées par un bon solvant en réflectivité neutrons. Les expériences ont été réalisées et analysées par A. Chennevière sur la ligne EROS du LLB. Cette technique permet de caractériser directement le profil de concentration en présence de solvant (cf. 1.7.5 chap. 1), en jouant sur le contraste isotopique (H/D)¹²⁹.

- **Eléments théoriques**¹²⁹⁻¹³⁰

Nous rappelons ici quelques éléments théoriques nécessaires à la compréhension du principe d'une expérience de réflectivité neutrons. Une présentation plus détaillée de la théorie de la réflectivité neutrons peut être trouvée dans Cousin *et al.*¹²⁹ et Jean¹³⁰. On mesure le coefficient de réflexion R_r d'un faisceau de neutrons envoyé en incidence rasante (avec un angle $\theta_i \sim 1^\circ$) sur l'interface que l'on désire étudier (Figure 4.12). Les neutrons arrivant à l'interface peuvent être considérés comme des particules de masse m_n , ou comme des ondes de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde $k_i = 2\pi/\lambda$. La réflectivité R_r est définie comme le rapport de l'intensité réfléchie I_r et de l'intensité incidente I_0 :

$$R_r = \frac{I_0}{I_r} \quad 4.2$$

C'est une fonction des compositions des deux milieux adjacents et du vecteur de diffusion, Q_d défini par :

$$Q_d = k_r - k_i = \frac{4\pi \sin \theta_i}{\lambda} \quad 4.3$$

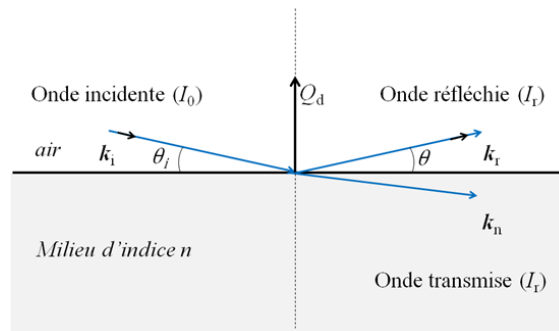


Figure 4.12 : Réflexion d'un faisceau de neutrons d'intensité I_0 et d'angle d'incidence θ_i sur la surface d'un milieu homogène d'indice de réfraction n .

Les neutrons interagissent avec les noyaux des atomes. Cette interaction neutron-matière est décrite par le pseudo-potentiel de Fermi $U_F(r)$ qui considère que chaque neutron interagit

ponctuellement avec un atome indépendamment des autres et qui s'écrit, dans le cas d'une surface plane:

$$U_F(r) = b \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \right) \delta(r) \quad 4.4$$

Où $\delta(r)$ est la fonction de Dirac et b est la longueur de diffusion cohérente qui décrit l'interaction entre le neutron et le noyau considéré. Cette longueur varie d'une espèce chimique à l'autre et surtout selon les isotopes d'une même espèce. En particulier, les longueurs de diffusion de l'hydrogène et du deutérium sont très différentes, permettant un contraste en n'affectant que très peu les propriétés chimiques et les interactions.

Si l'on considère que les neutrons n'échangent pas d'énergie avec les atomes du milieu (diffusion élastique), la conservation de l'énergie à l'interface permet d'exprimer le vecteur d'onde des neutrons dans le milieu, k_n , en fonction de k_i et de $U_F(r)$ (équation 4.4), par la résolution de l'équation de Schrödinger associée et d'en déduire l'expression de l'indice de réfraction de ce milieu n :

$$k_n^2 = k_i^2 - 4\pi N_a b \quad \text{et} \quad n^2 = \frac{k_n^2}{k_i^2} = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} N_a b \quad 4.5$$

Où N_a est le nombre d'atomes par unité de volume. Le produit $N_a b$ est appelé la densité de longueur de diffusion cohérente. Grâce à l'expression 4.5, il est possible de déduire la valeur minimale de l'angle d'incidence du faisceau de neutrons en écrivant les relations de Snell-Descartes et par la même occasion le vecteur de diffusion critique associé, Q_c , défini par :

$$Q_c = \sqrt{4\pi N_a b} \quad 4.6$$

Q_c ne dépend que de la densité de longueur de diffusion $N_a b$. Lorsqu'il y a réflexion totale, la mesure de l'angle critique pour une longueur d'onde donnée est, comme en optique, une mesure très précise du $N_a b$ du substrat.

En pratique, le réflectomètre EROS du LLB utilise la méthode dite du temps de vol, où l'on fait varier la longueur d'onde du faisceau incident, à angle d'incidence fixé, pour obtenir les différentes valeurs de Q_d . La mesure de réflectivité sur nos couches greffées est faite à l'interface silicium/toluène, en passant par le silicium, comme schématisé sur la Figure 4.13.

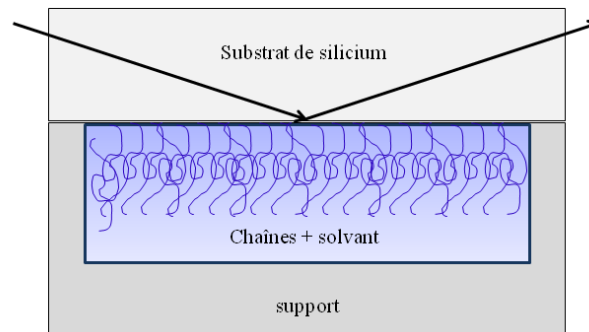


Figure 4.13 : Schéma du trajet du faisceau de neutrons sur une brosse de polymère greffée sur un substrat de silicium et gonflée par un bon solvant (toluène D).

La Figure 4.14 donne les courbes de réflectivité obtenues pour les deux couches étudiées : masse molaire 187 kg/mol avec une densité de greffage $\sigma = 0,080 \text{ ch.nm}^{-2}$ ($L_{\text{sec}} = 25,3 \pm 0,1 \text{ nm}$) pour la couche (a) et 105 kg/mol avec $\sigma = 0,11 \text{ ch.nm}^{-2}$ ($L_{\text{sec}} = 19,7 \pm 0,1 \text{ nm}$) pour la couche (b).

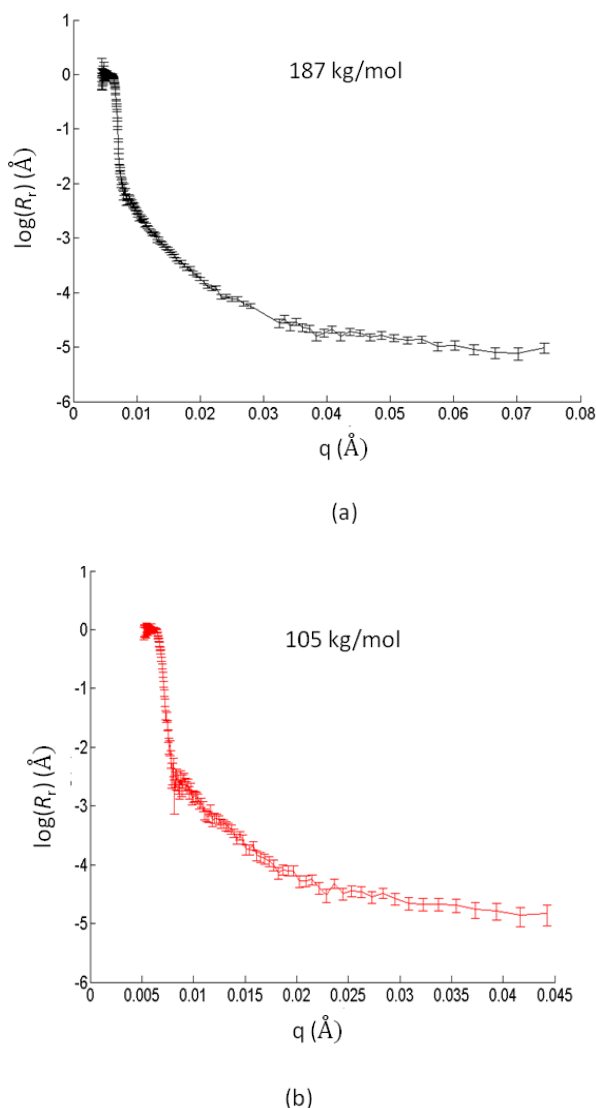


Figure 4.14 : Réflectivité des couches de 187 kg/mol (courbe (a)) et 105 kg/mol (courbe (b)) en fonction du vecteur de diffusion associé q . Pour tenir compte de la grande amplitude de variation de R_r autour de la réflexion totale, on a tracé $\log(R_r)$.

Obtenir les profils de concentration en monomères $\varphi(z)$ à partir d'une telle courbe de réflectivité est délicat car l'expérience ne donne pas d'information sur la phase de l'onde réfléchie. Néanmoins, si l'on fait l'hypothèse que l'on connaît la forme du profil de densité, il est possible d'ajuster le profil $\varphi(z)$. Il est aussi possible de décomposer le profil en tranches fines d'indice constant, que l'on laisse flotter et de déterminer les indices qui permettent de reproduire au mieux la courbe de réflectivité. Nous présentons ci-dessous, Figure 4.15, les meilleurs ajustements de ces profils de réflectivité neutrons, obtenus par A. Chennevière en postulant un profil parabolique comme prévu théoriquement, et vérifié expérimentalement dans le passé par Marzolin *et al.*¹³¹. Il faut insister sur le

fait qu'une contrainte forte est imposée à ces ajustements, puisque nous connaissons très bien l'épaisseur à sec des couches, donc l'aire sous la courbe.

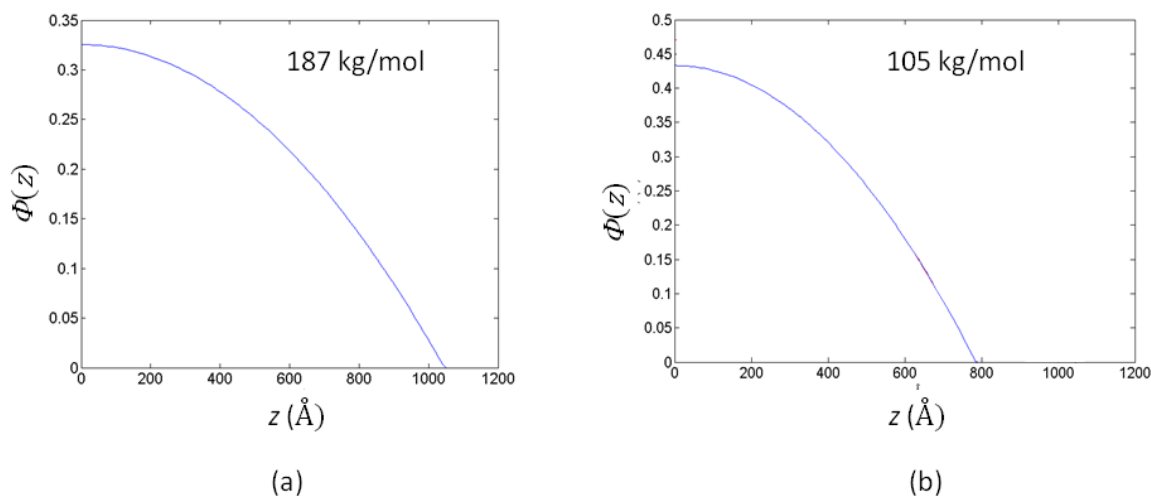


Figure 4.15 : Profils paraboliques de concentration en $\phi(z)$ en fonction de la distance à la paroi du substrat, z , pour les deux couches étudiées. Il a été vérifié par A. Chennevière que l'aire sous la courbe de $\phi(z)$ correspondait bien à l'excès de surface donné par l'épaisseur à sec des couches.

Sur la Figure 4.14, la ligne continue donne la comparaison entre les courbes de réflectivité expérimentales et recalculées à partir des profils de concentration de la Figure 4.15.

Ces données permettent de conclure que nos couches sont bien des brosses, bien décrites par un profil de concentration parabolique lorsqu'elles sont gonflées par un bon solvant comme le toluène deutéré. On retrouve des valeurs de la taille effective du monomère $a_{\text{eff}} \sim 0,32$ nm pour la couche (a) et $a_{\text{eff}} \sim 0,38$ nm pour la couche (b), compatibles avec celle obtenue par C. Marzolin¹³¹ sur le même système : $a_{\text{eff}} \sim a \cdot 0,36^{1/3} \sim 0,36$ nm, pour $a \sim 0,5$ nm. On peut remarquer que les profils de la Figure 4.15 donnent des épaisseurs gonflées de 100 nm pour la couche (a) et 80 nm pour la couche (b). Ceci fixe la gamme des distances à partir desquelles on pourra s'attendre à comprimer ces couches avec un appareil à forces de surface.

Tableau 3 : Récapitulatif des couches greffées réalisées

Nous récapitulons dans ce tableau les épaisseurs des couches de l'oligomère Si-H et de PDMS greffés, mesurées par ellipsométrie et les densités de greffage associées. Les échantillons sont nommés : s_i_k, où i est le mois de fabrication et k le numéro de fabrication. Les incertitudes données sont calculées à partir de l'écart-type sur dix mesures.

Echantillon n°	Masse molaire du PDMS (g.mol ⁻¹)	Epaisseur de SiH (nm)	Epaisseur à sec de PDMS (nm)	Densité de greffage σ (équation 51 chap. 1) (ch.nm ⁻²)
s03	110 000	3.3 ± 0.02	16.4 ± 0.02	0.089 ± 0.003
s07_1	187 600	1.27 ± 0,003	26.94 ± 0.003	0.085 ± 0.003
s07_2	187 600	1.27 ± 0,003	14 ± 0.02	0.044 ± 0.003
s07_3	187 600	1.27 ± 0,003	10.8 ± 0.001	0.034 ± 0.001
s07_4	110 000	1.27 ± 0,003	23 ± 0.01	0,124 ± 0.004
s09_1	187 600	0.88 ± 0.01	24 ± 0.04	0.076 ± 0.003
s09_2	110 000	0.88 ± 0.01	21.38 ± 0.04	0.115 ± 0.004
s09_3	110 000	0.88 ± 0.01	27.3 ± 0.04	0.147 ± 0.005
s11_1	187 600	1.85 ± 0.02	10.18 ± 0.03	0.032 ± 0.001
s11_2	187 600	1.85 ± 0.02	29.13 ± 0.02	0,085 ± 0.003
s11_3	105 000	1.85 ± 0.02	15.18 ± 0.01	0.092 ± 0.003
s01_1	187 600	1.45 ± 0.004	29.45 ± 0.02	0.093 ± 0.003
s01_2	187 600	1.45 ± 0.004	25.6 ± 0.01	0.081 ± 0.003
s01_3	187 600	1.45 ± 0.004	28.5 ± 0.02	0.090 ± 0.003
s01_4	105 000	1.45 ± 0.004	21.1 ± 0.01	0.119 ± 0.004
s01_5	105 000	1.45 ± 0.004	20.8 ± 0.02	0.117 ± 0.004
s02_1	187 600	1.90 ± 0.003	26.1 ± 0.02	0.083 ± 0.003
s02_2	187 600	1.90 ± 0.003	6.63 ± 0.007	0.021 ± 0.008
s02_3	187 600	1.90 ± 0.003	27.3 ± 0.03	0.086 ± 0.003
s02_4	187 600	1.90 ± 0.003	6.6 ± 0.005	0.021 ± 0.008
s02_5	105 000	1.90 ± 0.003	21.5 ± 0.02	0.121 ± 0.004
s02_6	105 000	1.90 ± 0.003	7.7 ± 0.006	0.043 ± 0.002

Tableau 4.3: Récapitulatif des couches fabriquées avec leurs caractéristiques, et qui ont été étudiées avec l'appareil à forces de surfaces. Les lignes grisées sont les échantillons sur lesquels des poussières ont été détectées au SFA et qui ont empêché les mesures.

Chapitre 5

Résultats et discussion des expériences de nanorhéologie

Table des matières

5.1. Parametres experimentaux	153
5.2. Première étape : les mesures quasi-statiques.....	154
5.2.1 Résultats typiques pour la force quasi-statique à la compression	154
5.2.2 Sensibilité aux paramètres moléculaires	157
5.2.3 Analyse quantitative des lois de force et détermination de la distance absolue sphère/substrat.....	159
5.2.4 Comparaison des épaisseurs gonflées déduite des lois de force, au modèle d'Alexander-de Gennes ^{137,139}	162
5.2.5 Estimation de a_{eff} à partir du taux de gonflement de chaînes de PDMS	164
5.2.6 Comparaison aux données de réflectivité neutrons.....	165
5.2.7 Courbes de force statique à la décompression	165
5.3. Deuxième étape : Résultats et discussion des mesures dynamiques	169
5.3.1 Réponse dissipative mesurée pour une couche de polymère	169
5.3.2 Sensibilité à la masse molaire de la couche sondée	171
5.3.3 Sensibilité à la densité de greffage du tapis de chaînes	172
5.3.4 Réponse élastique mesurée pour une couche de polymères.....	173
5.3.5 Comparaison de nos résultats de réponse dynamique au modèle de Fredrickson <i>et al.</i> ¹⁴⁸ ..	174
5.4. Troisième étape : Mesures dynamiques obtenues pour un substrat nu	179
5.4.1 Interprétation de l'expérience sur substrat nu	181
5.5. Quatrième étape : Influence du substrat sur les mesures dynamiques obtenues pour les brosses : comparaison au modèle de Leroy <i>et al.</i>.....	186
5.5.1 Substrat déformable versus substrat infiniment rigide.....	186

5.5.2	Comparaison entre les mesures dynamiques pour les brosses et le modèle de Leroy <i>et al.</i>	188
5.6.	Prise en compte du substrat dans les expériences de Derail <i>et al.</i>¹³⁵	190
5.6.1	Expression de la réponse complexe du système étudié par Derail <i>et al.</i>	190
5.6.2	Comparaison simulations/expériences de Derail <i>et al.</i>	192
Annexe 1 :	Forces statiques avec poussières	198
Annexe 2 :	Détermination expérimentale des paramètres L_g, d, et d_a	198
Annexe 3 :	Courbes de forces statiques à la décompression	199

Introduction et organisation du chapitre

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences de nano-rhéologie effectuées au moyen d'une sonde fluide sur des couches de PDMS greffées sur un substrat de silicium et gonflées par un bon solvant. Nous avons utilisé des couches possédant des densités de greffage et des masses molaires variées, comme systèmes modèles pour étudier d'une part, comment ces paramètres moléculaires affectaient leurs réponses mécaniques à différentes fréquences, et d'autre part, pour tester la sensibilité du SFA dynamique à un système a priori mécaniquement plus complexe que ceux étudiés antérieurement de façon détaillée (cf. chap. 2), comme le matelas de bulles¹³² ou les films élastomères supportés¹³³. En effet, dans ces deux cas, le fluide ne pénètre pas la couche élastique de surface.

Pour une brosse gonflée en bon solvant, le fluide pénètre totalement la couche, mais on s'attend à ce que les écoulements ne la pénètrent que partiellement, lorsque les surfaces sont éloignées. D'autre part, la compressibilité de cette couche, diminuée par les contributions entropiques (cf. 1.7.6 chap. 1), doit varier de façon importante avec la concentration en polymère et donc avec l'état de compression de la couche, c'est-à-dire avec la distance d'approche sphère/substrat.

Nous avons donc procédé par étapes dans la validation des données de nos expériences et nous avons décomposé la discussion de nos résultats en quatre sous-chapitres.

La première étape a consisté à analyser de façon détaillée les données des expériences quasi-statiques d'approche – retrait. Elle a établi comment cette analyse permettait de définir de façon absolue la distance sphère – plan et de positionner de façon absolue aussi, la position du zéro hydrodynamique des expériences, à l'intérieur de la couche.

La seconde étape a alors consisté à comparer les données des expériences dynamiques avec le modèle de Fredrickson *et al.*. Le clair désaccord entre ce modèle et nos données (alors qu'il semblait en

accord, au moins qualitativement, avec les résultats moins précis de Klein *et al.*¹³⁴), nous a conduit à examiner de façon détaillée la réponse du substrat nu (plan de pyrex sans brosse) à la même sollicitation dynamique que pour les brosses.

Cette troisième étape cruciale montre que lorsque la distance sphère/plan est suffisamment petite, la sonde fluide est capable de déformer le substrat de façon importante. Ces déformations doivent être incluses dans l'analyse des données de SFA dynamique. Nous montrerons dans la quatrième étape, comment elles permettraient de rendre compte de l'apparition d'une réponse élastique jusqu'alors inexplicée dans un certain nombre de données de nanorhéologie. Nous analyserons avec cette approche, les données récentes obtenues par Derail *et al.*¹³⁵ sur des fondus de polymère.

5.1. Paramètres expérimentaux

Comme indiqué au chapitre 3, une expérience sur deux seulement a été conduite à son terme, l'autre moitié ayant été sujette à des contaminations des surfaces. Les premières expériences réalisées (de s07_1 à s09_1), bien qu'elles aient abouti sauf une, n'ont également pas été analysées en détail car nous n'avions alors pas mesuré correctement la raideur machine. Nous n'avions pas encore étudié en détail l'influence de la détermination de la raideur machine sur les données et avons pris une valeur « moyenne » mesurée antérieurement sur une autre expérience, (c'est ce qui était fait couramment jusqu'à notre travail). Nous avons amplement discuté au paragraphe 3.4.2 chap. 3, que cela était insuffisant. Dans le Tableau 5.1, nous répertorions toutes les couches greffées fabriquées dont les expériences ont été exploitées en détail. Les paramètres moléculaires des couches (masse molaire, L_{sec} , σ), ainsi que les paramètres expérimentaux R , le rayon de la sphère, f , les fréquences de travail utilisées et K_{mach} , la raideur de la machine sont indiqués pour chaque expérience.

Pour toutes ces expériences, la sonde fluide était de l'huile silicone Rhodorsil V20 de viscosité $\eta = 20$ mPa.s.

Expérience	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Epaisseur de SiH (nm)	Epaisseur à sec, L_{sec} (nm)	Densité de greffage σ (45 chap 1) (ch.nm ⁻²)	Distance entre points de greffage d (nm)	Rayon de la sphère R (mm)	Fréquences de travail f (Hz)	Raideur machine K_{mach} (kN/m)
s11_1	187 600	1.85	10.18	0.032	5,59	3,37	19	300
s11_3	105 000	1.85	15.18	0.085	3,43	3,29	19	300
s01_2	187 600	1.45	25.6	0.081	3,51	3,57	19 - 68	315
s01_4	105 000	1.45	21.1	0.119	2,90	3,27	19 - 68	300
s02_1a	187 600	1.90	26.1	0.083	3,47	3,29	10	270
s02_1b					3,47		19	245
s02_1c					3,47		68	240
s02_3a	187 600	1.90	27.3	0.086	3,41	3,44	10	400
s02_3b					3,41		19	325
s02_3c					3,41		68	275
s02_3d					3,41		87	260
s02_5a	105 000	1.90	21.5	0.121	2,87	3,24	10	270
s02_5b					2,87		19	250
s02_5c					2,87		68	330
s02_6a	105 000	1.90	7.7	0.043	4,82	3,84	10	265
s02_6b					4,82		19	250
s02_6c					4,82		68	330

Tableau 5.1: Récapitulatif des couches greffées dont les expériences ont été entièrement analysées avec les paramètres expérimentaux R , f et K_{mach} utilisés pour chaque échantillon.

5.2. Première étape : les mesures quasi-statiques

Intéressons nous d'abord à la mesure de la force quasi-statique exercée par la sphère sur la brosse de polymère. Cette force a été décrite en détail au chapitre 2 (2.2.2). C'est une force répulsive, qui traduit la réponse de la couche à une compression suffisamment lente pour que les chaînes soient dans un état d'équilibre, à chaque instant. Nous présentons d'abord, les résultats obtenus lors de la phase d'approche de la sphère puis lors de son recul. Nous montrons que les courbes force – distance sont très sensibles aux paramètres moléculaires de la brosse, puis discutons nos résultats en les comparant aux prédictions du modèle de Alexander – de Gennes. De cette comparaison, la distance absolue sphère – plan est déterminée.

5.2.1 Résultats typiques pour la force quasi-statique à la compression

Nous avons réalisé pour chaque couche de PDMS quatre à six expériences successives d'approche – retrait. Intéressons-nous d'abord aux données sur la force statique au cours des approches successives.

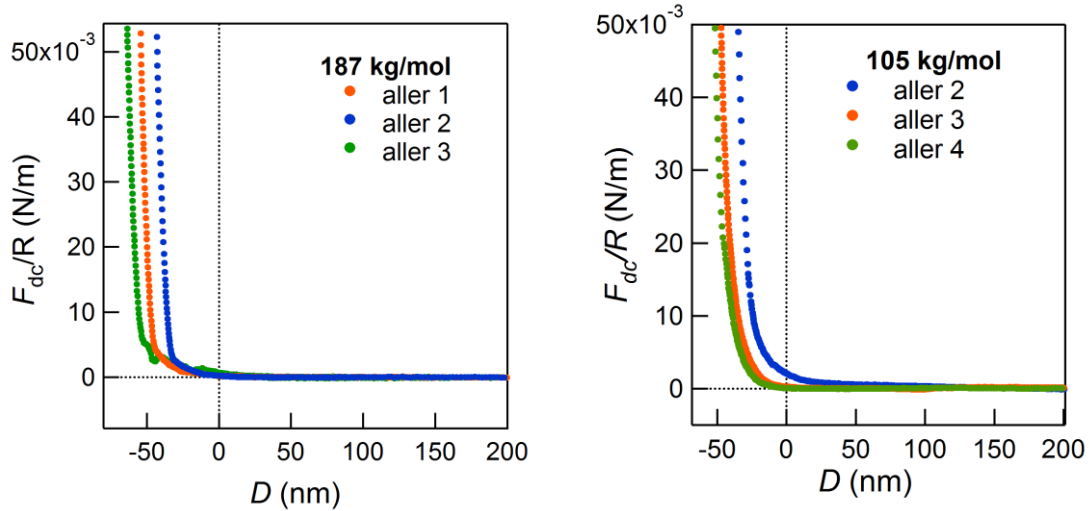


Figure 5.1: Force quasi-statique en fonction de la distance D , pour deux brosses de PDMS : s01_2, de masse molaire 187 kg/mol, $L_{\text{sec}} = 25$ nm, $\sigma = 0,081$ ch.nm² (à gauche) et s01_4, 105 kg/mol, $L_{\text{sec}} = 21$ nm, $\sigma = 0,119$ ch.nm² (à droite). La sphère est approchée 3 fois de l'échantillon. Les paramètres expérimentaux (cf. Tableau 5.1), sont : $R = 3,29 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère utilisée pour la couche de 187 kg/mol et $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour celle de 105 kg/mol.

Les courbes de la Figure 5.1 présentent deux exemples de variation de la force quasi-statique F_{dc} en fonction de la distance relative sphère - couche corrigée de la raideur machine D , pour deux brosses gonflées de PDMS, s01_2 (187 kg/mol) et s01_4 (105 kg/mol) et pour trois approches successives de la sphère.

Trois zones sont discernables sur ces graphes :

- Une zone à grande distance du contact ($D > 40$ nm) où la force est quasi-nulle : la sphère est suffisamment loin pour que son interaction avec la brosse soit nulle ($F_{\text{dc}} = 0$).
- Une zone où F_{dc} diverge ($D < -50$ nm pour la couche de 187 kg/mol et $D < -20$ nm pour celle de 105 kg/mol) : où la sphère comprime pratiquement la couche en entier et où le contact est très raide.
- Une zone intermédiaire : où la force statique augmente progressivement lorsque la distance décroît (-50 nm ou -20 nm $< D < 50$ nm). L'étendue sur plus de 20 nm dans cette troisième zone indique bien qu'il ne s'agit pas de la réponse du substrat solide.

Dans cette zone intermédiaire (-50 nm ou -20 nm $< D < 50$ nm), la force statique dépend des paramètres moléculaires de la couche sondée, comme on le voit sur la Figure 5.1.

Un point remarquable est la bonne reproductibilité de l'expérience avec les approches successives de la sonde, car en acceptant une translation des distances de moins de 10 nm, incertitude sur la détermination du zéro hydrodynamique (cf. 3.4.1, chap. 3), les différentes courbes d'approches se superposent, Figure 5.2.

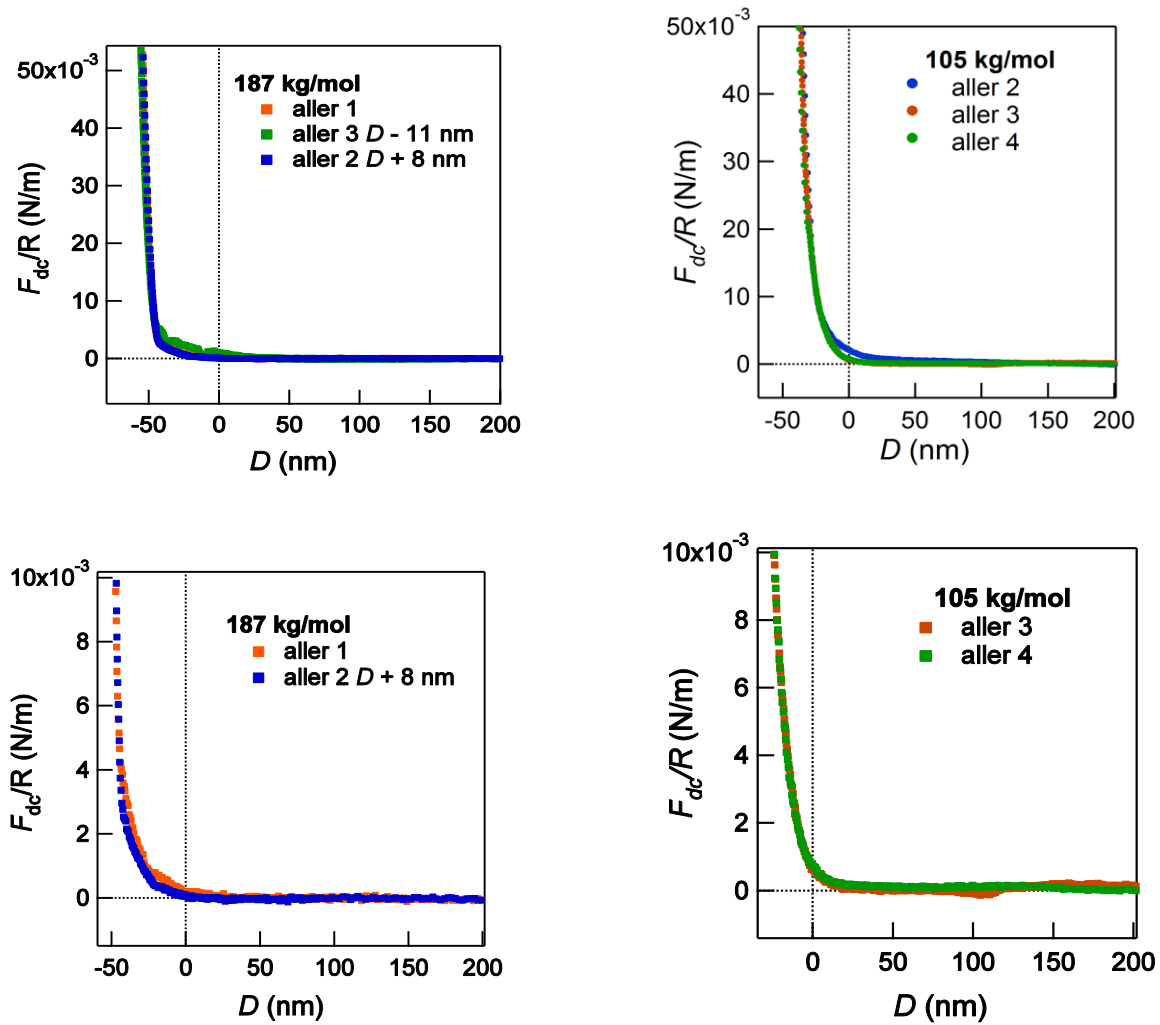


Figure 5.2 : Superposition des forces quasi-statiques en fonction de la distance D corrigée pour les deux brosses de PDMS, s01_2 (187 kg/mol) (à gauche) et s01_4 (105 kg/mol) (à droite). Les deux graphes du haut sont pour les mêmes données que sur la Figure 5.1, à part la translation des distances D de moins de 10 nm, permettant la superposition des courbes. Les deux graphes du bas sont des agrandissements à plus petite échelle des deux précédents.

En effet, la Figure 5.2 reprend les données de la Figure 5.1, en autorisant un changement d'origine des distances de moins de 10 nm, de façon à superposer toutes les courbes sur la première compression. Les différents allers se superposent ainsi jusqu'à des forces de plus de 50 mN/m pour les deux couches étudiées. Lorsque la force dépasse 50 mN/m, la pente de la courbe de la force statique dépasse la valeur de la raideur machine, et on ne mesure plus la réponse des chaînes, mais une réponse couplée à celle de la machine. Nous restreignons donc notre étude aux valeurs de force telles que la raideur du contact reste inférieure à la raideur machine. Dans cette zone d'étude, l'expérience peut être considérée comme non destructrice car lorsque l'on sonde plusieurs fois le même endroit de la couche (par les approches successives), sa réponse statique reste la même. Les chaînes n'ont donc pas été endommagées ou arrachées par la sonde fluide et le contact avec la sphère, même pour de très grandes forces de compression (jusqu'à 5 N/m).

5.2.2 Sensibilité aux paramètres moléculaires

Nous nous sommes alors intéressés à l'influence des paramètres moléculaires sur cette force statique.

• Reproductibilité

Nous avons voulu vérifier que deux couches de polymère greffées à la même densité (même épaisseur à sec) et de même masse molaire donnaient bien des réponses similaires, afin de tester la qualité des couches, la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats.

La Figure 5.3 présente deux graphes de la force statique mesurée à l'approche, normalisée par le rayon de la sphère utilisée, en fonction de la distance relative D , dans le cas de deux couches semblables, s01_4 et s02_5b (105 kg/mol) (à gauche) et s01_2 et s02_1b (187 kg/mol) (à droite), fabriquées à un mois d'intervalle.

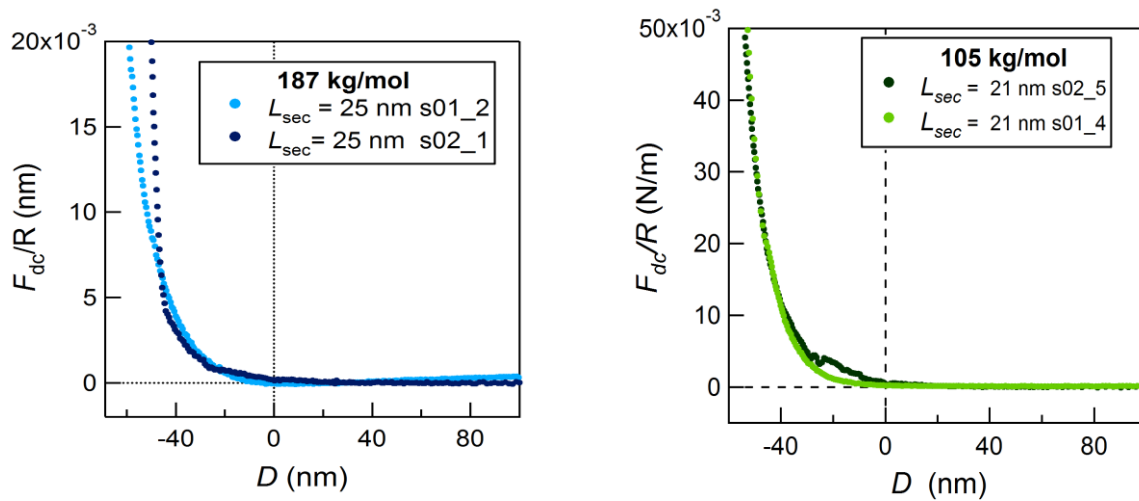


Figure 5.3 : Comparaison de la force statique mesurée en fonction de la distance entre les surfaces D , pour deux couches denses jumelles : à droite, couches s01_4 et s02_5b (105 kg/mol), $L_{\text{sec}} = 21$ nm, $R = 3,27 \pm 0,1$ mm pour s01_4 et $R = 3,24 \pm 0,1$ mm pour s02_5b. À gauche, résultats pour deux couches jumelles, s01_2 et s02_1b (187 kg/mol), $L_{\text{sec}} = 25$ nm, $R = 3,57 \pm 0,1$ mm pour s01_2 et $R = 3,29 \pm 0,1$ mm pour s02_1b.

La superposition des deux mesures de F_{dc} obtenues pour chaque série de couches jumelles est bonne et se produit jusqu'à une valeur limite de F_{dc} , au-delà de laquelle la raideur du contact rejoint la raideur machine.

Remarque : la superposition des courbes faites pour des couches jumelles n'est pas toujours aussi bonne, à cause d'éventuelles poussières présentes dans le contact. Par exemple, il existe un petit défaut sur le contact de la couche s02_5 de 105 kg/mol qui se traduit par un excès de force vers $D \sim -20$ nm.

• Sensibilité à la longueur des chaînes sollicitées

La Figure 5.4 présente la force statique en compression, pour deux couches de masses molaires différentes 105 kg/mol (s01_4) et 187 Kg/mol (s01_2), en fonction de la distance relative entre les deux surfaces, D .

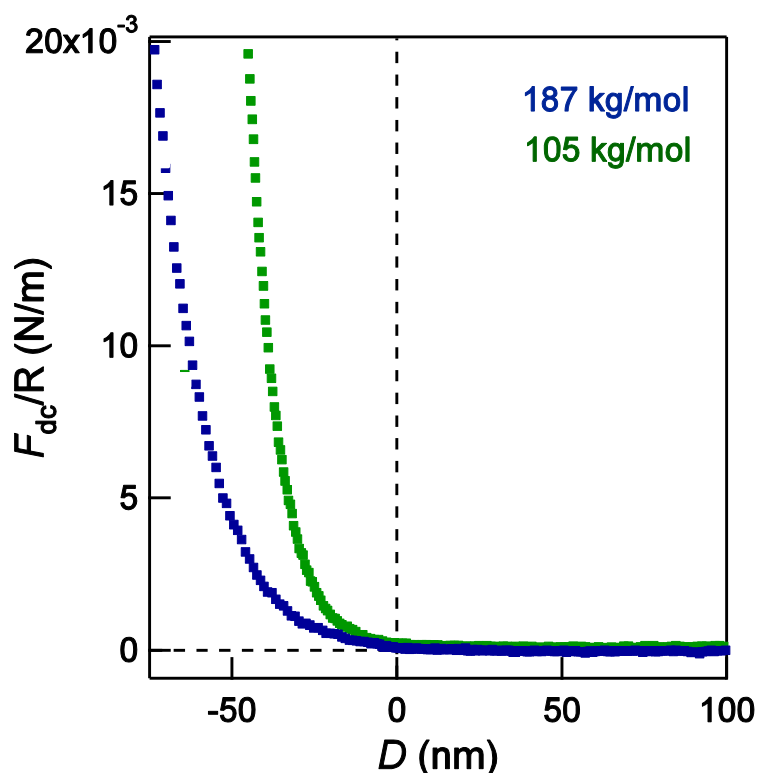


Figure 5.4 : Force statique à l'approche en fonction de la distance D entre les surfaces, pour deux brosses de masses molaires : 187 kg/mol (s01_2) et 105 kg/mol (s01_4), d'épaisseurs 25 et 21 nm respectivement. Les deux traits pointillés sont des repères de distances.

La force statique mesurée pour la couche de 105 kg/mol augmente nettement plus vite (entre le début de la courbure à $D = 0$ nm et $D = -45$ nm) que la force statique mesurée pour la couche de 187 kg/mol (entre 0 nm et -75 nm). Ceci reflète des caractéristiques moléculaires différentes. En effet, à épaisseur à sec comparable pour les deux couches, les masses molaires des chaînes étant différentes, ces brosses diffèrent par leur masse et par leur densité de greffage (cf. éq. 1.51 chap. 1).

Pour aller plus avant et rendre l'analyse quantitative, il est nécessaire de préciser comment déterminer la distance absolue sphère/substrat, ce que nous discutons au paragraphe 5.2.3.

- **Sensibilité aux défauts et poussières présents à la brosse**

La loi de force statique en fonction de la distance nous renseigne également sur la présence de défauts de la couche ou de poussières. Sur la Figure 5.5, nous présentons un grossissement de la zone où la sphère commence à « chatouiller » l'extrémité libre des chaînes, pour la couche de 187 kg/mol, (s02_1), et pour trois approches, (aller 1 : s02_1a, aller 2 : s02_1b, aller 3 : s02_1c).

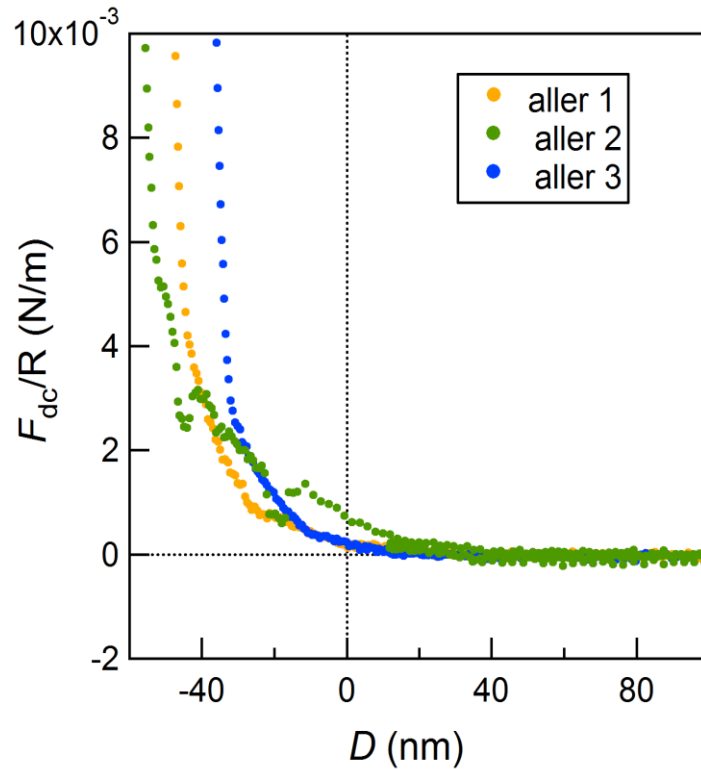


Figure 5.5 : Force statique en fonction de D pour la couche s02_1 de 187 kg/mol, $L_{\text{sec}} = 25$ nm, $\sigma = 0,083$ ch.nm². Des irrégularités dues à des poussières ou des défauts de surfaces sont révélées par les différentes courbes d'approche au niveau du premier contact brosse/sphère.

L'aller 2 (en vert) présente de nombreux soubresauts dès le début du contact. Ces soubresauts révèlent un état de surface irrégulier qui peut être dû à des petites poussières nanométriques accrochées au sommet des chaînes ou présentes dans le fluide au voisinage de l'interface ou accrochées à la sphère. La mise en évidence de ces défauts à travers la mesure de la réponse statique est indicative de la sensibilité de l'appareil à forces de surfaces face aux détails de l'interface entre la brosse et la sphère. Un ensemble de courbes en force statique révélant nombre de telles singularités a été reporté à l'annexe 1 de ce chapitre. Nous n'avons pas pu exploiter ces courbes plus avant à cause de ces défauts, les accidents correspondants de la courbe de force empêchant l'analyse quantitative que nous présentons maintenant.

5.2.3 Analyse quantitative des lois de force et détermination de la distance absolue sphère/substrat

Nous avons comparé les mesures de la force statique que nous venons de présenter (Figure 5.1 à 5.4), au modèle en loi d'échelle de de Gennes¹³⁶⁻¹³⁷, présenté au chapitre 2 (2.2.2). Ce modèle est a priori robuste et a déjà été validé par Taunton *et al.*¹³⁸, pour deux couches de polymères gonflées dans un bon solvant et comprimées l'une contre l'autre. Il prévoit que la force répulsive exercée entre le tapis de polymères gonflé et une sphère, dans l'approximation de Derjaguin, est donnée par l'équation 2.5 du chapitre 2 ré-écrite ci-dessous :

$$F_{dc}(h_{a0})/R = \frac{8\pi K_B T L_g}{35d^3} \left[7 \left(\frac{L_g}{h_{a0}} \right)^{5/4} + 5 \left(\frac{h_{a0}}{L_g} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad \text{pour } h_{a0} < L_g \quad 5.1$$

où h_{a0} est la distance entre l'apex de la sphère et la surface du substrat de silicium, L_g , l'épaisseur d'équilibre de la couche gonflée et d , la distance entre points de greffage des chaînes.

Comme nous l'avons signalé au chap. 3 (3.2.5), notre appareil à forces de surface ne permet pas de connaître la distance absolue entre la sphère et la surface solide et ne donne accès qu'à la position du zéro hydrodynamique, que nous avons choisi comme origine des distances relatives, D . Pour comparer nos résultats au modèle, il est donc nécessaire d'introduire la distance d_a séparant le zéro hydrodynamique de la surface solide, telle que $h_{a0} = D + d_a$. Nous avons effectué un ajustement de l'expression théorique (5.1) de la loi de force sur nos données expérimentales, en laissant flotter trois paramètres : d_a , l'épaisseur gonflée d'équilibre des brosses L_g et la distance entre points de greffage d . La plage d'ajustement a été choisie dans la zone de compression de la couche ($h_{a0} < L_g$), mais sans aller à forte compression, afin de rester dans le domaine de validité de l'équation 5.1. Pour cela, nous avons considéré que ce domaine devait commencer aux alentours du zéro hydrodynamique (un peu avant a priori) et nous avons inclus progressivement de plus en plus de points expérimentaux, afin de réduire l'incertitude de l'ajustement.

La Figure 5.6 représente le meilleur ajustement donné par l'équation 5.1 sur les courbes expérimentales obtenues pour deux approches successives de la sphère sur deux couches de 105 kg/mol : s01_4 (à gauche) et s02_5c (à droite), de même densité de greffage ($\sigma \sim 0,118$ chaînes/nm², $L_{sec} = 21 \pm 0,5$ nm). Nous avons reporté dans le Tableau 5.2 les valeurs des paramètres d_a , L_g et d déterminées par l'ajustement numérique.

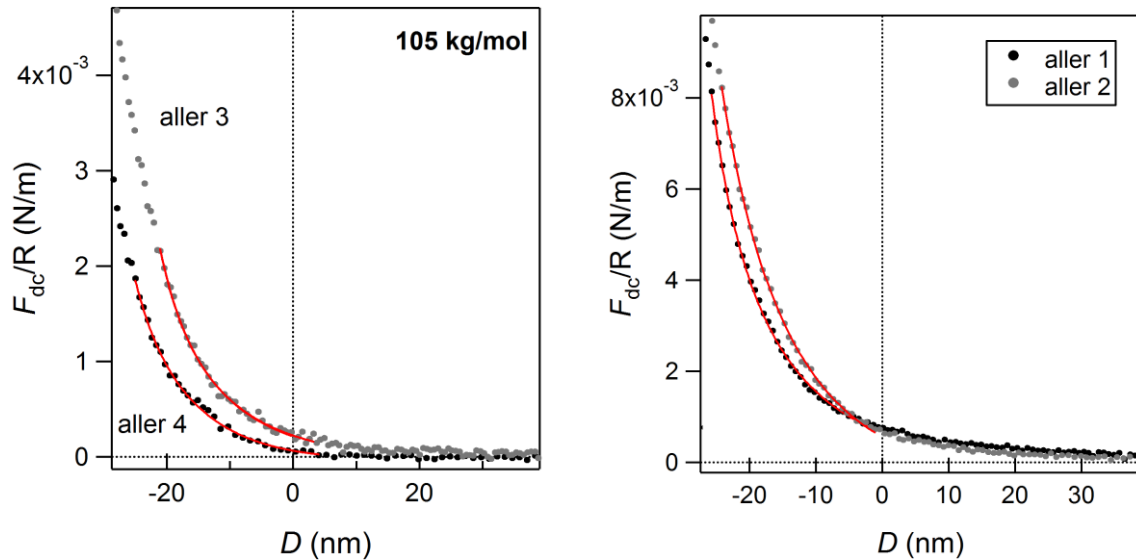


Figure 5.6 : F_{dc} en fonction de la distance D , obtenue pour deux approches successives de la sphère sur deux couches de 105 kg/mol : s01_4 (à gauche) et s02_5c (à droite). En trait plein rouge est représenté le meilleur ajustement de l'équation 5.1 sur ces données. Les paramètres expérimentaux sont pour s02_5c : $R = 3,24 \pm 0,1$ mm, $K_{mach} = 270 \pm 10$ kN/m ($f = 68$ Hz).

105 kg/mol	s01_4, aller 3	s01_4, aller 4	s02_5c, aller 1	s02_5c, aller 2
L_g (nm)	$57,4 \pm 2,2$	$48,8 \pm 0,9$	$66,5 \pm 1,5$	$57,3 \pm 0,37$
d (nm)	$15,2 \pm 0,97$	$13,3 \pm 0,61$	$11,3 \pm 0,34$	$7,7 \pm 0,2$
d_a (nm)	$31,7 \pm 0,75$	$36,7 \pm 0,78$	$36,3 \pm 0,31$	$40,8 \pm 0,67$

Tableau 5.2 : Valeurs de l'épaisseur gonflée, L_g , de la distance entre points d'ancrage, d , et de la distance du zéro hydrodynamique à la surface du substrat, d_a , déduites de l'ajustement de l'équation 5.1 pour les deux couches de 105 kg/mol dont le graphe de la force statique est donné sur la Figure 5.6. La précision indiquée est celle de l'ajustement numérique.

L'épaisseur gonflée obtenue pour ces deux couches de même densité de greffage est comparable: $L_g = 57 \pm 7$ nm. Il est important de remarquer que l'incertitude donnée par l'ajustement numérique dans le Tableau 5.2 ne correspond pas à l'incertitude réelle sur les paramètres déterminés, puisque pour une même couche, deux mesures de la force statique donnent deux valeurs de L_g distinctes dont l'écart-type est de 7,2 nm. Cet écart-type reste cependant cohérent avec la précision estimée sur la position du zéro hydrodynamique de ± 10 nm. La distance entre points d'ancrage pour ces deux couches est $d = 12 \pm 3$ nm et la distance du zéro hydrodynamique à la paroi solide $d_a = 36 \pm 4$ nm. Les incertitudes données ici correspondent aux écarts-types des 4 mesures.

Les paramètres d , L_g et d_a ont été déterminés ainsi pour chaque couche sondée. La Figure 5.7 donne les ajustements obtenus pour deux approches d'une sphère sur deux couches de 187 kg/mol : s01_2 (à gauche) et s02_1c (à droite), de même densité de greffage, $\sigma = 0,079$ ch.nm⁻² avec $L_{sec} = 25 \pm 0,5$ nm.

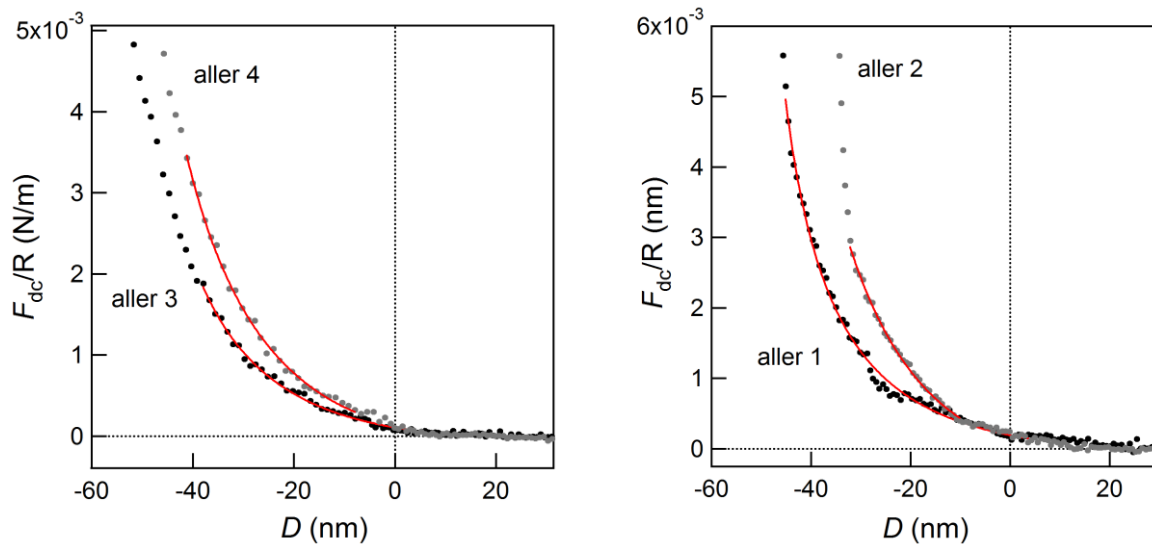


Figure 5.7 : : F_{dc} en fonction de la distance D , obtenue pour deux approches successives de la sphère sur deux couches de 187 kg/mol : s01_2 (à gauche) et s02_1c (à droite). En trait plein rouge est représenté le meilleur ajustement de l'équation 5.1 sur ces données expérimentales. Les paramètres expérimentaux sont pour s01_2: $R = 3,57 \pm 0,1$ mm pour le rayon de la sphère, $K_{mach} = 300 \pm 10$ kN/m ($f = 10$ Hz). Pour s02_1c: $R = 3,29 \pm 0,1$ mm, $K_{mach} = 270 \pm 10$ kN/m ($f = 68$ Hz).

187 kg/mol	s01_2, aller 3	s01_2, aller 4	s02_1c, aller 1	s02_1c, aller 2
L_g (nm)	$87,4 \pm 0,91$	$84,7 \pm 1,17$	$92,7 \pm 2,9$	$76 \pm 2,27$
d (nm)	$13,7 \pm 0,4$	$11,5 \pm 0,67$	$15,9 \pm 0,66$	$9,27 \pm 0,59$
d_a (nm)	$66 \pm 0,99$	$66 \pm 2,3$	$57,8 \pm 0,54$	$63,6 \pm 3,8$

Tableau 5.3 : Valeurs obtenues pour l'épaisseur gonflée, la distance entre points d'ancrage et la distance du zéro hydrodynamique à la surface du substrat, pour les deux couches de 187 kg/mol dont le graphe de la force statique est donné sur la Figure 5.7.

De nouveau, pour ces deux couches de même densité de greffage, nous obtenons une épaisseur gonflée comparable de l'ordre de **85 ± 7 nm**, une distance entre points d'ancrage de l'ordre de **13 ± 3 nm** et une distance du zéro hydrodynamique au substrat **$d_a \sim 63 \pm 4$ nm**.

Les distances entre points de greffage déterminées pour toutes les couches par l'ajustement de l'équation 5.1 sont toujours *nettement plus grandes* (d'un facteur 2 à 5) que la valeur théorique reportée dans le Tableau 5.1 et déduite de la densité de greffage. À titre d'exemple, pour la couche s01_2 (cf. Tableau 5.3 ci-dessus), $d \sim 13$ nm alors que la valeur obtenue à partir de la densité de greffage est $d(\sigma) = 3,51$ nm. Ceci reflète sans doute le fait que nos brosses ont plutôt un profil parabolique comme cela a été vu en réflectivité neutrons, ce qui conduit à des tailles caractéristiques de distances entre chaînes plus grandes à une certaine distance de la surface du substrat qu'au niveau de cette surface solide.

Comme pour Taunton *et al.*¹³⁸, la loi de force du modèle de de Gennes rend compte quantitativement de nos mesures sur des chaînes greffées, en bon solvant. Les ajustements de F_{dc} de toutes les autres couches sont présentés dans l'annexe 2 de ce chapitre avec les valeurs obtenues pour les différents paramètres. L'ajustement permet ainsi pour chaque expérience de déterminer de façon absolue la distance sphère/substrat (supportant la brosse) ainsi que les paramètres caractéristiques de chaque brosse telles que son épaisseur gonflée d'équilibre L_g et la distance moyenne entre points de greffage d . Nous avons déjà noté que ces deux paramètres ne sont pas indépendants.

5.2.4 Comparaison des épaisseurs gonflées déduite des lois de force, au modèle d'Alexander-de Gennes^{137,139}

Pour étayer plus avant la cohérence des données issues de l'ajustement numérique (équation 5.1) de nos lois de force, les valeurs des épaisseurs gonflées obtenues ont été comparées aux prédictions d'Alexander-de Gennes (cf. chap. 1) pour L_g en fonction de l'épaisseur à sec L_{sec} et de la masse molaire des chaînes (équation 1.47 chap. 1):

$$L_g = N^{2/3} L_{sec}^{1/3} a_{eff}^{5/3} a^{-1} \quad 5.2$$

Un exemple de résultat mettant en évidence comment la loi de force est affectée par la densité de greffage est présenté à la Figure 5.8, et nous avons déjà montré que la masse avait un effet important (cf. Figure 5.4). Nous avons comparé les résultats obtenus pour deux couches de mêmes paramètres moléculaires (N , M) mais de densités de greffage différentes, Figure 5.8. La masse molaire est de 105 kg/mol, et les densités de greffage sont, respectivement, $\sigma = 0,12$ ch.nm⁻², pour la couche s02_5 (en vert) et $\sigma = 0,085$ ch.nm⁻², pour s11_3 (en noir).

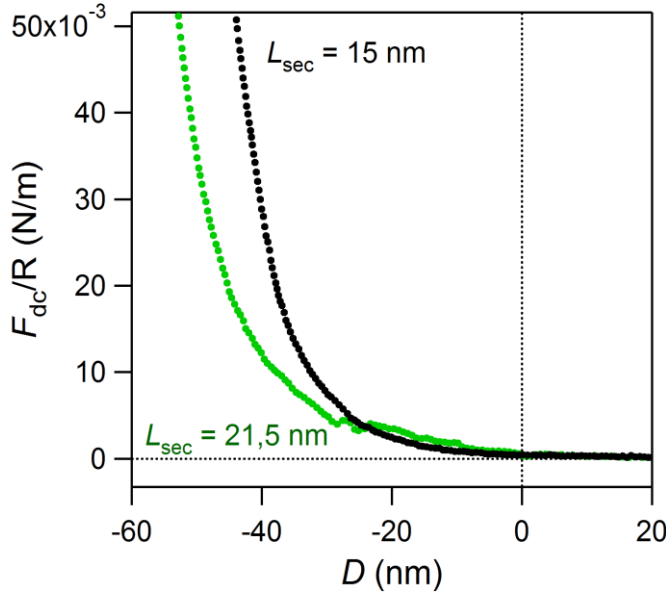


Figure 5.8 : Force statique mesurée pour deux couches de mêmes N ($M = 105$ kg/mol) et de densités de greffage différentes : s02_5 (vert) et s11_3 (noire). Les paramètres expérimentaux sont dans le Tableau 5.1.

D'après la Figure 5.8, les deux couches commencent à être comprimées pour la même distance relative sphère – couche $D \sim 20$ nm, mais la brosse s11_3 (de plus faible densité) apparaît plus raide que l'autre (et est sans doute moins épaisse).

La Figure 5.9 représente l'ensemble des épaisseurs gonflées déterminées pour l'ensemble des couches étudiées (cf. Tableau 5.1), en vert celles de 105 kg/mol et en bleu celles de 187 kg/mol en fonction du facteur d'échelle $N^{2/3}L_{sec}^{1/3}$ intervenant dans le modèle d'Alexander-de Gennes (cf. équation 5.2). La régression linéaire est tracée sur le même graphe, en noir.

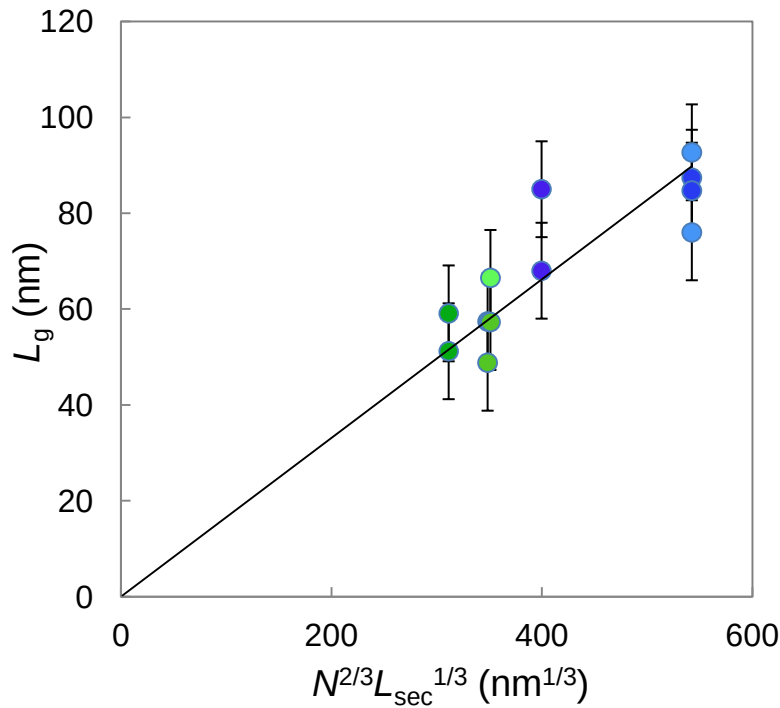


Figure 5.9 : Variation des épaisseurs gonflées de toutes les couches, (points verts : couches de 105 kg/mol, points bleus : couches de 187 kg/mol), déterminées par l'ajustement de l'équation 5.1, en fonction de la variable d'échelle donnée par le modèle d'Alexander-de Gennes $N^{2/3}L_{sec}^{1/3}a^{-1}a_{eff}^{5/3}$. La régression linéaire donne une pente de $0,16 \pm 0,06$ $nm^{2/3}$.

La régression linéaire montre que nos données sont compatibles avec la prédiction de l'équation 5.2. La pente de la droite vaut : $0,16 \pm 0,06 \text{ nm}^{2/3}$. À partir de l'équation 5.2 et en prenant une valeur de $0,5 \pm 0,1 \text{ nm}$ pour la taille a , des monomères de la couche à sec, nous déduisons une valeur du paramètre effectif $a_{\text{eff}} \sim 0,22 \pm 0,03 \text{ nm}$. C'est une valeur raisonnable, mais nous ne disposons pas de données indépendantes sur la qualité de solvant qu'est l'huile silicone V20 pour les chaînes de PDMS. Pour vérifier que cette valeur de la taille effective des monomères a un ordre de grandeur acceptable, nous l'avons estimée par deux méthodes combinées que nous présentons maintenant.

5.2.5 Estimation de a_{eff} à partir du taux de gonflement de chaînes de PDMS

Nous avons mesuré le taux de gonflement des chaînes de PDMS dans de l'huile silicone de 20 mPa.s (V20) et l'avons comparé à celui obtenu dans le toluène. Pour réaliser cette mesure, des lentilles de PDMS modèle synthétisées par C. Cohen¹⁴⁰, de masse molaire 18 kg/mol entre points de réticulation, ont été utilisées. Une fois leur masse à sec pesée, leur masse gonflée a été déterminée après les avoir plongées dans un bain de V20 pendant 2 heures, puis rapidement essuyées. Le taux de gonflement, q_g , défini comme le rapport entre le volume gonflé sur le volume à sec (cf. éq. 1.45 chap.1) peut se réécrire en fonction des paramètres moléculaires de l'élastomère sous la forme:

$$q_g = N^{4/5} \frac{a_{\text{eff}}^3}{a^3} \quad 5.3$$

en prenant le volume à sec d'une portion de chaîne entre points de réticulation de l'élastomère égal au produit du nombre de monomères par chaîne par le volume d'un monomère en fondu et le volume de cette même portion de chaîne à l'équilibre de gonflement égal à $R_F^3 = N^{9/5} a_{\text{eff}}^3$ avec a_{eff} , la taille effective des monomères en présence du solvant. Ainsi, le rapport des taux de gonflement dans la V20 et dans le toluène donne accès au rapport des tailles effectives des monomères en présence de chacun de ces solvants.

Ces volumes ont été calculés en prenant pour masse volumique du PDMS 980 kg/m^3 . Le volume gonflé a été déterminé en prenant la somme du volume à sec et du volume de solvant incorporé dans la lentille. Typiquement, pour un volume à sec de $5,41 \pm 0,11 \text{ mm}^3$ et un volume gonflé de $13,7 \pm 0,11 \text{ mm}^3$, le taux de gonflement obtenu dans la V20 vaut : $q_{gV20} \sim 2,53 \pm 0,11$, avec la masse volumique de la V20 prise égale à 950 kg/m^3 . Dans le toluène, pour le même volume à sec, le volume gonflé est de $20,6 \pm 0,11 \text{ mm}^3$ ce qui donne un taux de gonflement de l'ordre de : $3,81 \pm 0,11$, avec la masse volumique du toluène égale à 867 kg/m^3 . Le rapport des q_g dans la V20 et dans le toluène est alors:

$$\frac{q_{gV20}}{q_{gtoluène}} = (0,66 \pm 0,11) \quad 5.4$$

On en déduit la relation entre les paramètres effectifs a_{eff} dans la V20 et dans le toluène:

$$a_{\text{eff,V20}} = (0,87 \pm 0,11) a_{\text{eff,toluène}} \quad 5.5$$

La taille effective des monomères des chaînes de PDMS dans de l'huile silicone de 20 mPa.s est 10% plus petite que dans le toluène.

5.2.6 Comparaison aux données de réflectivité neutrons

Par réflectivité neutrons, C. Marzolin¹⁴¹ a mesuré, sur des couches greffées de PDMS de différentes masses molaires plongées en bon solvant (toluène) une valeur $a_{\text{eff, toluène}} \sim 0,36$ nm, avec $a = 0,5$ nm (cf. 1.7.5 chap. 1). En utilisant la relation 5.5 avec la valeur de $a_{\text{eff, toluène}}$ de Marzolin, on obtient une valeur $a_{\text{eff, V20}} \sim 0,31 \pm 0,11$ nm dans l'huile silicone de 20 mPa.s. Compte-tenu de la précision des données, ce résultat est compatible avec celui déterminé expérimentalement ($a_{\text{eff}} \sim 0,22 \pm 0,031$ nm) à partir de la régression linéaire de la Figure 5.9, et avec la détermination expérimentale ($a_{\text{eff, V20}} \sim 0,32$ nm) à partir des profils de concentration obtenus par A. Chennevière en réflectivité neutrons sur deux couches que nous avons réalisées, de masse molaire 187 kg/mol ($\sigma = 0,080$ ch.nm⁻² et $L_{\text{sec}} = 25,3 \pm 0,1$ nm) et 105 kg/mol ($\sigma = 0,11$ ch.nm⁻² et $L_{\text{sec}} = 19,7 \pm 0,1$ nm) (cf. 1.2.6, chap. 4).

Ces expériences de réflectivité neutrons confortent donc nos résultats expérimentaux déduits de l'analyse des lois de force statique. Nos données expérimentales en termes d'épaisseurs gonflées des couches greffées sont en bon accord avec les prédictions d'Alexander – de Gennes. L'analyse conduite sur les lois de force statique donne des résultats cohérents sur l'ensemble de nos données.

5.2.7 Courbes de force statique à la décompression

- **Adhésion des chaînes sur la sphère**

Pour chaque expérience, des informations sur les couches sont aussi contenues dans l'allure des courbes de décompression. La Figure 5.10 présente les résultats en force statique pour une série de cycles compression - décompression obtenus pour la brosse s02_1a, b, c (187 kg/mol).

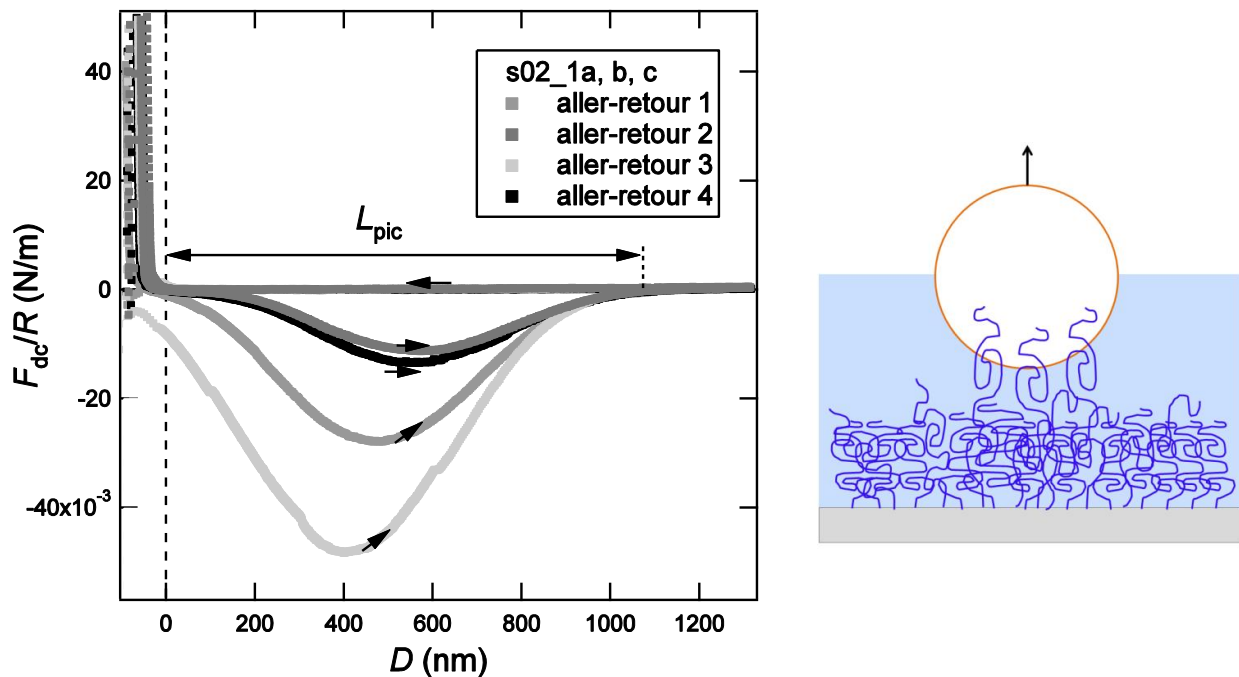


Figure 5.10 : Force statique en fonction de la distance relative sphère-couche D pour 4 allers-retours de la sphère, effectués sur un même échantillon s02_1a, b, c (187 Kg/mol). Un pic d'adhésion apparaît quand la sphère s'éloigne de la brosse, révélant que certaines chaînes ont adhéré à la sphère. Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 5.1.

Lorsque la sphère s'éloigne de la brosse de polymère, il apparaît un pic d'adhésion d'amplitude $F_{dc}/R|_{ampli}$, si le temps que la sphère a passé à comprimer les chaînes est suffisant et si sa vitesse de séparation est suffisamment rapide (2 nm/s). Ces résultats sont cohérents avec ceux qui avaient été observés par Braithwaite *et al.*¹⁴² et Klein *et al.*¹⁴³⁻¹⁴⁵ présentés au chapitre 2. L'amplitude de ce pic dépend de la profondeur d'enfoncement dans la brosse. Nous avons interprété ce pic d'adhésion comme dû à un pontage des chaînes qui s'adsorbent à la surface de la sphère, phénomène bien connu^{142,145-146} apparaissant également dans des expériences avec AFM¹⁴⁶ (schéma de la Figure 5.10) et que nous avons présentées au chapitre 2 (2.2.3). À la fin du pic adhésif à grande distance, les chaînes étirées désorbent de la sphère de façon non destructive car chaque aller qui suit se superpose parfaitement au précédent sur toute la distance de sollicitation. La fin du pontage apparaît toujours à la même distance L_{pic} , que nous avons caractérisée et pour laquelle toutes les chaînes adsorbées sur la sphère sont détachées. Des courbes similaires ont été obtenues sur les autres couches de polymères et sont présentées en Annexe 3 de ce chapitre. Nous analysons maintenant les caractéristiques de ce pic d'adhésion en termes de paramètres moléculaires.

- **Variation de l'amplitude du pontage avec la force appliquée**

Pour essayer de quantifier ce phénomène de pontage, nous avons étudié les variations en amplitude, $F_{dc}/R|_{ampli}$ et en étendue L_{pic} de ce pic d'adhésion, (Figure 5.10), en fonction de la force maximale de compression $F_{dc}/R|_{max}$ pour toutes les couches étudiées. Les résultats sont reportés sur la Figure 5.11. Les points bleus représentent les mesures obtenues pour les couches de 187 kg/mol et les points verts celles des 105 kg/mol.

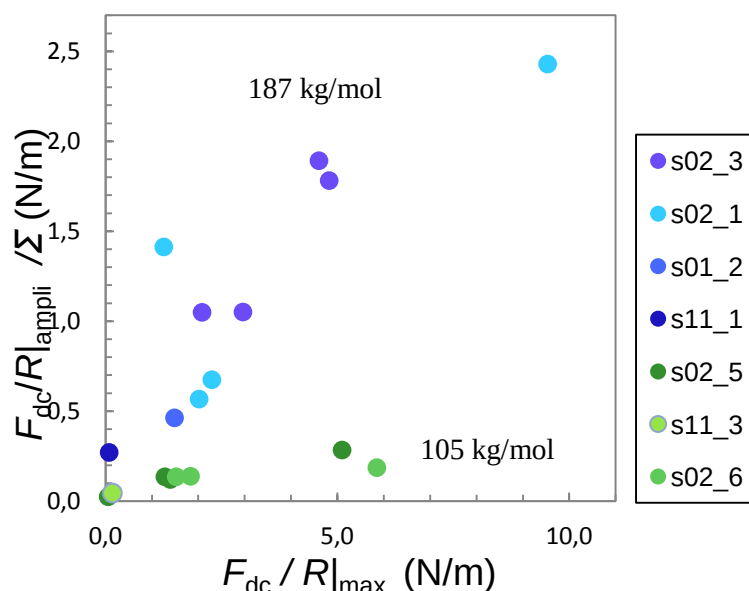


Figure 5.11 : Amplitude du pic d'adhésion $F_{dc}/R|_{ampli}$, normalisée par la densité de greffage adimensionnée Σ , en fonction de la force statique maximale appliquée, $F_{dc}/R|_{max}$. Deux tendances se dégagent selon la masse molaire des chaînes de polymère. En bleu sont représentées les mesures obtenues pour les couches de 187 kg/mol et en vert celles des couches de 105 kg/mol.

La force adhésive croît avec la force de compression maximale appliquée. Ce comportement se comprend par le fait que plus la sphère comprime les chaînes, plus l'aire de contact sphère/brosse augmente et plus un nombre important de chaînes a la possibilité de s'attacher à la sphère. En

revanche, lorsque la sphère ne fait qu'effleurer la surface, moins de chaînes peuvent s'adsorber à sa surface et seulement par les monomères localisés en bord externe de la brosse.

Un point remarquable est la forte influence de la masse molaire des chaînes sur ce pontage. Les chaînes de 105 kg/mol s'adsorbent 5 à 10 fois moins sur la sphère que celles de 187 kg/mol, pour une même force appliquée, (d'un facteur 5 pour 2 N/m jusqu'à un facteur 10 pour $F_{dc}/R|_{\max} = 5$ N/m). Ceci résulte sans doute à la fois du plus faible nombre de monomères par chaîne disponibles pour l'adsorption, et d'effets cinétiques, les chaînes plus courtes étant plus contraintes par le greffage.

- **Longueur maximale d'étirement d'une chaîne**

Sur la Figure 5.12, nous avons représenté la distance sur laquelle s'étend le pic d'adhésion, L_{pic} , (cf. Figure 5.10) pour toutes les couches utilisées. Les points bleus représentent les mesures obtenues pour les couches de 187 kg/mol et les points verts celles des 105 kg/mol.

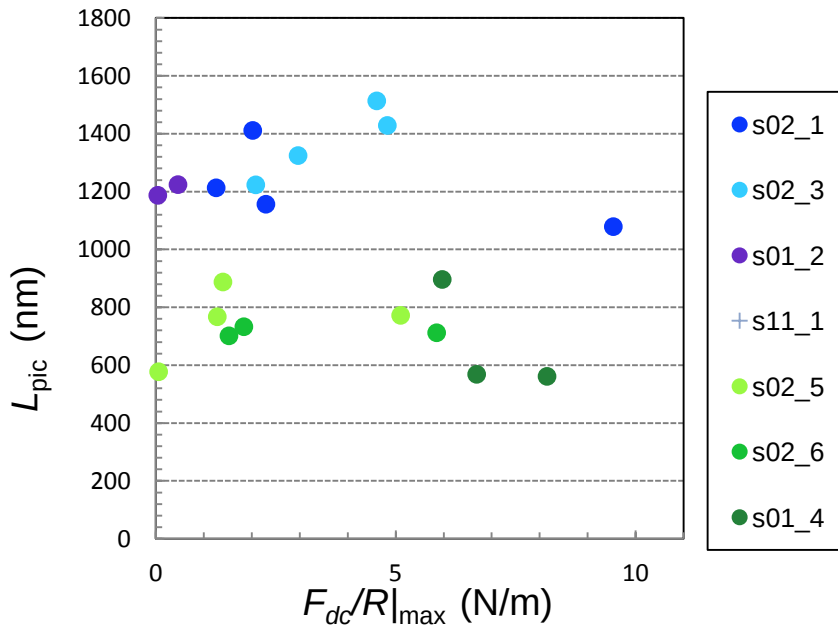


Figure 5.12 : Distance sur laquelle s'étend le pic d'adhésion L_{pic} , en fonction de la force maximale imposée, $F_{dc}/R_{\max}$. Cette distance est constante pour une couche de masse molaire donnée, quelque soit la densité de greffage de la couche.

La distance sur laquelle s'étend le pic d'adsorption apparaît constante pour chacune des masses molaires, quelque soit la force d'enfoncement maximum appliquée à la couche. Cette distance dépend de la masse molaire des chaînes : $L_{\text{pic}} \sim 750$ nm pour $M = 105$ kg/mol, et $L_{\text{pic}} \sim 1200$ nm pour $M = 187$ kg/mol. Ces résultats sont comparables à l'extension maximale théorique des chaînes, $Na \sim 709$ nm pour une chaîne de 105 kg/mol et $Na \sim 1263$ nm pour $M = 187$ kg/mol. La distance L_{pic} correspond donc bien à la longueur des chaînes étirées constituant les brosses.

En conclusion sur la force quasi-statique

Dans cette première étape, nous avons présenté les résultats obtenus pour la mesure de la force statique pour l'ensemble des couches sondées. Ces résultats ont mis en évidence la sensibilité des lois de force/distance en compression – décompression, aux paramètres moléculaires des couches : masses molaires et densités de greffage.

Nous avons analysé ces lois de force/distance à la compression, dans le cadre du modèle de de Gennes¹³⁶, présenté au chapitre 2. Nous avons montré que les valeurs des épaisseurs gonflées, L_g de ces brosses, déduites des ajustements de la loi de force théorique sur nos données expérimentales, étaient en bon accord avec les prédictions du modèle d'Alexander – de Gennes^{137,139}, pour les dépendances en masse molaire et en densité de greffage. À notre connaissance, ces résultats vont plus loin que ce qui a été fait dans les études antérieures et a été rendu possible par le fait qu'avec notre système PDMS/silice, on peut varier indépendamment masse molaire et densité de greffage.

L'analyse quantitative des lois de force statique nous a permis de déterminer la position absolue du substrat par rapport au zéro hydrodynamique de l'expérience. Pour toutes les couches étudiées, cette distance d_a , est inférieure à la valeur de l'épaisseur gonflée ($d_a < L_g$) **ce qui situe la position du plan du zéro hydrodynamique à l'intérieur de la couche**, comme indiqué de façon schématique sur la Figure 5.13. L'écoulement de solvant pénètre dans la couche mais partiellement : il s'arrête avant la paroi solide du substrat.

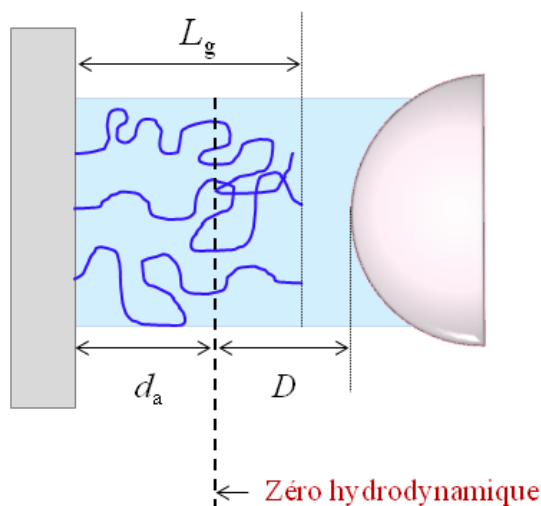


Figure 5.13 : Schéma de la position du plan du zéro hydrodynamique par rapport au substrat supportant la couche de polymères gonflée et à l'extrémité de celle-ci.

Nous disposons donc ainsi d'une mesure quantitative de la profondeur de pénétration de l'écoulement à l'intérieur de la brosse, $L_g - d_a$, c'est-à-dire, de la dimension hydrodynamique du blob d'extrémité de la couche. Comme noté dans des approches numériques par K. Binder¹⁴⁷, et comme attendu pour un profil de brosse gonflée plus réaliste que la marche d'Alexander – de Gennes, (par exemple, parabolique), ce blob d'extrémité est nettement plus grand que la distance entre points de greffage d , et représente à peu près un tiers de la couche gonflée.

Enfin, les courbes de retrait ont mis en évidence un pontage par adsorption des chaînes de la brosse sur la sphère. Cette adsorption semble réversible, la désorption étant totale après étirement maximal des chaînes pontées.

5.3. Deuxième étape : Résultats et discussion des mesures dynamiques

Nous présentons d'abord les mesures dynamiques, dissipative et élastique, obtenues pour les brosses gonflées répertoriées dans le Tableau 5.1 et discutons ces résultats par comparaison au modèle théorique proposé par Fredrickson *et al.*¹⁴⁸.

5.3.1 Réponse dissipative mesurée pour une couche de polymère

Sur la Figure 5.14, l'inverse de la réponse dissipative normalisée par le facteur $\eta R^2 \omega$ et obtenue pour deux brosses de masses molaires différentes : s02_1 (187 kg/mol) et s02_5 (105 kg/mol), est représentée pour trois approches (a, b, c, cf. Tableau 5.1) à des fréquences d'excitation différentes, 10, 19 et 68 Hz. Multiplier $G''(\omega)^{-1}$ par $\eta R^2 \omega$ permet de s'affranchir de l'influence du rayon de la sphère, de la viscosité de la sonde qui peut fluctuer d'une expérience à l'autre avec la température et de la fréquence d'excitation. Cela permet d'observer uniquement la réponse physique liée aux chaînes de polymère. Nous avons également tracé sur ces deux graphes l'inverse de la force de Reynolds purement visqueuse, normalisée par $\eta R^2 \omega$ (en trait plein noir) afin de la comparer à la dissipation mesurée avec les brosses de polymère. Comme précédemment, nous nous sommes autorisés à traduire les courbes sur celle de Reynolds, à condition que ce décalage reste inférieur à 10 nm (incertitude en distance).

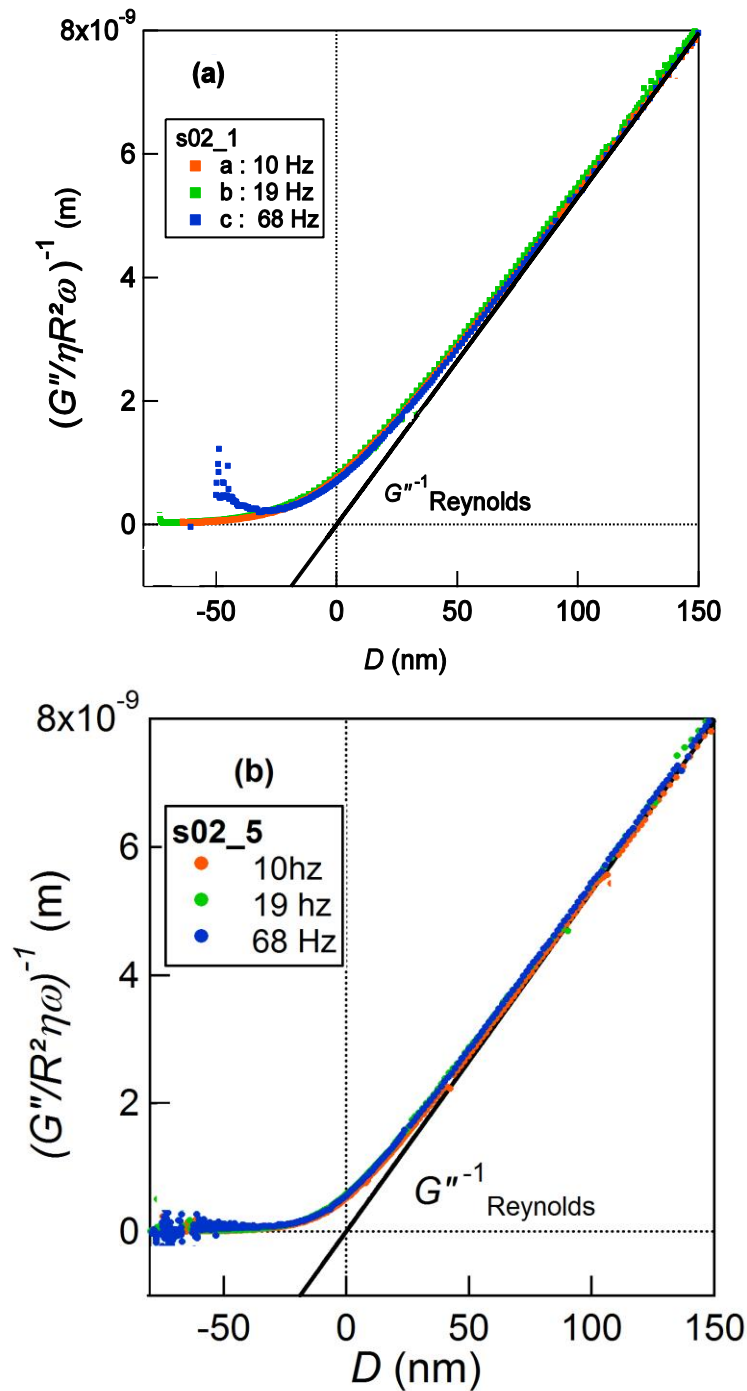


Figure 5.14 : Inverse de la réponse dissipative $G''(\omega)$ normalisée par $\eta R^2 \omega$ en fonction de la distance relative D entre les surfaces, pour les expériences à 10, 19 et 68 Hz, réalisées sur deux couches différentes : (a) s02_1, (187 kg/mol) et (b) : s02_5, (105 kg/mol). Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 5.1. En trait continu noir est représenté l'inverse de la force visqueuse de Reynolds, normalisée également par le facteur $\eta R^2 \omega$, en fonction de D .

Sur ces deux graphes, on distingue deux zones :

- À grandes distances du zéro hydrodynamique, ($D > 75$ nm, pour (a), et $D > 50$ nm pour (b)), les courbes sont superposées à celle de Reynolds. Dans cette gamme de distance, la réponse dissipative mesurée est donc purement visqueuse.

- À moyennes distances du zéro hydrodynamique, ($D < 75$ nm, pour (a), et $D < 50$ nm pour (b)), il apparaît une déviation des courbes par rapport à Reynolds qui se traduit par une courbure puis une saturation de G''^{-1} .

Cette déviation à moyennes distances dépend des paramètres moléculaires de la couche en particulier quant à la plage de distances concernée : pour la couche s02_1 de 187 kg/mol (a), elle apparaît vers $D \sim 75$ nm et se prolonge jusque vers $D \sim -80$ nm, tandis que pour la couche s02_5 de 105 kg/mol (b), elle est comprise entre $D \sim 50$ nm et $D \sim -50$ nm. Dans ces deux cas, la saturation apparaît lorsque la couche est comprimée au-delà du zéro hydrodynamique.

D'autre part, à la précision de nos expériences (± 10 nm en distance), la fréquence d'excitation de la sphère ne semble pas avoir d'autre influence sur la réponse dissipative des chaînes que la proportionnalité à la fréquence prise en compte par la renormalisation en $\eta R^2 \omega$ dans la Figure 5.14. En effet, en faisant varier la fréquence d'un facteur 7 (de 10 à 68 Hz), toutes les courbes se superposent à grandes et petites distances, par la renormalisation en $\eta R^2 \omega$, sauf pour l'approche à 68 Hz sur la couche s02_1 ((a) en bleu) qui présente une anomalie dans le contact. Cette anomalie est visible sur plusieurs des courbes expérimentales et résulte vraisemblablement d'une correction de raideur machine légèrement incorrecte (3.4.2. chap. 3).

5.3.2 Sensibilité à la masse molaire de la couche sondée

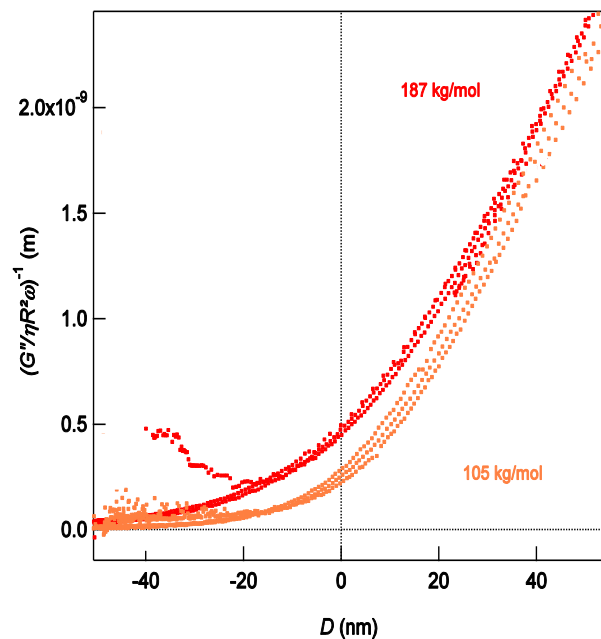


Figure 5.15 : Inverse de la dissipation G''^{-1} , normalisée par $\eta R^2 \omega$ en fonction de la distance relative D entre les surfaces, pour les deux couches présentées Figure 5.14 : s02_1(187 k/mol) (en rouge) et s02_5 (105 kg/mol) (en orange), à 4 fréquences différentes 10, 19, 68 et 87 Hz. Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 5.1.

La superposition des graphes de la Figure 5.14 (a) et (b) présentée sur la Figure 5.15 permet de comparer les réponses dissipatives normalisées par $\eta R^2 \omega$, et illustre comment celles-ci dépendent des paramètres moléculaires des couches sondées : dans la plage de distances ($-40 < D < 40$ nm), la dissipation de la brosse de 187 kg/mol est inférieure à celle de la brosse de 105 kg/mol.

5.3.3 Sensibilité à la densité de greffage du tapis de chaînes

Nous avons comparé les réponses dissipatives obtenues pour des couches de polymère de même masse molaire mais de densité de greffage différentes, Figure 5.16. Il s'agit d'expériences conduites : d'une part, pour les deux brosses de 187 kg/mol : s01_2 ($\sigma = 0,081 \text{ ch.nm}^{-2}$, $L_{\text{sec}} = 25 \text{ nm}$) et s11_1 ($\sigma = 0,032 \text{ ch.nm}^{-2}$, $L_{\text{sec}} = 10 \text{ nm}$) (Figure 5.16 a) et d'autre part, pour les deux brosses de 105 kg/mol : s02_5 ($\sigma = 0,081 \text{ ch.nm}^{-2}$, $L_{\text{sec}} = 21,5 \text{ nm}$) et s02_6 ($\sigma = 0,032 \text{ ch.nm}^{-2}$, $L_{\text{sec}} = 7,7 \text{ nm}$) (Figure 5.16 b). Les inverses de la dissipation mesurée G'' , pour trois fréquences d'excitation 10, 19 et 68 Hz, et l'inverse de la force de Reynolds purement visqueuse, tous normalisés par $\eta R^2 \omega$, sont reportés en fonction de la distance relative entre les surfaces, D .

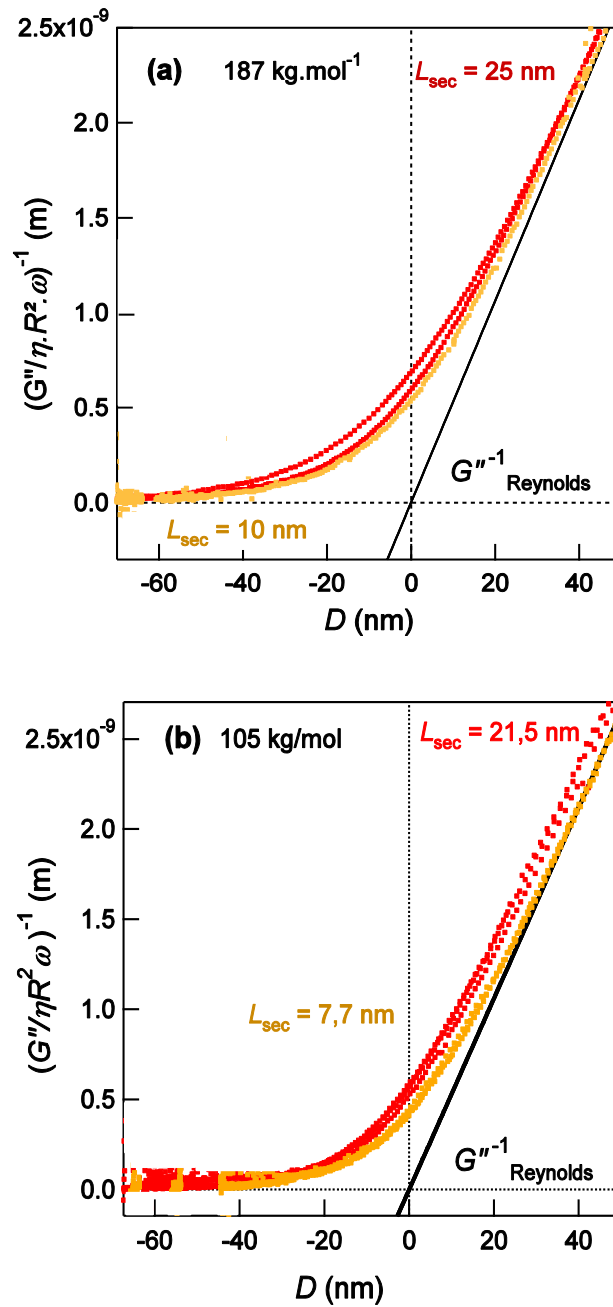


Figure 5.16 : Inverse de la réponse dissipative G'' normalisée par $\eta R^2 \omega$ en fonction de la distance relative D entre les surfaces, à 19 Hz, pour deux couches de 105 kg/mol (a) : s02_5 et s02_6 et deux couches de 187 kg/mol (b) : s01_2 et s11_1. Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau 5.1.

D'après les courbes de la Figure 5.16 (a) et (b), la réponse dissipative de deux couches de même masse molaire mais de densités de greffage différentes d'un facteur 2, sont essentiellement superposées à grandes distances évidemment et aussi dans la zone d'incurvation jusqu'à saturation de $(G''/\eta R^2 \omega)^{-1}$. Il semble donc que la densité de greffage ne joue qu'assez peu sur la dissipation.

5.3.4 Réponse élastique mesurée pour une couche de polymères

Examinons maintenant la réponse élastique dynamique G' des couches de polymères. Sur la Figure 5.17, nous avons tracé les mesures de G' en fonction de la distance relative D , obtenues pour les deux couches de masses molaires différentes dont nous venons de présenter la réponse dissipative : Figure 5.17(a) s02_1 (187 kg/mol) et Figure 5.17(b), s02_5 (105 kg/mol). Trois approches successives (s02_1a, b, c et s02_5a, b, c) de la sphère à trois fréquences différentes 10, 19, 68 Hz sont reportées.

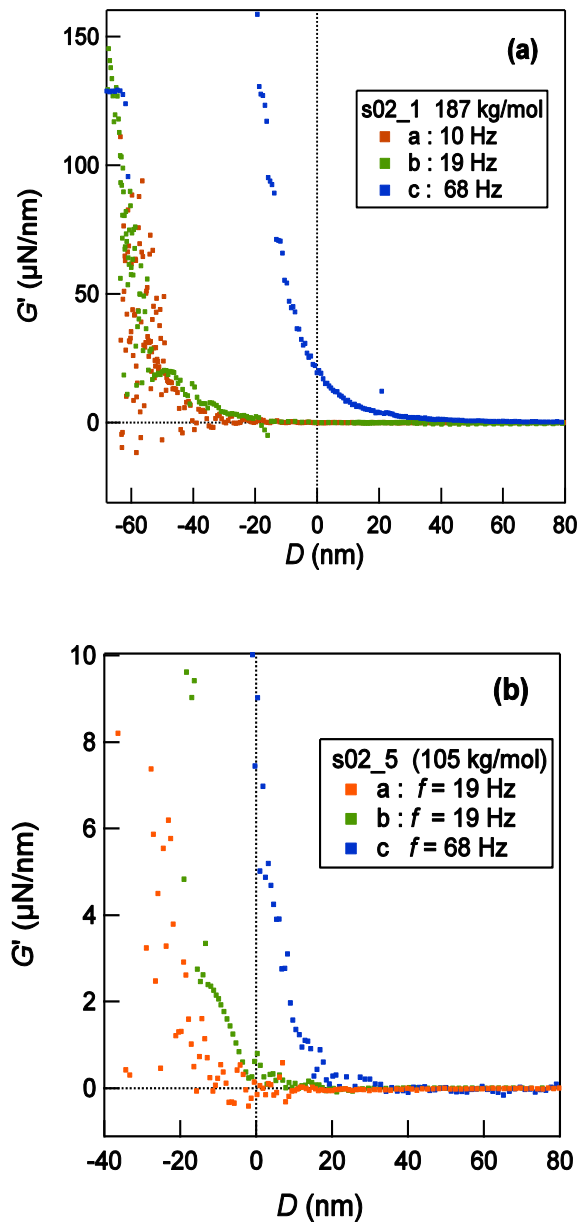


Figure 5.17 : Réponse élastique dynamique de deux couches de polymères (s02_1, graphe (a), s02_5 graphe (b)), en fonction de la distance D entre les surfaces, à trois fréquences d'excitation 10, 19 et 68 Hz.

Une première observation surprenante est que l'on mesure une réponse élastique dynamique pour chaque couche, à partir d'une distance de séparation D qui varie selon la fréquence de travail. En effet, cette réponse n'apparaît pas à la même distance sphère - brosse à 68 Hz et à 19 Hz : on note sur la Figure 5.17(a) un écart d'environ 80 nm entre les deux mesures et il en est de même pour la couche s02_5, pour laquelle la réponse à 68 Hz démarre clairement plus tôt que celles à 10 et 19 Hz. On peut remarquer qu'à 10 et 19 Hz (fréquences assez proches l'une de l'autre), les réponses élastiques sont similaires pour les deux couches étudiées.

5.3.5 Comparaison de nos résultats de réponse dynamique au modèle de Fredrickson *et al.*¹⁴⁸

Nous avons cherché à comparer nos mesures de réponses dynamiques aux prédictions du modèle développé par Fredrickson *et al.*¹⁴⁸ et présenté au chapitre 2, (2.3.5).

- **Détermination du régime de l'expérience**

Nous avons présenté au chapitre 2 (2.3.5), le modèle proposé par Fredrickson *et al.*¹⁴⁸ pour décrire la réponse dynamique de brosses de polymères gonflées par un bon solvant. Cette approche introduit un temps caractéristique $\tau(h_{a0})$ qui dépend de la distance sphère/substrat plan h_{a0} , et permet de distinguer deux régimes de fréquences pour la réponse de la brosse, selon que $\omega\tau(h_{a0})$ est supérieur ou inférieur à 0,307 (cf. Figure 2.26, chap. 2). Ce temps $\tau(h_{a0})$ représente le temps de diffusion d'un blob sur la distance h_{a0} . Nous rappelons ici son expression, donnée à l'équation 2.53 du chap.2

$$\tau(h_{a0}) = \frac{\pi\eta\xi_H(h_{a0})h_{a0}^2}{K_B T} \quad 5.6$$

On peut expliciter totalement la dépendance en h_{a0} : en effet, la fraction volumique locale en polymère, pour une brosse et deux surfaces distantes de h_{a0} (notre situation expérimentale) est :

$$\varphi(h_{a0}) = \frac{Na_{\text{eff}}^3}{h_{a0}d^2} \quad 5.7$$

Et

$$\xi(h_{a0}) \sim \varphi^{-3/4} a_{\text{eff}} \sim N^{-3/4} a_{\text{eff}}^{-5/4} h_{a0}^{3/4} d^{3/2} \quad 5.8$$

Où N est l'indice de polymérisation des chaînes de la brosse, d la distance entre points de greffage et a_{eff} la taille effective des monomères.

Il vient :

$$\tau(h_{a0}) = \frac{\pi\eta}{K_B T} N^{-3/4} a_{\text{eff}}^{-5/4} d^{3/2} h_{a0}^{11/4} \quad 5.9$$

Ce temps caractéristique dépend des paramètres moléculaires de la couche. Nous reportons dans la Figure 5.18 ses valeurs estimées selon l'équation 5.9, pour la couche s02_1 (187 kg/mol), en fonction de la distance sphère/substrat plan, h_{a0} .

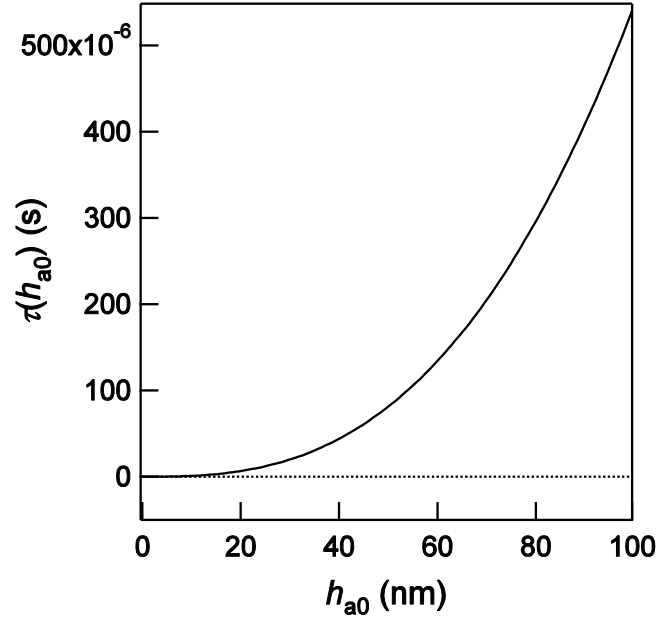


Figure 5.18 : Temps de diffusion d'un blob $\tau(h_{a0})$ sur l'épaisseur de la couche de polymère comprimée s02_1, en fonction de la distance sphère/substrat plan h_{a0} évaluée en injectant dans l'équation 5.9 les paramètres moléculaires de cette couche : $a = 0,5$ nm pour la taille d'un monomère, $a_{\text{eff}} = 0,22$ nm pour la taille effective du monomère dans le solvant. La sphère a un rayon de courbure $R = 3,29 \pm 0,1$ mm, la sonde fluide une viscosité de 20 mPa.s et $T = 300$ K.

La Figure 5.18 illustre clairement la décroissance non linéaire de $\tau(h_{a0})$ lorsque h_{a0} diminue, qui reflète la forte diminution de la taille des blobs lorsque la compression de la brosse augmente la concentration locale en polymère entre les deux surfaces.

Pour $h_{a0} = 10$ nm, et pour la couche s02_1, on attend un temps caractéristique $\tau(10 \text{ nm}) \sim 0,1$ μs et pour $h_{a0} = 50$ nm, $\tau(50 \text{ nm}) \sim 80$ μs . Ceci permet d'estimer la fréquence limite du régime de réponse dynamique basse fréquence, pour la couche s02_1 à : $f_c(10 \text{ nm}) \sim 489$ kHz et $f_c(50 \text{ nm}) \sim 610$ Hz.

Comme nous avons travaillé avec des fréquences allant de 10 à 68 Hz, nos expériences doivent toujours se trouver dans le régime des très basses fréquences prédit par Fredrickson *et al.* pour lequel la réponse élasto-hydrodynamique de la brosse est essentiellement dissipative (cf. Figure 2.26, chap. 2).

- **Analyse de la réponse élastique dynamique des brosses**

Pour aller plus avant dans la comparaison de nos données au modèle de Fredrickson *et al.*, il est important de rappeler que ce qu'ils nomment réponse dynamique, avec une partie en phase avec l'excitation $G'_H(\omega)$ et une partie en quadrature de phase avec l'excitation $G''_H(\omega)$ n'est pas ce que nous mesurons. Nous déterminons la composante de la force dynamique en phase avec l'excitation, et en déduisons la réponse élastique dynamique par :

$$G'(h_{a0}) = \frac{\text{Re}(\tilde{f}_{\text{dyn}} e^{-i\omega t})}{h_{\text{dyn}}} \quad 5.10$$

En reprenant les différentes contributions à la force dynamique identifiées par la modélisation de Fredrickson et Pincus, on peut donc expliciter ce que serait notre réponse élastique dynamique $G'_{th}(h_{a0})$ selon ce modèle, lorsque h_{a0} est suffisamment petite pour que la couche soit comprimée (cf. équations 2.50 et 2.57, chap. 2):

$$G'_{th}(h_{a0}) = \frac{1}{h_{a0}} \left(6\pi R^2 G'_H(\omega) + \frac{8}{9} \pi R h_{a0} E_f(h_{a0}) \right) \quad 5.11$$

Le premier terme de la réponse théorique $G'_{th}(h_{a0})$ correspond à la réponse élastique dynamique $\text{Re}(F_H(\omega))$, associée au cisaillement des chaînes par l'écoulement suivant l'axe Or , décrite à les équations 2.52 et 2.54, chap. 2. Le second terme représente la réponse osmotique à la compression $F_{él}$ (équation 2.51 chap.2). Après simplification, G'_{th} peut se mettre sous la forme :

$$G'_{th}(h_{a0}) = \pi R E_f(h_{a0}) \left(\frac{6R(\omega\tau(h_{a0}))^{13/11}}{h_{a0}} + \frac{8}{9} \right) \quad 5.12$$

La Figure 5.19 représente l'allure des deux forces intervenant dans la réponse $G'_{th}(h_{a0})$ en fonction de la distance sphère/substrat $h_{a0} = D + d_a$ dans le cas de la couche s02_1 de 187 kg/mol. Les paramètres utilisés sont: $d_a = 60$ nm, $a = 0,5$ nm, $a_{eff} = 0,22$ nm, $N = 2527$, $L_{sec} = 25$ nm, $R = 3,29$ mm pour le rayon de courbure de la sphère.

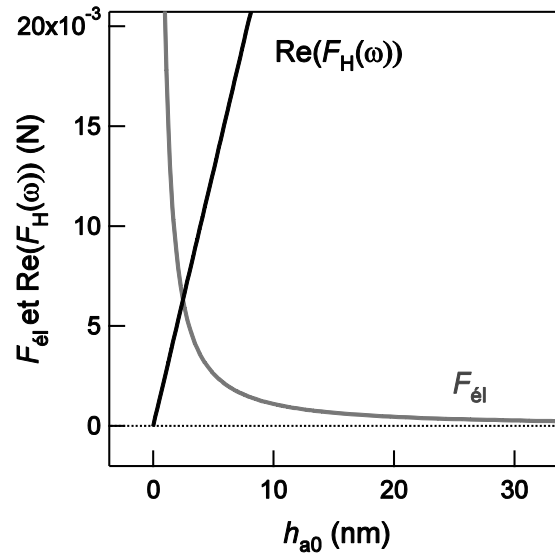


Figure 5.19 : Force élastique osmotique $F_{él}$ (courbe grise) et partie réelle de la force hydrodynamique $\text{Re}(F_H(\omega))$ (courbe noire), en fonction de la distance sphère/substrat, $h_{a0} = D + d_a$, dans le cas de la couche s02_1 de 187 kg/mol.

Ce graphe met en évidence l'évolution antagoniste des deux contributions à la réponse élastique dynamique avec la distance sphère/substrat. Jusqu'à de très petites distances de séparation ($h_{a0} \sim 2,5$ nm), c'est la réponse associée au cisaillement de la couche qui domine la réponse élastique globale de la couche. Passée cette distance critique, la réponse osmotique prend le dessus très rapidement.

Il faut cependant conserver à l'esprit qu'à fortes compressions, la concentration en monomères est sans doute telle que l'on doit sortir du domaine de validité des descriptions théoriques en lois d'échelle bon solvant.

Sur la Figure 5.20, nous avons tracé la réponse élastique dynamique obtenue pour la couche s02_1 (187 kg/mol) en fonction de la distance sphère/substrat $h_{a0} = D + 60$ nm, lorsque la sphère s'approche des chaînes à la fréquence d'excitation de 10 Hz. Cette expérience est comparée à la réponse théorique G'_{th} prédite par l'équation 5.12, tracée en trait continu. Les paramètres expérimentaux utilisés pour tracer G'_{th} sont : $a = 0,5$ nm pour la taille d'un monomère, $a_{eff} = 0,22$ nm pour la taille effective du monomère dans le solvant.

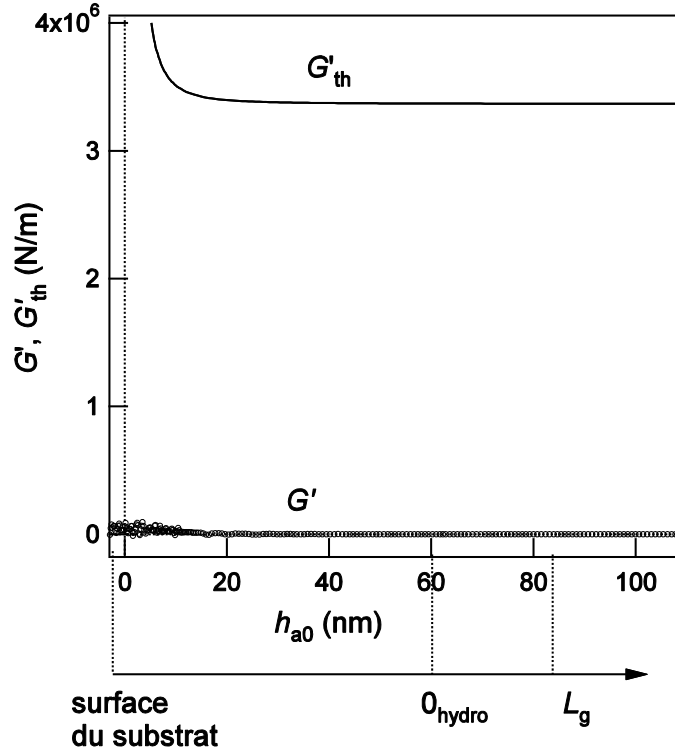


Figure 5.20 : Réponse élastique dynamique G' mesurée pour la couche s02_1 (187 kg/mol), à 10 Hz, en fonction de la distance sphère-substrat $h_{a0} = D + 60$ nm (symboles ouverts). En trait continu est tracée la réponse théorique G'_{th} donnée par l'équation 5.12.

Il apparaît clairement que la réponse théorique n'est pas du même ordre de grandeur que la réponse expérimentale mesurée. Elle est supérieure d'un facteur 3.10^6 à 50 nm de la surface du substrat. Nous n'avons pas à ce stade de réelle explication de ce net désaccord.

- **Analyse de la réponse dissipative des brosses**

Tout comme la réponse élastique, la réponse dissipative que nous mesurons s'exprime en fonction de celle définie par Fredrickson *et al.*, en reprenant l'équation 2.57 du chapitre 2 dans l'expression de $G''(h_{a0})$:

$$G''(h_{a0}) = \frac{\text{Im}(\tilde{f}_{dyn} e^{-i\omega t})}{h_{dyn}} \quad 5.13$$

Soit, en fonction de la modélisation de Fredrickson et Pincus:

$$G''_{th}(h_{a0}) = \frac{6\pi R^2 G''_H(\omega)}{h_{a0}} = \frac{4\pi R^2 \eta \omega}{3} \frac{h_{a0}}{\xi_H^2(h_{a0})} \quad 5.14$$

où ζ_H est déterminé par l'équation 5.8, avec $a = 0,5$ nm et $a_{\text{eff}} = 0,22$ nm et dépend des paramètres moléculaires de la brosse et de h_{a0} .

Sur la Figure 5.21, nous avons comparé la réponse dissipative théorique prévue par le modèle de Fredrickson *et al.* à celle mesurée dans le cas des deux couches s02_1 de 187 kg/mol (bleu) et s02_5 de 105 kg/mol (vert), à 10 Hz. Les courbes théoriques sont en traits continus, de la même couleur que les courbes expérimentales correspondantes. Les graphes sont tracés en fonction de D et la distance sphère/substrat vaut : $h_{a0} = D + 60$ nm pour la couche s02_1 et $h_{a0} = D + 36$ nm pour s02_5. L'origine de la distance absolue h_{a0} est donc située en $D = -60$ nm pour s02_1 et $D = -36$ nm pour s02_5.

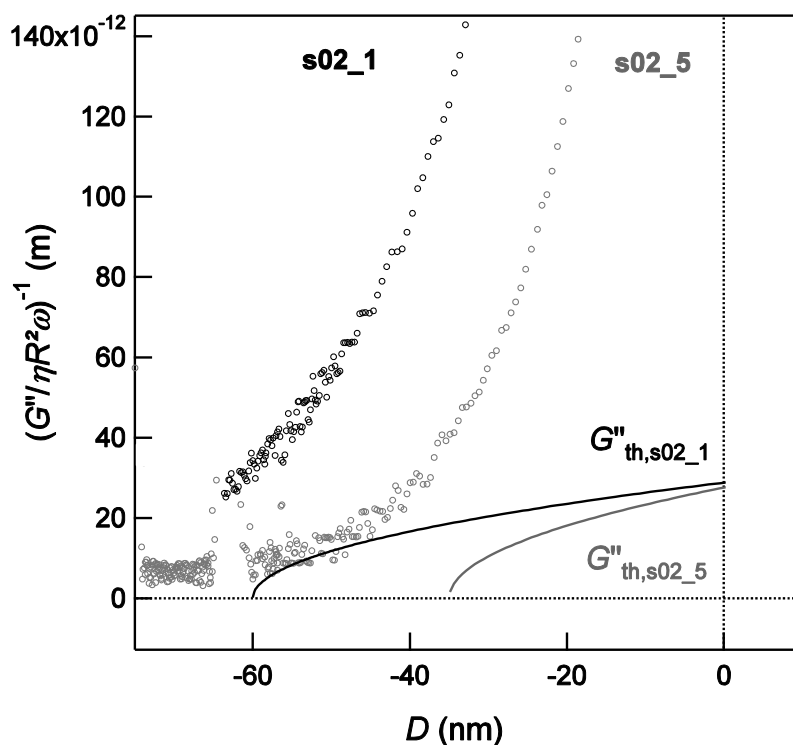


Figure 5.21 : Comparaison entre l'inverse de la réponse dissipative expérimentale G'' normalisée par $\eta R^2 \omega$ et la réponse dissipative théorique G''_{th} obtenue à partir du modèle de Fredrickson *et al.*¹⁴⁸ (traits pleins) pour deux couches de PDMS : s02_1 (187 kg/mol) (symboles ouverts noirs) et s02_5 (105 kg/mol) (symboles ouverts gris). Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le Tableau 5.1.

De nouveau, nous observons un franc désaccord entre les courbes expérimentales et théoriques sur la gamme des distances considérées avec une réponse dissipative expérimentale de 3 à 10 fois plus petite que la prédiction théorique et ce, quelque soit la couche étudiée. Dit autrement, le modèle prévoit donc que la compression des chaînes devrait induire une augmentation de la dissipation, 3 à 10 fois supérieure à ce que nous mesurons réellement. De façon étonnante, ce désaccord est en sens contraire de ce qu'ont observé Klein *et al.*¹³⁴ et Granick *et al.*¹⁴⁹ car, au moins à très courte distance, ils observaient une dissipation supérieure aux prédictions.

5.4. Troisième étape : Mesures dynamiques obtenues pour un substrat nu

Afin de mieux comprendre ces résultats surprenants et de vérifier la cohérence de nos analyses, nous avons alors décidé de revenir à un système a priori simple : le même fluide (huile silicone V20) sollicitant maintenant le substrat solide nu (pas de brosse de polymère). Pour cela, nous avons utilisé un plan de pyrex nu et une sphère de rayon $R = 3,5 \pm 0,1$ mm. Le plan peut être considéré comme un milieu élastique semi-infini très dur car, à une distance de séparation $D = 100$ nm, son épaisseur de 5 mm est très grande devant la taille de la sonde fluide $\sqrt{2RD} \sim 26$ μm .

La première observation intéressante est reportée sur la Figure 5.22, représentant l'inverse de la dissipation de l'écoulement G''^{-1} et l'inverse de la dissipation de Reynolds G''_{Reynolds} (en noir) en fonction de la distance D .

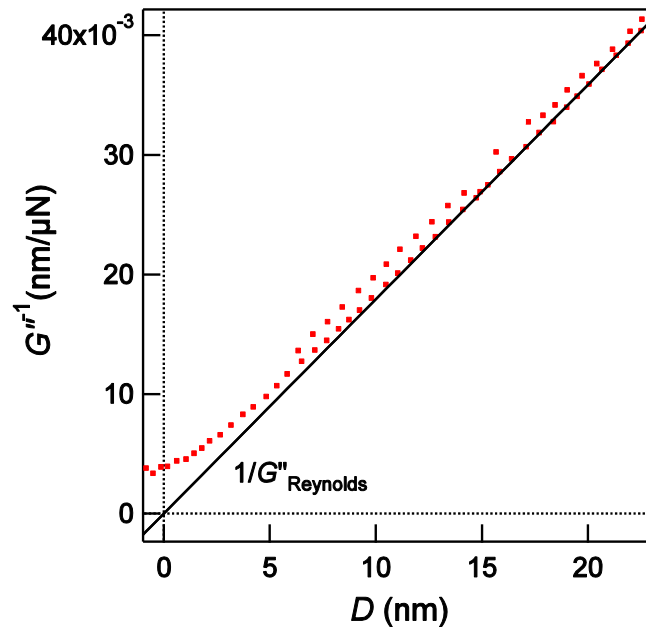


Figure 5.22 : Inverse de la dissipation G'' en fonction de la distance D pour le plan de pyrex nu. En trait continu noir est tracé l'invers de la réponse dissipative de Reynolds.

Cette courbe met en évidence une anomalie par rapport à ce que prédit l'hydrodynamique classique pour l'écoulement d'un liquide sur une surface dure. L'inverse de la dissipation semble saturer à une valeur constante non nulle avant le zéro hydrodynamique (qui est ici le zéro absolu des distances, cf. 3.3.6. chap. 3) au lieu de tendre à zéro, comme attendu pour un écoulement visqueux au-dessus d'une surface plane.

Les résultats obtenus à partir des signaux dynamiques sont également présentés sur la Figure 5.23 où les courbes de G' (en bleu) et G'' (en rouge) sont tracées en fonction de la distance D entre les surfaces, suivant une échelle linéaire (a) et une échelle logarithmique (b).

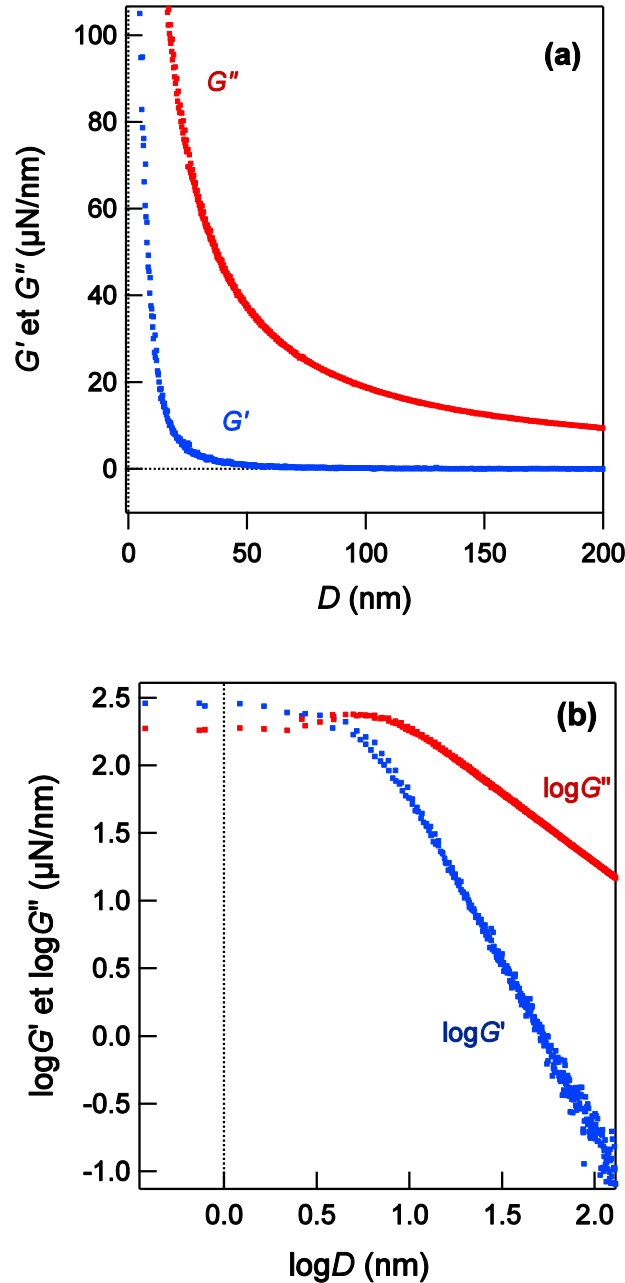


Figure 5.23 : Représentations en échelles linéaires (a) et logarithmiques (b) de G' et G'' en fonction de la distance sphère - substrat D entre les surfaces, pour une expérience à 68 Hz, sur un plan de pyrex de 5 mm d'épaisseur.

Le point remarquable de ces deux graphes est la mise en évidence d'une réponse élastique non nulle à moyennes distances $D \sim 50$ nm : le graphe (a) montre que G' devient non nulle lorsque la sphère est à environ 50 nm du zéro hydrodynamique. L'échelle logarithmique du graphe (b) permet d'observer plus finement une transition entre le régime visqueux à grandes distances ($D > 50$ nm), où la dissipation de l'écoulement est la principale contribution à la force ressentie par le pyrex, et un régime où domine une réponse élastique ($D < 50$ nm).

Ces résultats originaux montrent des déviations à ce qui est attendu classiquement, que nous discutons maintenant.

5.4.1 Interprétation de l'expérience sur substrat nu

L'allure des courbes de la Figure 5.23b rappelle fortement les courbes obtenues par S. Leroy sur des films élastiques. Il est donc tentant de chercher à les analyser en introduisant une élasticité du plan de pyrex. Nous avons confronté ces résultats au modèle proposé par Leroy *et al.*¹³³ pour un film épais élastique (cf. 2.3.4 chap. 2).

- **En dehors du contact : comparaison au modèle de Leroy *et al.*¹³³**

La Figure 5.24 représente à nouveau les réponses dynamiques élastiques et dissipatives mesurées, en échelle logarithmique (a) et linéaire (b), en fonction de la distance D . Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,5 \pm 0,1$ mm pour le rayon de courbure de la sphère et $f = 68$ Hz. Sur le graphe (a), nous avons également tracé la résolution de l'équation 2.25 chap. 2, dans le cas du film épais semi-infini (en trait continu noir).

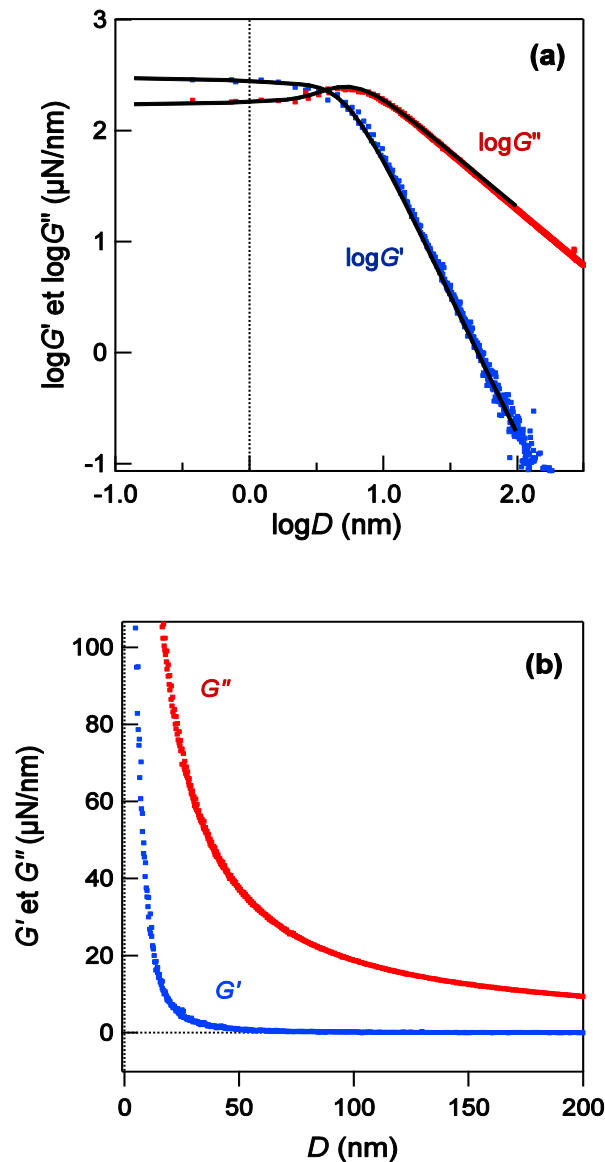


Figure 5.24 : Réponses dynamiques élastique et dissipative mesurées en fonction de la distance D , pour le substrat de pyrex nu, en échelles logarithmiques (a) et linéaires (b). Sur (a), les courbes noires correspondent à la résolution numérique de l'équation 2.25 chap. 2, dans le cas du film épais élastique.

Les courbes théoriques sont en excellent accord avec la réponse expérimentale du pyrex nu. Nous retrouvons une pente de -2,5 pour la partie élastique à grande distance et une pente de -1 pour la réponse visqueuse (par ajustement linéaire à grande distance), comme prédit par le modèle physique piston-ressort correspondant (cf. 2.3.4 chap. 2). Nous déterminons ainsi une distance critique $D_c = 15 \pm 1$ nm à 68 Hz. D'après l'expression théorique de D_c (équation 2.29 chap. 2), nous pouvons en déduire le module de Young du pyrex (avec $\nu_s = 0,2$) : $E_s \sim 49 \pm 3$ GPa qui est du même ordre de grandeur que sa valeur tabulée par le fabricant Schott de 64 GPa¹⁵⁰.

Le bon accord entre le modèle théorique et les données expérimentales de la réponse d'un plan nu de pyrex face à l'écoulement confiné d'un liquide révèle qu'il existe une certaine distance non nulle sphère-substrat à partir de laquelle il devient plus aisé de déformer la surface solide que de faire s'écouler le liquide au-dessus, même si la surface est celle d'un solide a priori très rigide. D'une certaine façon, à confinement suffisant, le fluide indente le solide.

- **Dans le contact : comparaison au modèle de Hertz**

Dans le régime des distances relatives $D < 0$, nous avons également cherché à caractériser cette élasticité du substrat en forçant le contact sphère/plan et en comparant les données au modèle classique d'un contact de Hertz entre une sphère et un plan (cf. partie II, chap. 1).

- À partir de force quasi-statique

D'après le modèle de Hertz¹⁵¹, la force d'interaction entre une sphère et un plan rigides peut s'exprimer en fonction de la profondeur de pénétration de la sphère selon la relation 1.5 chap. 1, II, rappelée ici :

$$F_{dc}^{2/3} = (4/3)^{2/3} D R^{1/3} E_{eff}^{2/3} \quad 5.15$$

où E_{eff} est le module effectif du système sphère/pyrex. Dans notre expérience, la profondeur de pénétration correspond à la distance absolue sphère/pyrex D , à partir du contact, quand $D \leq 0$, car le zéro hydrodynamique est confondu avec le zéro du contact mécanique dans ce cas. La sphère et le plan étant tous les deux composés du même matériau (pyrex), nous avons considéré qu'ils se déformaient tous les deux sous l'effet de la force d'interaction. Le module de Young du matériau E_s , vaut alors deux fois la valeur du module effectif E_{eff} déterminé à partir de la relation 1.4 chap. 1, II, tel que : $E_s^* = 2E_{eff}$ et E_s^* est le module de Young du matériau normalisé par son coefficient de Poisson ν_s tel que : $E_s^* = E_s / (1 - \nu_s^2)$. Ainsi, nous avons comparé la force statique F_{dc} mesurée lors de l'indentation de la sphère sur le pyrex, à la prédiction théorique de la relation 1.5 chap. 1, II.

La Figure 5.25 représente $F_{dc}^{2/3}$ mesurée lors de l'indentation d'une sphère de pyrex sur le substrat de pyrex, en fonction de la distance sphère - substrat D dans le contact. En rouge, est tracée la courbe théorique obtenue par l'équation de Hertz rappelée ci-dessus et ajustée en laissant flotter le module de Young du pyrex E_s (via le module effectif E_{eff}) afin de comparer sa valeur à la valeur tabulée et à celle extraite des mesures dynamiques avant contact.

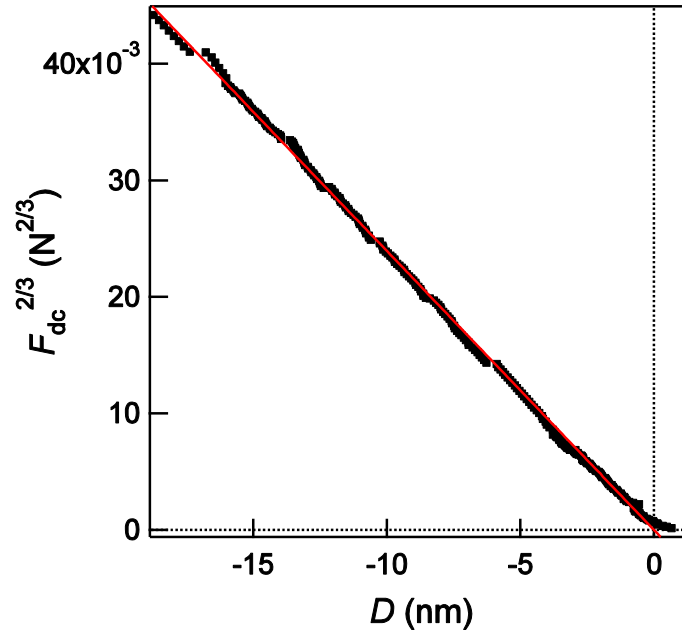


Figure 5.25 : $F_{dc}^{2/3}$ en fonction de la distance sphère-substrat D , pour l'approche n°4 d'une sphère en pyrex sur le substrat de pyrex. En rouge, la courbe théorique de l'équation de Hertz (équation 5.15) est ajustée numériquement en laissant flotter le module effectif E_{eff} . L'ajustement donne un module de Young du pyrex $E_s = 90,1 \pm 0,07$ GPa avec la précision numérique et pour un coefficient de Poisson du pyrex $\nu_s = 0,2$.

D'après la Figure 5.25, la courbe théorique de Hertz s'ajuste parfaitement à la force statique mesurée pour le substrat épais de pyrex, pour une valeur du module de Young du pyrex de $E_s = 90,1 \pm 0,07$ GPa, avec la précision de l'ajustement numérique et un coefficient de Poisson $\nu_s = 0,2$. Cette valeur de E_s est plus grande que la valeur tabulée de 64 GPa. Nous avons donc comparé cette valeur expérimentale à celle obtenue à partir de la réponse élastique dynamique G' dans le contact.

- **À partir de la réponse élastique dynamique : modèle de Hertz**

Une autre manière de tester la validité du modèle de Hertz sur nos données est de comparer la réponse élastique dynamique mesurée (toujours en forçant le contact ($D < 0$) pour le pyrex nu, qui est supposée correspondre à la dérivée de la force statique et qui peut donc être comparée à la dérivée de la force de Hertz (cf. équation 1.6, chap. 1, II) : $G'^2 = 4DRE_{eff}^2$. La Figure 5.26 représente G'^2 mesurée lors de l'indentation de la sphère sur le pyrex, en fonction de la distance sphère-pyrex D dans le contact. En rouge, la courbe théorique obtenue par la dérivée de la force de Hertz, est ajustée en laissant flotter le module de Young du pyrex tel que : $E_s^* = 2E_{eff}$, afin de comparer sa valeur à celle déterminée par l'ajustement de la force d'interaction et à la valeur tabulée. Le graphe (b) est un agrandissement du graphe (a) aux petites distances.

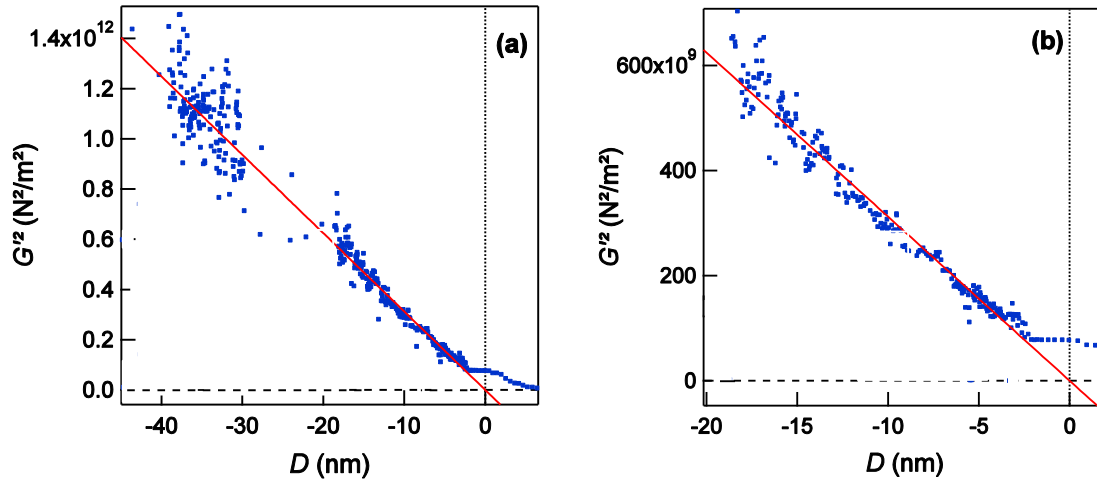


Figure 5.26 : Carré de la réponse élastique dynamique G' du substrat de pyrex nu en fonction de la distance sphère-substrat D . En rouge, la courbe théorique de la dérivée de la force de Hertz (cf. équation 1.6, chap. 1, II) est ajustée numériquement en laissant flotter le module de Young du substrat E_s . L'ajustement donne un module de Young du pyrex $E_s = 90,7 \pm 0,3$ GPa avec la précision numérique et pour un coefficient de Poisson du pyrex $\nu_s = 0,2$. Le graphe (b) est un agrandissement de (a) aux petites distances.

D'après la Figure 5.26, la courbe théorique de Hertz s'ajuste correctement à la réponse élastique dynamique mesurée pour le substrat de pyrex, pour une valeur ajustée du module élastique du pyrex $E_s = 90,7 \pm 0,3$ GPa, avec la précision de l'ajustement et un coefficient de Poisson $\nu_s = 0,2$. La valeur de E_s ainsi déterminée est en très bon accord avec celle trouvée à partir de la force statique à 0,6 GPa près.

Conclusion sur les mesures obtenues pour le substrat nu de pyrex

Hors du contact sphère – plan, le modèle de Leroy *et al.* rend compte quantitativement des expériences sur le plan de pyrex et permet de mesurer un module de Young du pyrex $E_s = 49 \pm 3$ GPa en accord avec la valeur donnée par le fabricant de 64 GPa. De manière un peu étonnante, les deux déterminations du module du pyrex obtenues dans le contact, en ajustant la force d'interaction et la réponse élastique avec le modèle de Hertz, bien qu'elles soient cohérentes entre elles, donnent un module de Young du pyrex $E_s = 90 \pm 0,6$ GPa. Cette valeur est nettement supérieure à la valeur tabulée (64 GPa) ainsi qu'à celle déterminée en appliquant le modèle de Leroy *et al.*. Nous pensons que cette différence est due à la détermination de la raideur machine : comme nous l'avons vu au chapitre 3 (3.4.2), la valeur de la raideur machine influe sur la valeur de la réponse élastique et sur la définition des distances. Une erreur sur K_{mach} peut donc engendrer une erreur sur D et sur G' , ce qui modifierait la pente de G' et la distance sur G' et F_{dc} , surtout lorsque les forces mises en jeu sont grandes, ce qui est le cas quand l'on force le contact.

Nous avons donc tendance à croire la valeur donnée par la détermination hors du contact avec le modèle de Leroy *et al.*, où la machine est peu sollicitée, plutôt que la valeur obtenue dans le contact, avec le modèle de Hertz à fortes valeurs de la force.

Si l'on croit la comparaison de nos données au modèle de Leroy *et al.*, le substrat dur possède une réponse élastique non nulle à partir d'une distance critique sphère – substrat $D_c \sim 15$ nm et qui devient plus importante que la réponse dissipative liée à l'écoulement : il est alors plus aisé de déformer le plan nu de pyrex que de faire s'écouler le liquide. Nous avons évalué la déformation correspondante du pyrex en utilisant la modélisation de Leroy *et al.*, en prenant l'expression de l'indentation $u(t)$ d'un film épais élastique par un poinçon cylindrique de rayon $\sqrt{2RD}$ (cf. équation 2.29, chap. 2) : $u(t) = 6\eta\omega R^2 h_{\text{dyn}} / (E_{\text{eff}} D \sqrt{2RD})$. En prenant les paramètres expérimentaux de l'expérience sur pyrex nu à 68 Hz ($R = 3,5 \pm 0,1$ mm, $E_s^* \sim 60$ GPa), nous obtenons l'évolution de l'indentation $u(t)$ en fonction de la distance de séparation D telle que représentée sur la Figure 5.27:

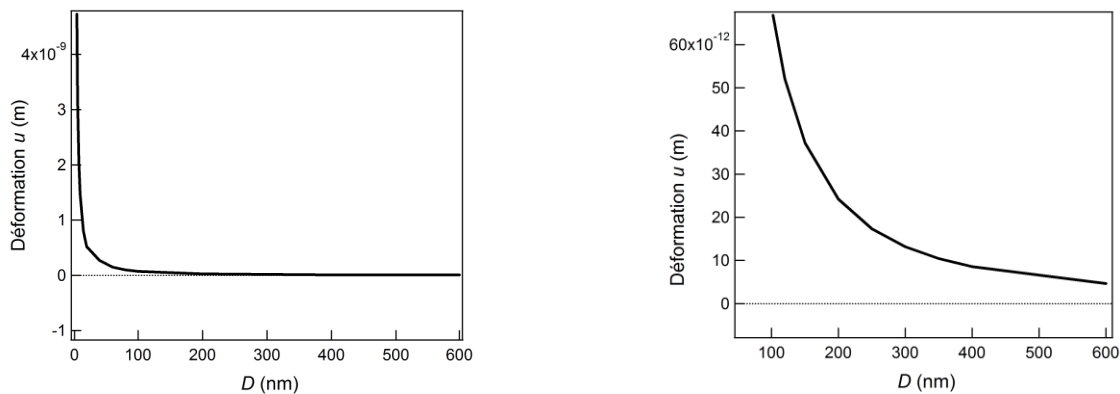


Figure 5.27 : Evolution de la déformation du substrat de pyrex nu, $u(t)$, en fonction de la distance de séparation D . La figure de droite est un agrandissement de celle de gauche pour les distances D comprises entre 50 et 600 nm.

D'après la Figure 5.27, trois zones de déformation sont distinguables selon D :

- À grandes distances de séparation, $D > 400$ nm, la déformation $u(t)$ du plan rigide est de l'ordre du picomètre.
- À moyennes distances, $20 \text{ nm} < D < 400$ nm, cette déformation augmente d'un facteur 7 : à 100 nm du contact sphère-plan, $u \sim 70$ pm, (cf. graphe de droite). Aux courtes distances, $D < 20$ nm, u augmente rapidement et est de l'ordre de 50 nm à $D \sim 1$ nm (cf. graphe de gauche).
- À très petites distances, la déformation du substrat plan devient donc du même ordre de grandeur que la distance nominale sphère-plan, (ou que la taille des brosses gonflées de polymères que nous avons étudiées) et affecte de façon importante l'allure des réponses mécaniques.

Ces résultats nous montrent d'une part, que la sonde fluide est capable de jouer le rôle d'indenteur pour un matériau solide rigide et d'autre part, que la déformation ainsi engendrée est non négligeable, à petites distances sphère/plan et en tous les cas, dans la gamme d'épaisseurs des couches de polymères que nous avons étudiées. **Il est donc indispensable de prendre en compte ces déformations du substrat pour analyser les réponses dynamiques des brosses de polymères.**

5.5. Quatrième étape : Influence de la déformation du substrat sur les mesures dynamiques obtenues pour les brosses : comparaison au modèle de Leroy *et al.*

Ayant mis en évidence la déformation du substrat rigide sous l'effet de la sonde fluide, nous avons cherché à estimer son influence sur les mesures élastiques dynamiques obtenues pour les brosses de polymères car il n'y a pas de raison que cette déformation ne se produise pas en présence d'une brosse. L'analyse de Fredrickson et Pincus étant complexe, nous avons dans un premier temps, examiné des cas limites plus simples. Pour cela, nous avons d'abord tenu compte de la déformabilité du substrat dans le modèle de Leroy *et al.*¹³³ pour un film mince incompressible et élastique. Ce n'est pas le cas des brosses gonflées pour deux raisons : (i) l'élasticité du film élastomère est indépendante de la distance sphère – plan et (ii), le solvant ne pénètre pas l'élastomère. Cependant, ce modèle couple deux réponses élastiques, l'une dure (le substrat) et l'autre plus molle (l'élastomère). Les analyses numériques présentées ont été effectuées par E. Charlaix et R. Villey.

5.5.1 Substrat déformable versus substrat infiniment rigide

Comparons d'abord la réponse élastique dynamique prévue par le modèle de Leroy *et al.*, pour un substrat nu indéformable (infiniment rigide) et un substrat nu déformable, en fonction de la distance de séparation D (Figure 5.28). Le substrat nu déformable est assimilé à un film épais élastique (cf. ci-dessus). Nous avons considéré que le substrat déformable avait les paramètres élastiques du silicium (substrat des brosses), avec $E_{\text{silicium}} = 107$ GPa.

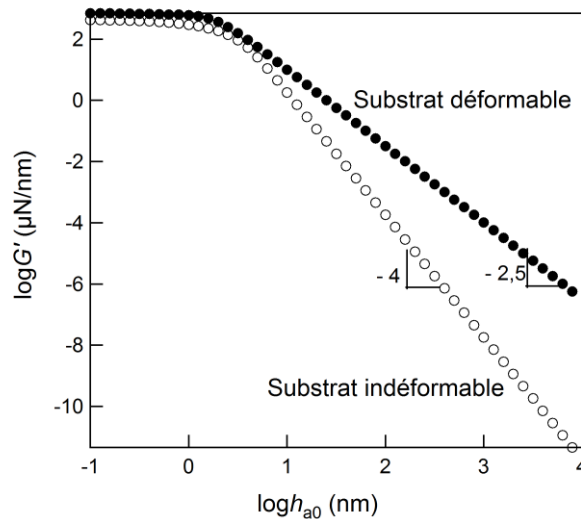


Figure 5.28 : Modélisation d'après le modèle de Leroy *et al.*¹³³ de la réponse élastique dynamique d'un substrat plan déformable (symboles pleins) ($E_{\text{silicium}} = 107$ GPa) et indéformable (symboles vides) en fonction de la distance D . Les paramètres expérimentaux sont : $R = 3,275$ mm et la fréquence de travail $f = 68$ Hz et la viscosité du fluide celle de l'huile V20.

Sur la Figure 5.28 en échelles logarithmiques, la réponse élastique G' prédite pour le substrat infiniment rigide donne une pente de -4 à grandes distances de séparation, ($D > 10$ nm). Pour la

réponse élastique du un substrat déformable de silicium, on obtient une pente plus petite de $-2,5$, à grandes distances de séparation, (film épais élastique, cf. chapitre 2).

Supposons maintenant qu'un film élastique incompressible et impénétrable soit ancré sur ce substrat de silicium. La question qui se pose est de savoir comment la réponse élastique du système film/substrat dépend de la déformabilité du substrat. Nous avons donc tracé sur la Figure 5.29, l'évolution de la réponse élastique dynamique prédite par le modèle de Leroy *et al.* pour un film élastique incompressible fixé sur le substrat de silicium déformable. Nous avons fait varier l'épaisseur L_f du film de 20 à 320 nm. Sont également représentées les courbes obtenues en supposant le substrat déformable (symboles pleins) ou le substrat indéformable (symboles vides) tous deux nus. Les paramètres du système sont les mêmes que ceux pris dans le cas précédent cf. Figure 5.28 et le module élastique du film élastomère a été choisi à 500 kPa de façon à avoir un ordre de grandeur proche de la compressibilité osmotique de nos brosses de polymères.

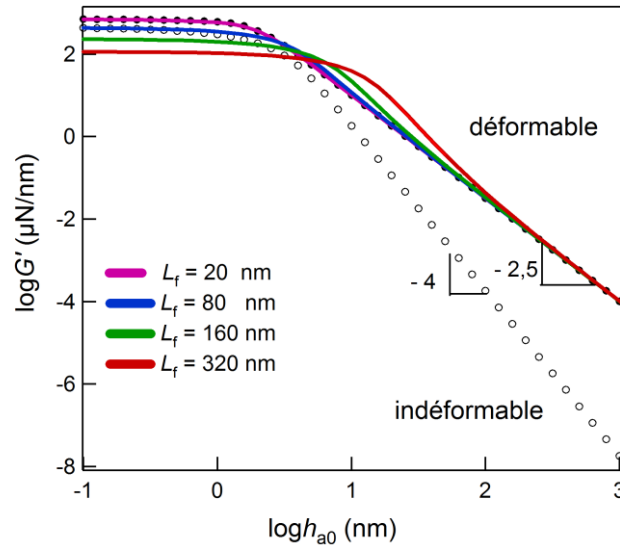


Figure 5.29 : Simulations de la réponse élastique dynamique obtenue pour un film mince élastique incompressible de module 500 kPa ancré sur un substrat de silicium. L'épaisseur L_f du film a été variée de 20 à 320 nm.

D'après les simulations de la Figure 5.29, pour un film de 20 nm d'épaisseur, la réponse élastique prédite (en rose) est celle du substrat déformable. Pour toutes les autres épaisseurs, la réponse élastique du système présente trois régimes :

- Un régime à grandes distances du contact : où la réponse élastique du film rejoint celle du substrat déformable à partir d'une distance critique D_{c2} , qui dépend de l'épaisseur du film : plus le film est épais ($L = 320$ nm) plus cette distance critique est grande ($D_{c2} \sim 250$ nm) : pour un film de 80 nm, $D_{c2} < 10$ nm tandis que pour un film de 320 nm, $D_{c2} \sim 250$ nm. Dans ce régime, la taille de la sonde fluide est tellement grande que la déformation du film sur ses bords est très faible par rapport à la déformation volumique du substrat.
- Un régime à courtes distances du contact ($D < D_c$) : où la sonde fluide ne devrait solliciter que le film élastique. Typiquement, à $D = 5$ nm, pour un rayon de sphère de 3,5 μm , cette taille vaut : $\sqrt{2RD} \sim 600$ nm, soit presque 8 fois plus grande que l'épaisseur d'un film de 80 nm.

- Un régime intermédiaire ($D_{c2} > D > D_c$) : si l'épaisseur du film est suffisante ($L < 20$ nm ici). Ce régime marque une transition entre les deux régimes extrêmes et il est caractérisé par le changement de pente de la courbe par rapport à celle du substrat déformable. On peut noter que la pente de G' et la distance critique D_{c2} semblent augmenter avec l'épaisseur du film.

Plus le film est épais, plus la déformation du substrat sous-jacent apparaît écrantée rapidement par celle du film : la réponse élastique passe alors dans le régime intermédiaire où la pente de la courbe devient celle du substrat indéformable qui n'a pas d'influence sur la réponse du film, avant d'arriver dans le régime des courtes distances.

Nous avons confirmé ces prédictions en reprenant les résultats de S. Leroy sur un film mince de PDMS de $4,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous avons vu au chapitre 2 que les prédictions théoriques du film mince élastique s'ajustaient parfaitement aux données expérimentales de Leroy pour ce film élastique, avec une distance critique $D_c = 109 \pm 1$ nm. La pente de la courbe de G' obtenue entre 10 et $1 \mu\text{m}$ de distance était égale à -4 , comme pour le substrat infiniment rigide indéformable. En prolongeant cette simulation jusqu'à des distances D de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, beaucoup plus grandes que la gamme d'étude de S. Leroy, nous avons obtenu les courbes suivantes :

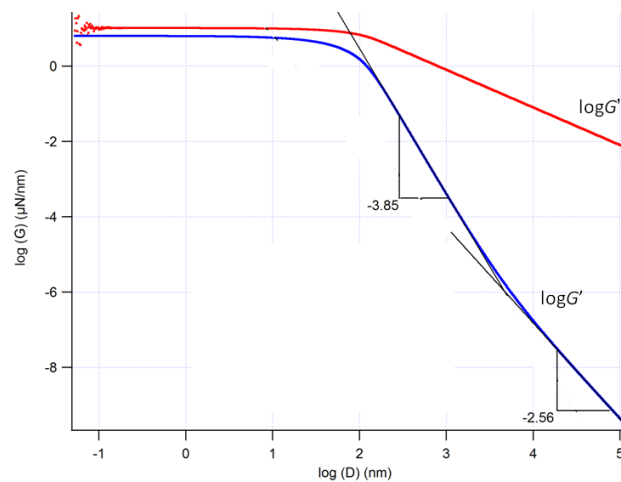


Figure 5.30 : . Simulations de la réponse mécanique complexe obtenue par Leroy¹⁵² par la résolution numérique de l'équation 2.23 (chap. 2), dans le cas du film mince incompressible pour un film de $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$, avec un module de film : $E_f = 1,3$ MPa et un module de substrat $E_s = 65$ GPa. Les paramètres expérimentaux sont $R = 2,9 \pm 0,1$ mm, $\eta = 42 \pm 2$ mPa.s, $f = 19$ Hz.

La réponse élastique du film mince élastique incompressible ainsi modélisée présente bien deux pentes : la pente $-3,85$ qui s'étend de $D_c \sim 109$ nm à $D \sim 1 \mu\text{m}$ et qui correspond à la pente déterminée par S. Leroy (~ -4). Une seconde pente de $-2,56$ apparaît pour $D > 1 \mu\text{m}$ et qui est la même que celle du substrat déformable nu.

5.5.2 Comparaison entre les mesures dynamiques pour les brosses et le modèle de Leroy *et al.*

Nous avons comparé sur la Figure 5.31, la modélisation de Leroy *et al.* pour un film mince élastique incompressible impénétrable dont le substrat sous-jacent peut se déformer, aux mesures dynamiques obtenus pour la couche de PDMS s01_2 (187 kg/mol), de paramètres comparables aux

prédictions sur les films élastiques de la Figure 5.29 : épaisseur gonflée $L_g \sim 80$ nm, module de Young $E_f \sim 500$ kPa et $E_{\text{silicium}} \sim 107$ GPa.

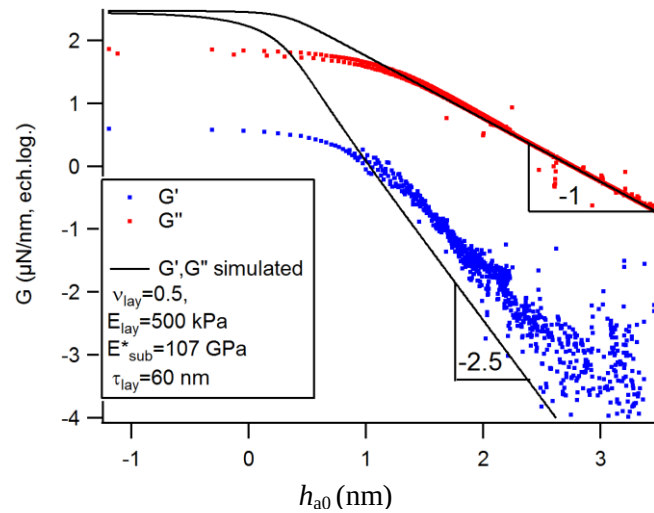


Figure 5.31 : Comparaison des mesures dynamiques G' et G'' obtenues pour la couche s01_2 (187 kg/mol) à la simulation réalisée par R. Villey avec le modèle de Leroy *et al.*, en considérant cette couche comme un film mince élastique incompressible. Les paramètres expérimentaux sont donnés dans le Tableau 5.1.

D'après la Figure 5.31, la courbe expérimentale de la réponse élastique G' obtenue pour la couche s01_2 (en bleu) ne se superpose pas à la prédiction de Leroy *et al.* (en noir) : la distance critique à courtes distances D_c n'est pas la même pour les mesures expérimentales ($D_c \sim 10$ nm) et pour la prédiction sur le film mince élastique ($D_c \sim 2$ nm). Cependant, à grande distances ($D \sim 1$ μ m), la pente de G' retrouve la valeur de celle du substrat déformable (-2,5), ce qui montre que la déformation du substrat n'est pas négligeable par rapport à la réponse de la couche, dans cette gamme de distances. **Evidemment, une brosse gonflée ne se comporte pas comme un film élastomère impénétrable au solvant, mais nos données indiquent la nécessité de prendre en compte les effets de déformation du substrat sous-jacent.**

D'autre part, en rouge est représentée la réponse dissipative G'' de la couche. La prédiction de Leroy pour la réponse dissipative du film mince (en noir) se superpose à celle de la couche à grandes distances du contact, ce qui est cohérent avec le fait déjà mentionné que la réponse dynamique dissipative de la couche dans cette gamme de distances est purement visqueuse.

Le modèle de Leroy *et al.* ne s'applique pas aux brosses étudiées

D'après cette comparaison, la réponse dynamique des couches de polymères ne peut pas être modélisée comme une simple couche élastique. La Figure 5.31 rend très bien compte de cela, à travers les différences de la réponse élastique dynamique des deux systèmes.

Cependant, l'analyse du système plus simple du film élastique déposé sur un substrat dur et néanmoins déformable nous a permis de mieux cerner comment examiner ces effets de déformation de substrat

sous-jacent. Nous n'avons pas eu le temps durant cette thèse de chercher à les inclure dans une description réaliste de la réponse des brosses de polymères (développent d'une approche type Fredrickson *et al.* incluant la déformation du substrat). Toutefois, il est vraisemblable que ces effets de déformation de substrat se manifestent dans d'autres séries d'expériences de nano-rhéologie et nous nous sommes interrogés sur le rôle éventuel de ces effets sur l'observation de réponses élastiques non expliquées à moyenne distance. Ci-dessous, nous ré-examinons à cette lumière, l'une de ces séries d'expériences.

5.6. Prise en compte du substrat dans les expériences de Derail *et al.*¹³⁵

5.6.1 Expression de la réponse complexe du système étudié par Derail *et al.*

Nous avons regardé comment des déformations du substrat plan, telles qu'estimées avec le modèle de Leroy *et al.* au paragraphe précédent, pouvaient être prises en compte dans les résultats de Derail *et al.*¹³⁵ (cf. chap. 2) obtenus sur un fondu de polybutadiène ($M_w = 10$ kg/mol) de viscosité $\eta_0 = 9,8$ Pa.s en volume et de complaisance $J_e^0 = 10^{-6}$ Pa⁻¹. Les auteurs ont déterminé la variation du module complexe de cisaillement $G^*(\omega, D)$ du fondu de polymères en fonction de la fréquence, de deux manières : avec un rhéomètre classique pour obtenir une mesure en volume et avec l'appareil à forces de surface dynamiques de l'Ecole Centrale de Lyon, pour étudier l'influence du confinement du fluide sur ses propriétés viscoélastiques. Le fondu était confiné entre un plan et une sphère en pyrex. Comme nous l'avons décrit au chapitre 2, ils ont mesuré une réponse dynamique du système variant avec la distance de séparation D entre le plan et la sphère. Nous avons choisi d'analyser leurs résultats car le SFA qu'ils utilisent possède une raideur suffisamment forte pour qu'elle n'intervienne que peu dans les mesures.

Derail *et al.* ont mesuré les forces dynamiques $\tilde{F}(\omega, D)$, résultant de l'oscillation de la sphère à la pulsation ω et d'amplitude $h_{\text{dyn}} \ll D$. Ces forces dynamiques s'écrivent par extension de l'expression de la force de Reynolds (cf. équation 2.10 chap. 2) comme :

$$\tilde{F}(\omega, D) = \frac{6\pi R^2}{D} \tilde{G}_H(\omega, D) h_{\text{dyn}} \quad 5.16$$

Où $\tilde{G}_H(\omega, D)$ s'exprime en fonction des paramètres viscoélastiques de volume du fluide (le fondu dans le cas présent) obtenus avec un rhéomètre, selon l'équation classique :

$$G_\infty^*(\omega, D) = \omega^2 \eta_0^2 J_e^0 + i \eta_0 \omega \quad 5.17$$

$G_\infty^*(\omega, D)$ est le module complexe de cisaillement du fluide mesuré en volume (dans un rhéomètre).

Comme nous l'avons présenté au chapitre 2, la réponse dynamique en force d'amplitude complexe $\tilde{f}_{\text{dyn}}$, d'un liquide de viscosité η , confiné entre une sphère et un plan élastiques de même

module de Young E et de coefficient de Poisson ν , s'écrit selon le modèle de Leroy *et al.* pour un film épais élastique (cf. équations 2.9 et 2.28, chap. 2) par:

$$\tilde{f}_{\text{dyn}} = \frac{6\pi\eta R^2 \omega}{D_c} g_k(D/D_c) h_{\text{dyn}} \quad \text{avec} \quad D_c = 8R \left(\frac{\eta \omega}{E_{\text{eff}}} \right)^{2/3} \quad 5.18$$

Où $E_{\text{eff}} = E/(2(1-\nu^2))$ est le module de Young effectif du système sphère – plan et $g_k(x)$, ($x = D/D_c$), une fonction complexe calculée numériquement par Leroy *et al.*¹³³ (cf. annexe chap. 2). Les limites asymptotiques de cette fonction ont été calculées¹³³ et valent :

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} g_k(x) &= \frac{h_{\text{dyn}}}{x^{5/2}} + \frac{i}{x} \\ \lim_{x \rightarrow 0} g_k(x) &= 2.015 + 1.163i \end{aligned} \quad 5.19$$

En identifiant par analogie l'équation 5.16 avec l'équation 5.18 en terme de réponse complexe du système : $\tilde{G}_H(D) = \tilde{F}(\omega, D)/h_{\text{dyn}} = \tilde{f}_{\text{dyn}}/h_{\text{dyn}}$, on montre que la réponse complexe d'un liquide purement visqueux de viscosité η , confiné entre deux surfaces élastiques, se ramène à celle d'un fluide viscoélastique avec un module complexe de cisaillement $\tilde{G}_H(\omega, D)$ qui s'écrit alors:

$$\tilde{G}_H(\omega, D) = \eta \omega \left(\frac{D}{D_c} \right) g_k(D/D_c) \quad 5.20$$

Cette équivalence entre les deux réponses fait apparaître la déformation du substrat sous-jacent à travers le terme D_c contenant le module de Young du système sphère – substrat (cf. équation 5.18).

Dans le régime des grandes distances $D \gg D_c$ (équation 5.19), le module viscoélastique apparent $\tilde{G}_H(\omega, D)$ s'écrit alors:

$$\tilde{G}_H(\omega, D) = h_{\text{dyn}} \eta \omega \left(\frac{D_c}{D} \right)^{\frac{3}{2}} + i \eta \omega \quad 5.21$$

Dans l'étude de Derail *et al.*, le fluide est très visqueux et faiblement élastique d'après la valeur de sa complaisance. On peut donc supposer que sa réponse dynamique complexe suit le modèle de Leroy *et al.* que nous venons de rappeler (équation 5.18), en considérant la partie élastique comme une correction du terme visqueux au premier ordre. Sous ces hypothèses, le module complexe de cisaillement en volume $G_{\infty}^*(\omega, D)$ se réduit à sa partie visqueuse, le module de perte :

$$G_{\infty}^*(\omega, D) \sim i \eta \omega \quad 5.22$$

Et la distance critique D_c s'écrit à partir de l'équation 5.18:

$$D_c = 8R \left(\frac{\eta_0 \omega}{E_{\text{eff}}} \right)^{2/3} \quad 5.23$$

Par identification, en remplaçant l'expression modifiée de $G_{\infty}^*(\omega, D)$ (équation 5.22) pour le fluide principalement visqueux, dans l'expression 5.20, le module complexe de cisaillement du fondu de polymères confiné devient :

De cette équation, nous avons déduit les expressions du module de stockage $G_H' = \text{Re}(G)$ et du module de perte : $G_H'' = \text{Im}(G)$ dont nous avons comparé les allures à celles obtenues expérimentalement par Derail *et al.*

5.6.2 Comparaison simulations/expériences de Derail *et al.*

Nous avons tracé sur la Figure 5.32, la réponse élastique apparente $G_H'(\omega, D)$ à partir de l'équation 5.24 pour le fondu de polymères confiné étudié par Derail *et al.*, en fonction de la fréquence d'oscillations et pour 4 distances de séparations D (6,7 nm, 89 nm, 371 nm, 448 nm). Les paramètres expérimentaux utilisés ne sont pas tous connus de façon précise. Nous avons pris: $R = 1$ mm, $\eta_0 = 9,8$ Pa.s, $E \sim 50$ GPa. En traits pointillés est représentée la mesure obtenue en volume.

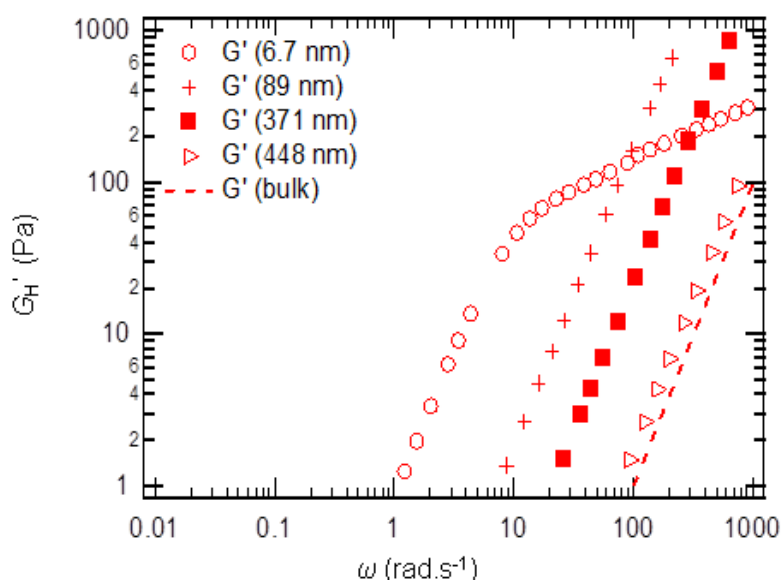


Figure 5.32 : En échelles logarithmiques, réponse élastique dynamique $G_H'(\omega, D)$ d'un fondu de polymère confiné entre une sphère et un plan élastiques de pyrex, estimée en tenant compte des déformations du substrat, avec les paramètres expérimentaux utilisés par Derail *et al.* ¹³⁵. La ligne pointillée représente la mesure en volume (bulk).

D'après la Figure 5.32, les simulations montrent l'effet très important du confinement sur la réponse élastique apparente du fluide : le module de stockage $G_H'(\omega, D)$ prédit à partir de l'équation 5.24, se décale vers les basses fréquences plus la distance de séparation diminue, comme l'avaient observé Derail *et al.* expérimentalement (cf. chapitre 2). Nous avons alors superposé les données expérimentales de Derail *et al.* et les simulations obtenues pour $G_H'(\omega, D)$ sur un même graphe (Figure 5.33).

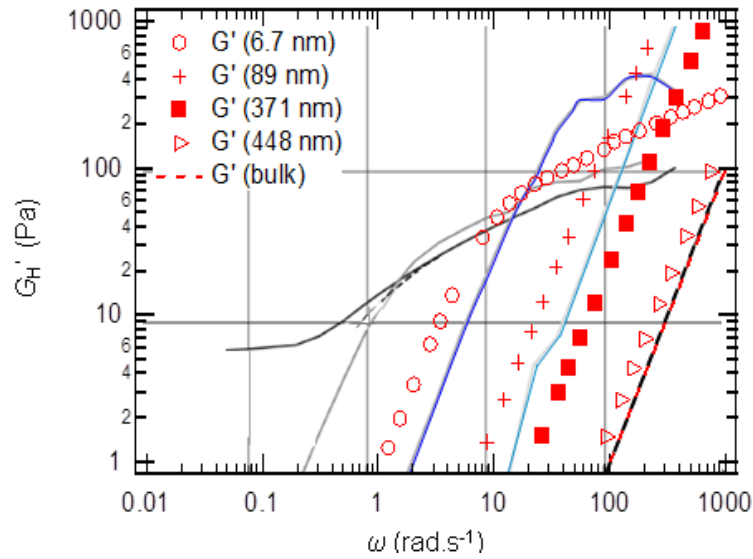


Figure 5.33 : Superposition des courbes expérimentales de $G'_H(\omega, D)$ obtenues par Derail *et al.*¹³⁵ (lignes continues) et des simulations obtenues à partir de l'équation 5.24 (en échelle logarithmique). Les différentes courbes expérimentales sont obtenues pour les distances de séparation suivantes : 448 nm (bleu ciel), 371 nm (bleu foncé), 89 nm (gris), 6,7 nm (noir). La courbe en traits pointillés est celle obtenue par mesure en volume.

L'ordre de grandeur des réponses élastiques et les allures des courbes calculées sont très proches des données expérimentales. Il reste des écarts, en particulier à fort confinement : en effet, les courbes théoriques sont bien décalées vers les basses fréquences plus la distance de séparation diminue, mais ce décalage est 10 fois plus petit en fréquence que celui mesuré expérimentalement. La courbe expérimentale obtenue à $D = 371$ nm, est décalée autour de 2 rad.s^{-1} tandis que la courbe simulée correspondante est décalée autour de 12 rad.s^{-1} . Ces écarts appellent une analyse plus affinée.

Nous avons également tracé les simulations obtenues pour le module de perte $G''_H(\omega, D)$ dans les mêmes conditions, sur la Figure 5.34.

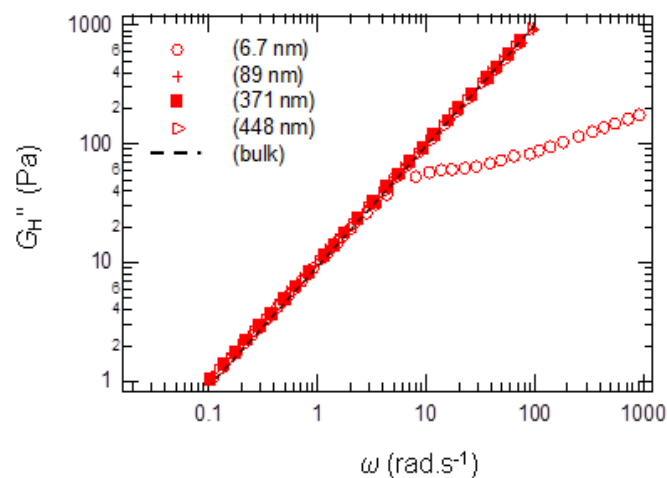


Figure 5.34 : Simulations du module de perte $G''_H(\omega, D)$ obtenues à partir de l'équation 5.24 pour le fondu de polymères étudié par Derail *et al.*, avec les mêmes paramètres expérimentaux que les leurs, (en échelle logarithmique). La courbe pointillée est la mesure en volume (bulk).

Les courbes théoriques obtenues aux différentes distances de séparation se superposent toutes quelque soit la fréquence d'excitation, sauf pour les très courtes distances de confinement $D = 6,7$ nm. Dans ce dernier cas, l'hypothèse du régime visqueux n'est plus réellement valable, car si des couches adsorbées se sont formées sur des surfaces, elles deviennent alors prépondérantes. Nous avons comparé ces simulations aux mesures expérimentales correspondantes réalisées par Derail *et al.*. La Figure 5.35 représente la superposition des données expérimentales de $G_H''(\omega, D)$ avec les simulations obtenues à partir de l'équation 5.24.

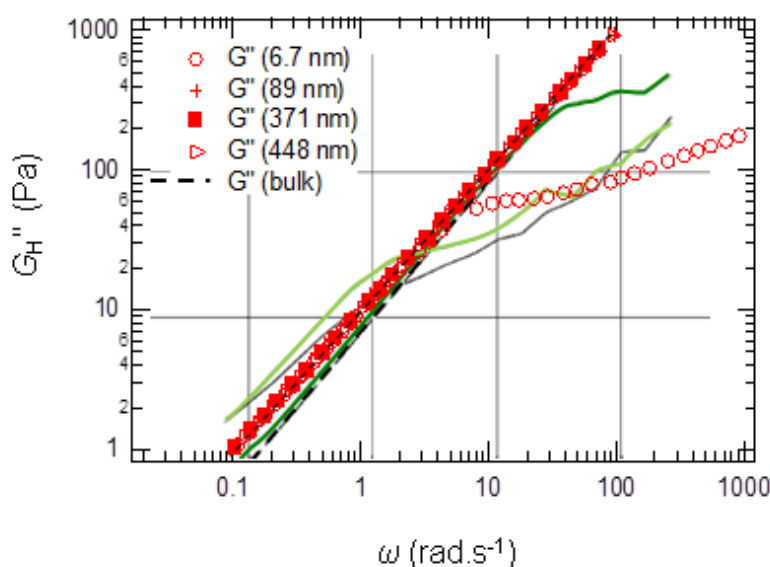


Figure 5.35 : Superposition des courbes expérimentales de $G_H''(\omega, D)$ obtenues par Derail *et al.*¹³⁵ et des simulations obtenues à partir de l'équation 5.24, (en échelle logarithmique). Les différentes courbes expérimentales sont obtenues pour les distances de séparation suivantes : 448 nm (vert foncé), 371 nm (vert clair), 89 nm (gris), 6,7 nm (noir). La courbe en traits pointillés est la mesure en volume.

D'après la Figure 5.35, les simulations ont la même allure et le même ordre de grandeur que les mesures expérimentales correspondantes. La différence majeure entre les expériences et les simulations est que les courbes expérimentales montrent l'effet du confinement du fluide à relativement hautes fréquences ($\omega > 10$ rad.s⁻¹ soit $f > 1,6$ Hz) pour des plus grandes distances de séparations ($D = 448$ nm), tandis que cet effet n'apparaît pas sur les simulations, sauf à très courtes distances ($D = 6,7$ nm). Ces écarts pourraient être significatifs de détails de l'organisation moléculaire dans le fluide polymère confiné.

Le substrat sous-jacent doit être pris en compte

Même si nous n'avons pas assez d'informations concernant le substrat utilisé dans les expériences de Derail *et al.* qui permettraient d'affiner les courbes simulées afin de savoir si la déformation du substrat peut à elle seule expliquer les différences obtenues entre les mesures *de volume* et les mesures en confinement, les simulations montrent clairement que la déformation du substrat n'est pas négligeable dans ce type de mesures et doit être prise en compte pour rendre compte de la réponse mécanique d'un tel fondu de polymères confiné.

Conclusion

Dans cette étude expérimentale, nous nous sommes attachés à explorer les limites de sensibilité de la technique SFA dynamique avec sonde fluide en caractérisant avec cette sonde, la réponse mécanique de couches de polymères greffées sur une surface plane et gonflées en bon solvant. En effet, il s'agit d'un exemple de couches de surface très molles, dont la compressibilité est essentiellement d'origine osmotique, et pour lesquelles on dispose de tout un arsenal d'outils théoriques pour décrire à la fois, l'organisation interne des macromolécules de la couche et leur dynamique. Ce travail s'est inscrit dans la lignée de la thèse de S. Leroy, en allant vers des situations à la fois plus complexes (le fluide pénètre totalement nos brosses de polymère et la compressibilité des couches dépend de façon hautement non linéaire de son état de compression) et plus proches de nombreuses situations pratiques, où des couches de polymères ancrées en surface jouent un rôle majeur dans la transmission de contraintes entre un fluide et un solide. La caractérisation des propriétés mécaniques de tels systèmes sub-micrométriques est délicate car les techniques habituelles, (par exemple la formation d'un contact adhésif avec un autre solide) sont peu adaptées à des surfaces fragiles et déformables.

Nous avons choisi comme polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS) ancré sur un wafer de silicium car c'est un système pour lequel les propriétés moléculaires et les techniques de fabrication sont bien connues dans l'équipe. Nous avons utilisé des polymères monofonctionnels de faibles polymolécularités, synthétisés au laboratoire par C. Cohen, permettant de former des couches de chaînes greffées par une extrémité sur la surface solide. Il s'agit de couches modèles, plus faciles à analyser théoriquement que des couches adsorbées. La technique de sonde fluide utilisée est celle développée dans l'équipe d'E. Charlaix avec un appareil à forces de surface dynamiques, mettant en jeu une sphère et un plan, et reposant sur une mesure capacitive des distances sphère-plan. Pour analyser de façon cohérente nos résultats, nous avons été amenés à ré-examiner l'importance de l'incidence de certains paramètres de la machine à forces de surface sur ces mesures.

Tout d'abord, l'incidence de la raideur de la machine sur les résultats obtenus, s'est révélée particulièrement importante : une variation de cette raideur de quelques 10 kN/m modifie complètement l'allure des réponses en forces dynamiques mesurées. Cela nous a conduit à mettre en place un nouveau protocole de mesure de cette raideur, par enfoncement de la sphère dans le substrat étudié jusqu'à obtention de la saturation du signal élastique dynamique. Cette mesure a été effectuée après chaque série d'expériences pour chacune des couches de polymère, car la valeur exacte de la raideur machine dépend des détails fins liés au montage du plan et de la sphère dans le bâti de la machine. Nous avons également modifié la procédure habituelle de traitement des données, en introduisant une correction prenant en compte cette raideur machine dans la mesure des distances sphère – plan.

D'autre part, les résultats obtenus avec la sonde fluide sur des brosses gonflées de polymère d'épaisseurs nanométriques, ont clairement montré que cette technique était suffisamment sensible pour faire apparaître des différences de réponse mécanique corrélées aux paramètres moléculaires des couches greffées. Trois composantes de cette réponse ont été mesurées : la force statique due au mouvement lent de translation de la sphère vers la surface, la force dynamique élastique liée à la réponse élastique de la couche face au mouvement oscillant de la sphère et la force dynamique

dissipative, liée au freinage de l'écoulement au voisinage de la couche et en quadrature de phase avec l'excitation sinusoïdale.

Une difficulté liée intrinsèquement à la machine à forces dynamiques que nous avons utilisée est qu'elle ne donne accès qu'à la distance relative sphère – substrat et donc, ne permet pas de positionner de façon absolue le zéro des distances sphère – substrat. Cependant, parce que nous disposions de séries de brosses de masses moléculaires et de densités de greffage différentes, nous avons pu mettre en place une analyse quantitative cohérente de l'ensemble des données de force statique, en utilisant la loi de force - distance établie dans le cadre du modèle d'Alexander – de Gennes. Il est alors possible, pour chaque couche, de positionner le zéro absolu des distances sphère – substrat et de déterminer l'épaisseur gonflée d'équilibre de la couche.

Les données de force dynamique dissipative à grande distance, montrent alors de façon non équivoque que les écoulements de solvant pénètrent dans la couche, mais uniquement de manière partielle. Environ un tiers de l'épaisseur de la couche est pénétrée par les gradients de vitesse de solvant. Le zéro hydrodynamique se trouve alors dans la couche, typiquement aux deux tiers de l'épaisseur gonflée depuis la surface du substrat. Ce résultat est en accord avec des données de simulations numériques et n'avait pas, à notre connaissance, été clairement démontré antérieurement.

Lorsque la sphère comprime nettement la couche (à des distances de la surface du substrat inférieures à la distance du zéro hydrodynamique), les mesures de forces dynamiques élastique et dissipative montrent des dépendances en distance surprenantes. **L'inverse de la composante dissipative sature à une valeur finie à petite distance**, et l'apparition de cette saturation est d'autant plus précoce (lorsque l'on enfonce la sphère dans la couche) que la couche est épaisse. **La composante élastique n'est pas la dérivée de la réponse statique.**

Aussi bien pour la composante dissipative que pour la composante élastique, les lois en fonction de la distance sont en net désaccord avec les prédictions du modèle de Fredrickson et Pincus. Ceci est très surprenant car ce modèle est basé sur les mêmes ingrédients (étendus à la dynamique) que le modèle de de Gennes pour la statique que nous avons montré être en accord quantitatif avec l'ensemble de nos données de force statique.

Pour tenter de cerner l'origine de cette réponse dynamique surprenante, nous avons caractérisé la réponse d'un plan rigide épais de pyrex (substrat nu sans couche de polymère), à une oscillation sinusoïdale de la sonde fluide. Nous avons mis en évidence un comportement élastique du système à partir d'une distance sphère-pyrex non nulle, accompagnée par une saturation de la dissipation de l'écoulement. Cette expérience a été analysée au moyen du modèle développé par E. Charlaix, en considérant le substrat comme un film épais élastique. Ce modèle a permis de rendre compte quantitativement de nos mesures dynamiques et de déterminer une distance critique caractéristique à partir de laquelle le plan de pyrex a une réponse mécanique dominée par la réponse élastique. **Il s'agit là d'une première analyse complète et quantitative des comportements dynamiques anormaux souvent observées en nanorhéologie à fort confinement du fluide.** Cette analyse met en évidence que les déformations élastiques du substrat par la sonde fluide, même si elles sont de 16 pm à 100 nm du contact avec la sphère, pour notre plan de pyrex, modifient totalement la réponse dynamique du système. **Ces déformations doivent être prises en compte lorsque l'on analyse un système en SFA dynamique.**

Nous n'avons pas eu le temps de développer une description de la réponse dynamique de nos brosses de polymère gonflées couplant l'approche de Fredrickson – Pincus et les effets de déformation du substrat sous-jacent. Une telle analyse est compliquée car l'élasticité et la dissipation de ces couches dépendent de façon non linéaire de la distance de confinement, alors que les déformations du substrat induites par l'écoulement affectent la taille réelle de la veine fluide et donc toute la structure des écoulements. Nous avons seulement tenté de plaquer une analyse plus simple, calquée sur l'approche de S. Leroy *et al.* en considérant la couche comme un simple film d'élasticité constante. Les tendances de cette analyse simple vont dans le sens des données expérimentales mais la comparaison montre bien que nos brosses ne sont pas de simples couches élastiques.

Nous avons alors cherché à examiner d'autres données de la littérature pour lesquelles les déformations du substrat pourraient jouer un rôle important. C'est le cas des expériences de nanorhéologie conduites par C. Derail *et al.* sur des fondus de polymères de relativement petites masses molaires. Un calcul des réponses attendues en présence de déformations du substrat, estimé par une approche de type Leroy *et al.* et pour la rhéologie de ce fondu de polymère, donne des réponses dynamiques présentant des caractéristiques très proches des mesures expérimentales. **L'influence de la déformation du substrat sous-jacent n'apparaît donc pas négligeable dans ce type de systèmes et permet de rendre compte de façon quantitative de la réponse dynamique élastique mesurée à moyenne distance du substrat.**

L'ensemble des expériences conduites a donc permis d'une part, **de valider que la technique de la sonde fluide est particulièrement sensible à la présence de films nanométriques mous** présentant des réponses mécaniques éventuellement très complexes, comme des brosses de polymère gonflées. D'autre part, nous avons clairement mis en évidence le fait que **les substrats, même s'ils ont un module élastique nettement plus grand que celui des couches étudiées, ne peuvent pas être considérés comme passifs et indéformables : lorsque le confinement est suffisant, il devient plus difficile de faire couler le fluide dans la petite veine entre les deux surfaces que de déformer les solides en regard (sphère et substrat).** La structure de l'écoulement est alors profondément perturbée et l'oscillation sub-nanométrique de la sphère induit une oscillation de la surface en regard. La sonde fluide agit localement comme un piston solide, au moins dans les zones les plus fines de la veine fluide. La réponse dynamique du système devient alors dominée par la contribution élastique correspondante. Nous pensons que ces observations peuvent servir de base à une explication rationnelle de plusieurs données de la littérature en nanorhéologie mentionnant des comportements élastiques non expliqués jusqu'alors.

Annexe 1 : Forces statiques avec poussières

Sur la Figure 5.36, sont présentées des courbes typiques de force statique en fonction de la distance relative sphère/plan D , qui présentaient des soubresauts dus à des poussières à l'interface sphère – couche (ou dans le solvant), pour deux couches, s02_5 et s02_1 (cf. Tableau 5.1).

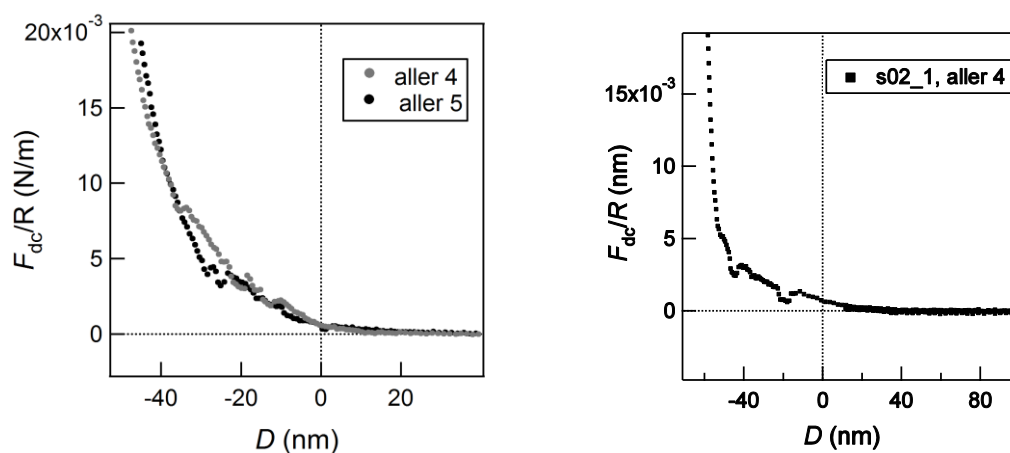


Figure 5.36 : à gauche, force statique de la couche s02_5 de 105 kg/mol ; à droite, force statique de la couche s02_1 de 187 kg/mol montrant la présence de poussières dans le contact sphère – couche à travers les sauts de F_{dc} .

Annexe 2: Détermination expérimentale des paramètres L_g , d , et d_a

Sur les Figure 5.37 et Figure 5.38, nous présentons les courbes de forces statiques en fonction de la distance relative D , pour trois couches s02_6a et c, s11_3 et s11_1 (cf. Tableau 5.1). Le meilleur ajustement de l'équation 5.1 est tracé en ligne continue rouge. Les valeurs de L_g , d , et d_a , déterminées par cet ajustement sont reportées dans les tableaux ci-dessous.

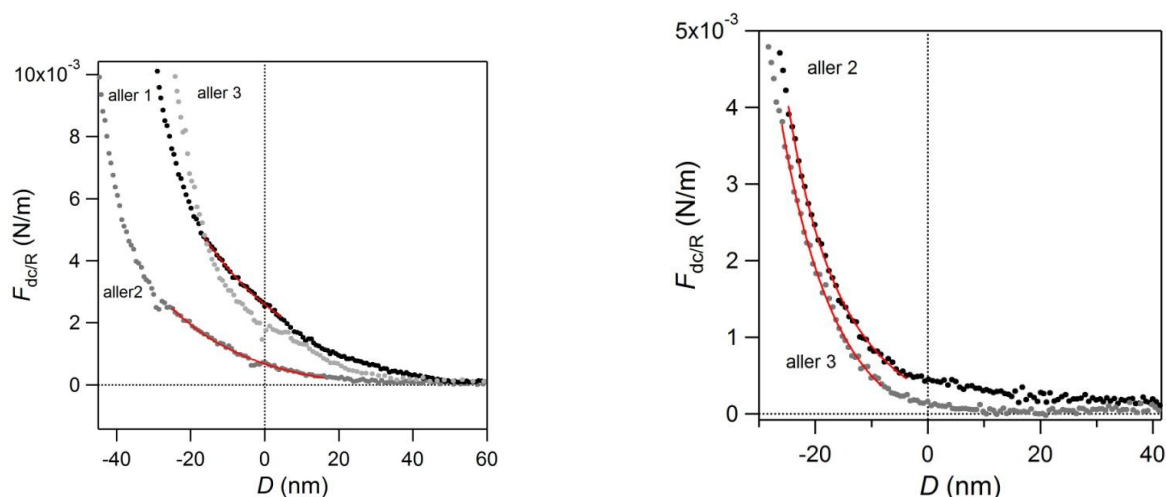


Figure 5.37 : Force statique et son ajustement de l'équation 5.1, pour les couches s02_6a,c et s11_3, de 105 kg/mol.

105 kg/mol s02_6a et c	aller 1	aller 2	aller 3	105 kg/mol s11_3	aller 1	aller 2	aller 3
L_g (nm)	$156,5 \pm 1,87$		$120 \pm 5,3$	L_g (nm)		$59,1 \pm 0,90$	$51,2 \pm 1,59$
d (nm)	$10,7 \pm 1,54$		$10,9 \pm 0,78$	d (nm)		$10,56 \pm 0,48$	$7,74 \pm 0,48$
d_a (nm)	$75,5 \pm 11,8$		$76,9 \pm 7,6$	d_a (nm)		$39,8 \pm 0,94$	$46,7 \pm 2,59$

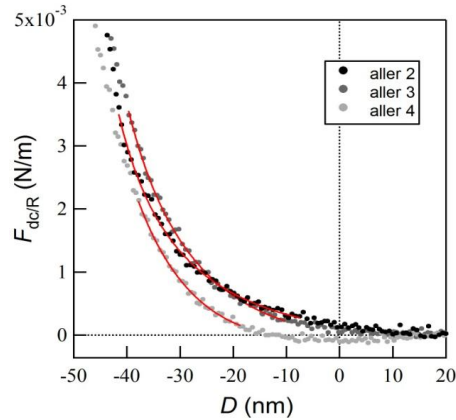


Figure 5.38 : Force statique et de son ajustement de l'équation 5.1, pour la couche s11_1 de 187 kg/mol.

187 kg/mol s11_1	aller 2	aller 3	aller 4
L_g (nm)	$85 \pm 2,5$	$68 \pm 0,71$	$54 \pm 3,4$
D (nm)	$15,2 \pm 0,7$	$10,9 \pm 0,43$	$8,4 \pm 0,72$
d_a (nm)	$56,7 \pm 0,8$	$58,8 \pm 1,2$	$62,4 \pm 4,5$

Remarque : Certains ajustements de l'équation 5.1 sur les courbes de F_{dc} en fonction de D donnent des valeurs de L_g , d et d_a incohérentes avec les autres. Dans ces cas particuliers, la forme de la force statique à partir du contact sphère – chaînes présente souvent deux pentes, comme dans le cas des couches de 105 kg/mol (Figure 5.37) s02_6 et s11_3. Une pente à relativement grande distance du zéro hydrodynamique (sur 40 à 50 nm environ) et une deuxième pente, plus raide, à petite distance de séparation, souvent située après le zéro hydrodynamique, quand la couche devient très comprimée. En comparant qualitativement ces résultats à ceux de Braithwaite *et al.*¹⁴², l'origine de la première pente pourrait s'interpréter comme l'entrée en contact de la sphère avec des chaînes plus étirées que les autres dans le solvant. Nous considérons ces anomalies comme le reflet de problèmes lors de la formation des couches.

Annexe 3: Courbes de forces statiques à la décompression

Sur la Figure 5.39 et la Figure 5.40, sont tracées les courbes d'approche – retrait de la force statique en fonction de la distance relative D , pour 3 couches différentes, s02_5, s01_4 et s01_2. À la décompression, on note l'apparition d'un pic adhésif d'amplitude en force variable.

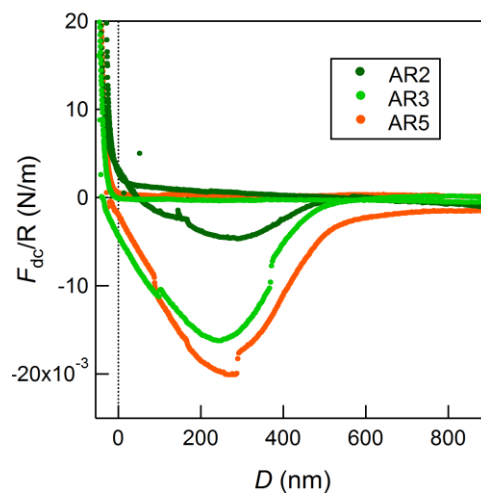
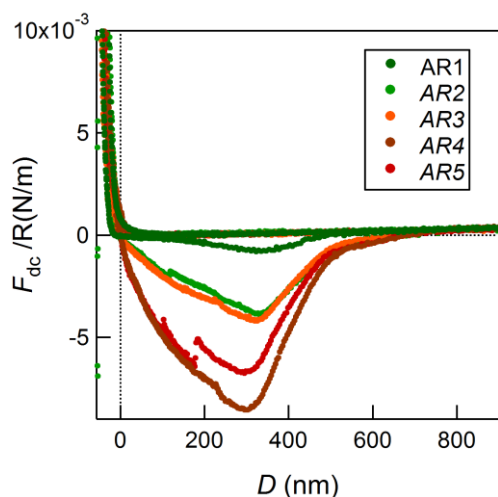


Figure 5.39 :En partant de la gauche : Force statique mesurée pour la couche de 105 kg/mol s02_5 et s01_4 pour une série de 5 cycles de compression / décompression.

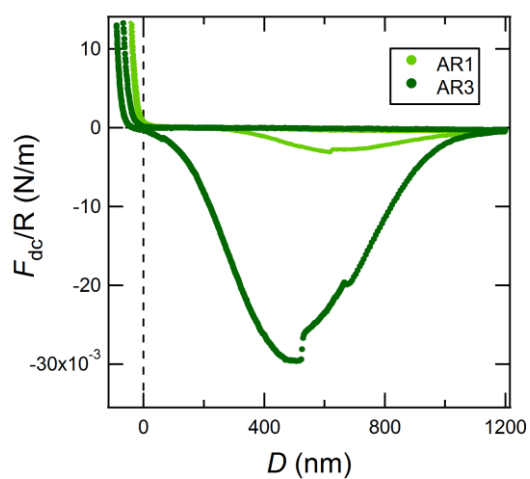


Figure 5.40 : Force statique mesurée pour la couche de 187 kg/mol s01_2 (pour une série de 3 cycles de compression / décompression).

II. Caractérisation des propriétés mécaniques de films d'élastomères fins par test JKR

Chapitre 1

Etat de l'art sur la mécanique du contact

Table des matières

1.1. Descriptions mécaniques du contact élastique	205
1.1.1. Modèle de Hertz	205
1.1.2. Cas d'un poinçon plat : description de Boussinesq	207
1.1.3. Description de Johnson, Kendall et Roberts ou « JKR » ¹⁵⁴	208
1.1.4. Description de Derjaguin, Müller et Toporov ou « DMT » ¹⁶⁴	211
1.1.5. Etat de l'art sur les effets de taille finie dans la lentille	213
1.2. Test JKR sur des films minces élastiques supportés	214
1.2.1 Etat de l'art sur les mesures JKR pour des films minces supportés.....	215
1.2.2. Modèle analytique de Barthel du test JKR sur des films élastiques supportés	216

Introduction

A la suite de l'étude de S. Leroy sur la caractérisation des propriétés mécaniques de films minces d'élastomère (PDMS) par une sonde fluide, un second volet de mon travail de thèse a porté sur la possibilité de déterminer, de manière indépendante de celle de Leroy, le module élastique de films élastomère similaires, d'épaisseurs micrométriques variables, et supportés par un substrat solide. En effet, il se peut que les conditions de réticulation en film mince diffèrent de celles en volume, entraînant une éventuelle incidence de l'épaisseur du film sur le module de Young. La connaissance précise des valeurs de module pour chaque film constitue alors une étape importante pour valider leur analyse au moyen de la sonde fluide. La question de l'incidence de l'épaisseur du film sur le module de Young dans le cas de films minces est une question ouverte. Lors de la fabrication de films élastiques minces, le grand rapport surface sur volume peut, si les constituants chimiques du mélange réactif n'ont pas tous la même affinité pour les surfaces, affecter profondément la réaction réticulation et donc conduire à un module élastique notablement différent de celui obtenu pour le volume du matériau. La technique de mesure la plus simple des propriétés élastiques d'un matériau est de venir le solliciter mécaniquement en « appuyant dessus » avec un indenteur dur ou mou. Dans le cas de films minces supportés, cette mesure est rendue difficile par la présence du substrat sous-jacent. En effet, la diminution de l'épaisseur engendre une rigidification apparente du film, due à son confinement entre l'indenteur et le substrat. Si l'épaisseur du film devient nettement inférieure à la taille de l'aire de contact, la sonde ne sollicitera que le substrat sous-jacent, le film incompressible se trouvant confiné entre l'indenteur et le substrat.

Plusieurs équipes ont cherché à caractériser l'influence de ces effets de taille finie du film mince élastique sur la mesure du module de Young, notamment par microscopie à force atomique^{157,158}. Par exemple, Domke *et al.*¹⁵⁷ ont sondé des films de gélatine d'épaisseurs 100 nm et 1 μm avec un AFM et ont observé cet effet de rigidification apparente du film lorsque l'épaisseur de celui-ci diminuait. Plus récemment, toujours avec un AFM, Cappella *et al.*¹⁵⁸ ont montré sur des films de poly(n-butyl methacrylate) qu'ils n'étaient sensibles aux propriétés élastiques qu'à des épaisseurs de films supérieures à 100 nm. Plusieurs études¹⁵⁹⁻¹⁶² basées sur le test JKR et que nous présenterons de façon plus détaillée par la suite, ont mis en évidence et étudié ces effets de rigidification liés à la taille finie du film d'élastomère sur la mesure de son module élastique et ont proposé différentes modélisations mécaniques pour en tenir compte et essayer de déterminer ainsi la vraie valeur du module. La modélisation la plus aboutie est celle d'E. Barhel¹⁵⁶, mais, à notre connaissance, elle n'a pas été totalement validée par des études expérimentales systématiques.

L'objectif de notre travail a donc été double : tester la validité de l'approche d'E. Barhel, et chercher à séparer la rigidification apparente lors de la mesure des propriétés élastiques de films minces supportés, des changements éventuels de propriétés mécaniques du matériau en lui-même. Nous avons donc cherché à savoir dans quelle mesure il était possible de déterminer le module élastique de films élastomère micrométriques ou idéalement sub-micrométriques par un test JKR optimisé. Nous avons pour cela examiné de façon systématique le comportement de séries de films

d'épaisseur variables, et comparé nos résultats expérimentaux au modèle semi-analytique de Barthel¹⁵⁶ prenant en compte les effets de rigidification liés à la taille finie du film.

Organisation du chapitre

Nous commençons ce chapitre en rappelant les principales descriptions mécaniques du contact entre deux solides élastiques, en considérant d'abord le cas d'un contact sonde/milieu semi-infini. Nous présentons le modèle de Hertz¹⁵³ pour des milieux semi-infinis, élastiques et non adhésifs puis, nous décrivons les modèles de Johnson, Kendall et Roberts¹⁵⁴ (JKR) et de Derjaguin, Müller et Toporov¹⁵⁵ (DMT) prenant en compte l'adhésion entre les deux objets.

Nous présentons ensuite une sélection de résultats expérimentaux de la littérature pour des milieux stratifiés (couche + substrat) atteignant les limites des théories classiques et mettant en évidence comment les effets de taille finie des corps en contact affectent la réponse mécanique du contact.

Enfin, nous résumons les principales modifications des équations du modèle JKR proposées par différentes équipes pour tenter de prendre en compte ces effets de taille finie. Nous présentons en particulier une description semi-analytique proposé par Barthel¹⁵⁶, étendant l'approche JKR classique au cas d'un film élastique mince supporté par un substrat rigide, description que nous avons comparée par la suite à nos séries de données expérimentales.

1.1. Descriptions mécaniques du contact élastique

Nous rappelons ici les principales théories rendant compte des forces et des déplacements qui s'établissent entre deux solides élastiques mis en contact. Par « élastique » nous entendons que le matériau se déforme immédiatement sous l'application d'une contrainte ; tant que celle-ci demeure inchangée, il maintient une déformation constante et quand elle est enlevée, il revient à sa forme d'origine.

1.1.1. Modèle de Hertz

Hertz a étudié théoriquement le contact entre deux lentilles sphériques en verre, lisses à l'échelle atomique, (Figure 1.1) et valué la déformation élastique δ_{Hz} engendrée sur les deux objets par ce contact.

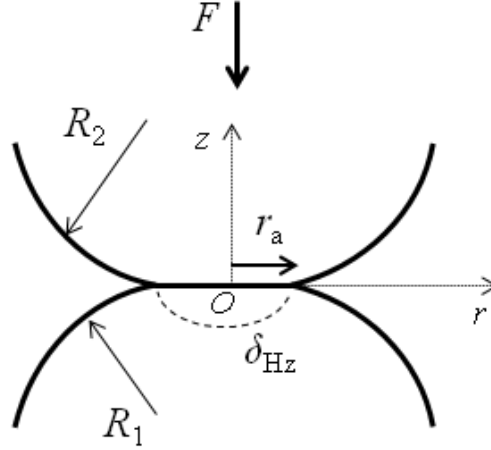


Figure 1.1: Contact entre deux sphères de rayon de courbure R_1 et R_2 , et soumises à une force F .

En supposant que les deux objets pouvaient être assimilés à des milieux élastiques semi-infinis, (rayon de contact $\ll R_1$ et R_2), Hertz¹⁵³ a montré que la force appliquée F_{Hz} nécessaire pour créer une aire de contact de rayon r_a s'écrivait :

$$F_{Hz} = \frac{K r_a^3}{R} \quad 1.1$$

Et la déformation correspondante :

$$\delta_{Hz} = \frac{r_a^2}{R} \quad 1.2$$

où K , défini par $1/K = 3/4(1/E_1^* + 1/E_2^*)$ est la raideur effective du système et $E_i^* = E_i/(1 - \nu_i^2)$ est le module de Young normalisé du matériau i , de module élastique E_i et de coefficient de Poisson ν_i . Le rayon de courbure R équivalent du système est défini par :

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad 1.3$$

Où R_1 et R_2 sont les rayons de courbures respectifs des sphères en contact.

La distribution des contraintes $\sigma_{Hz}(r)$ à l'intérieur de l'aire de contact est parabolique et donnée par¹⁵³:

$$\sigma_{Hz}(r) = \frac{3F}{2\pi r_a^2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_a^2}} \quad 1.4$$

Avec r la distance à l'axe Oz (cf. Figure 1.1). On remarque que les contraintes s'annulent à la périphérie de l'aire de contact.

- **Contact sphère – plan**

Le cas d'un contact élastique entre un plan de module de Young E_f et une sphère de rayon R et de module de Young E_1 est un cas particulier du cas précédent, le rayon de courbure du système se réduisant alors à celui de la sphère, R . Le module effectif E_{eff} correspondant à l'association en série du module du plan E_f et de celui de la sphère E_1 est défini par :

1.5

Pour un rayon de l'aire de contact, r_a formé entre la sphère et le plan, celle-ci pénètre de la profondeur δ_{Hz} (Figure 1.2).

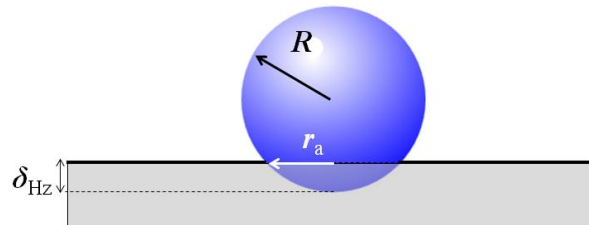


Figure 1.2 : Modèle du contact de Hertz entre une sphère de rayon de courbure R et un plan.

L'équation 1.1 peut se réécrire en fonction de la profondeur de pénétration δ_{Hz} selon:

1.6

La raideur du contact k_c est la dérivée de la force d'interaction F_{Hz} , par rapport à δ_{Hz} , soit :

1.7

Cette expression montre que la raideur du contact augmente avec la profondeur de pénétration. Calculons ce que vaudrait cette raideur dans deux cas typiques de nos études :

- Cas 1 (cf. partie I): pour un substrat plan et une sphère de rayon de courbure 3 mm, tous deux en pyrex, et avec une profondeur de pénétration de 0,5 nm, la raideur du contact vaudrait : $k_c \sim 92$ kN/m.
- Cas 2 (dans cette partie) : pour un système symétrique élastomère/élastomère (substrat plan /sphère de rayon de courbure 1 mm), de module de Young 1,5 MPa et avec une profondeur de pénétration de 0,5 nm, la raideur du contact vaudrait : $k_c \sim 1,4$ N/m.

Notons que l'approche de Hertz ne tient pas compte de l'adhésion entre les solides, donc l'expression 1.7 n'est valable que dans le cas de surfaces non adhésives.

1.1.2. Cas d'un poinçon plat : description de Boussinesq

À titre de comparaison aux cas sphère-sphère et sphère-plan étudiés par Hertz, il est intéressant de se pencher sur le cas où la sonde est un poinçon axisymétrique de base plane, de rayon r_{aB} (Figure 1.3). Nous présentons uniquement les résultats de la description de Boussinesq. On peut en trouver une description détaillée dans¹⁶³. La force appliquée F_B par le poinçon, sur un milieu élastique plan semi-infini pour produire un enfoncement δ_B , est différente de celle obtenue avec une sphère et est proportionnelle au rayon de contact r_{aB} :

$$F_B = \frac{3}{2} K r_{aB} \delta_B \quad 1.8$$

avec K la raideur effective du système (cf. le cas précédent).

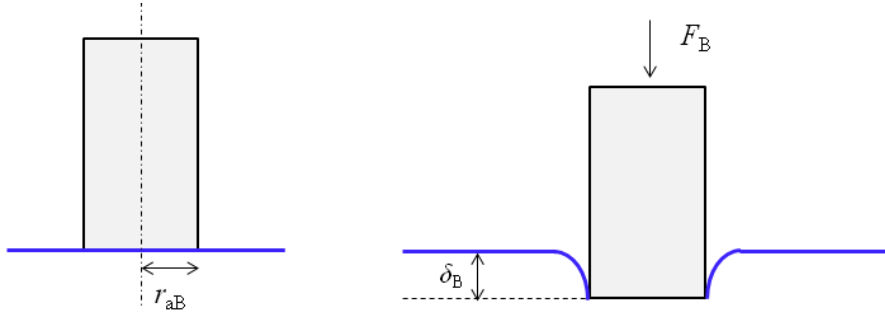


Figure 1.3 : Poinçon plat indentant un solide élastique plan semi-infini. L'image de gauche représente le système au repos et celle de droite lorsqu'on exerce une force F_B sur le solide (compression).

La répartition des contraintes dans l'aire de contact est également différente de celle de Hertz et est donnée par l'équation 1.9 :

$$\sigma_B(r) = \frac{F_B}{2\pi r_{aB}^2 \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_a^2}}} \quad 1.9$$

La contrainte $\sigma_B(r)$ diverge à la périphérie du contact, au niveau des angles du poinçon. La distribution des contraintes en périphérie de l'aire de contact est donc l'inverse de celle obtenue avec une sphère en guise d'indenteur. Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur la sollicitation exercée par une sphère.

1.1.3. Description de Johnson, Kendall et Roberts ou « JKR »¹⁵⁴

Nous avons utilisé la théorie JKR pour rendre compte du contact entre une sphère élastique et un plan rigide. Elle est le fondement du modèle plus complexe développé par E. Barthel que nous avons repris pour analyser le contact entre une sphère et un film mince élastique supporté. Cette théorie est une extension du modèle de Hertz au cas de surfaces adhésives. Nous en présentons les hypothèses et les principaux résultats dont l'analyse complète peut être trouvée dans ¹⁵⁴. Seules des forces d'interaction à courte portée entre les solides sont prises en compte et donc, ce modèle JKR décrit des systèmes pour lesquels les forces d'adhésion sont nulles en dehors de la zone de contact.

L'énergie totale du système U_T se décompose en la somme de trois énergies :

$$U_T = U_{el} + U_p + U_s \quad 1.10$$

Où U_{el} , U_p , U_s sont respectivement l'énergie élastique, potentielle et surfacique du système.

En présence des forces de surface attractives, le contact entre la sphère et le plan est favorisé, ce qui signifie que pour une force F appliquée sur la sphère, l'aire de contact entre la sphère et le plan

est plus grande que dans le cas du contact non-adhésif (équation 1.6). L'énergie élastique correspondante peut être calculée comme la somme de deux termes, suivant un chemin fictif représenté à la Figure 1.4 : le premier terme U_{Hz} est obtenu en comprimant la sphère contre le plan jusqu'au rayon de contact r_a : suivant la loi de Hertz cela correspond à un enfoncement δ_{Hz} et à une force F_{Hz} . Le second terme U_B est donné par la décompression de la sphère, à aire de contact constante (cf. équation 1.8), jusqu'à l'obtention de l'enfoncement δ_B correspondant à la force réelle F , ce qui revient pour cette phase à considérer la sphère comme un poinçon plat de rayon r_a .

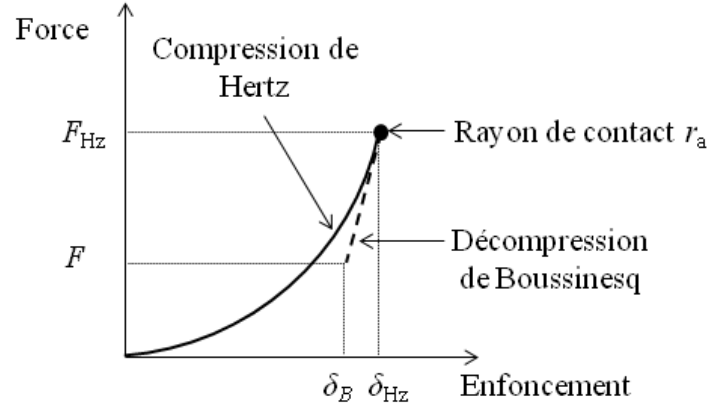


Figure 1.4 : Chemin de déformation permettant le calcul des énergies élastiques et potentielles du système sphère – plan par décomposition selon les théories de Hertz et de Boussinesq.

En utilisant la relation 1.6 entre la force appliquée et l'enfoncement, l'énergie élastique obtenue à la charge s'écrit alors comme l'intégrale de cette force :

$$U_{Hz} = \int_0^{F_{Hz}} F d\delta = \frac{2F_{Hz}^{5/3}}{5K^{2/3}R^{1/3}} \quad 1.11$$

Et en utilisant la relation 1.8 de Boussinesq lors de la décharge à aire de contact constante, l'énergie élastique obtenue devient :

$$U_B = \int_{F_H}^F F d\delta = \frac{F_{Hz}^2 - F^2}{3K^{2/3}R^{1/3}F_{Hz}^{1/3}} \quad 1.12$$

D'où s'en déduit l'énergie élastique totale du système pour une aire de contact de rayon r_a :

$$U_{él} = U_{Hz} - U_B = \frac{1/15 F_{Hz}^{5/3} + 1/3 F^2 F_{Hz}^{-1/3}}{K^{2/3}R^{1/3}} \quad 1.13$$

L'énergie potentielle de la force appliquée F est :

$$U_p = -F\delta = -P(\delta_{Hz} - \delta_B) = \frac{-P}{K^{2/3}R^{1/3}} \left(\frac{1}{3} F_{Hz}^{1/3} + \frac{2}{3} F F_{Hz}^{-1/3} \right) \quad 1.14$$

L'énergie surfacique n'existe que dans le contact et s'exprime en fonction de l'énergie d'adhésion de Dupré des surfaces ou travail thermodynamique d'adhésion : $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$, avec γ_i la tension superficielle du solide i et γ_{ij} la tension interfaciale entre les deux solides:

$$U_s = -W_a \pi r_a^2 = -W_a \pi \left(\frac{R F_{Hz}}{K} \right)^{2/3} \quad 1.15$$

L'équilibre est donné par le minimum de l'énergie totale U_T (équation 1.10) : $dU_T/dr_a = 0$, qui mène, après résolution de l'équation du second ordre que nous ne détaillerons pas ici mais qui est résolue dans ¹⁵⁴, à la relation dite de « JKR » reliant la force appliquée F au rayon de contact :

$$F = \frac{K}{R} r_a^3 - \sqrt{6\pi K W_a r_a^3} \quad 1.16$$

Si les forces interfaciales sont nulles ($W_a = 0$), l'expression 1.16 redonne la relation de Hertz (équation 1.6). En revanche, en présence de forces d'adhésion, la force nécessaire pour créer une aire de contact donnée est plus petite que celle prédite par Hertz. Cette équation, appelée «équation JKR» est entièrement déterminée par les paramètres du système R , K et W_a .

On peut lui associer l'équation sœur 1.17 reliant déformation et rayon de contact :

$$\delta = \frac{r_a^2}{R} - \sqrt{\frac{8\pi K W_a r_a}{3K}} \quad 1.17$$

Remarque : L'équation (1.16) n'a pas de solutions réelles pour une force inférieure à une valeur critique F_{off} définie par :

$$F_{off} = -\frac{3}{2} \pi W_a R \quad 1.18$$

Cette force est la force limite à laquelle une instabilité apparaît (en procédant à charge imposée), entraînant le détachement de la sphère par rapport au plan ; F_{off} caractérise l'énergie d'adhésion entre la sphère et le plan, indépendamment de la raideur du contact. Au contraire, l'équation 1.16 représente un test de validité de la description JKR et permet de déterminer l'énergie thermodynamique d'adhésion et la raideur du contact si on analyse la loi $F(r_a)$ et si le rayon de la lentille est mesuré indépendamment. Il est à noter que lorsque l'on ne procède pas de façon thermodynamique, l'équation 1.16 reste vérifiée en remplaçant le travail thermodynamique d'adhésion W_a , par l'énergie d'adhérence $G(v)$ ou énergie par unité de surface nécessaire à déplacer le bord du contact à la vitesse v .

- **Distribution des contraintes dans l'aire de contact**

Le champ de contrainte à l'intérieur de l'aire de contact est simplement la superposition des champs de contraintes de Hertz et de Boussinesq :

$$\sigma_{JKR}(r) = -\frac{3F_{Hz}}{2\pi r_a^2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_a^2}} + \frac{F_{Hz} - F}{2\pi r_{aB}^2 \sqrt{1 - \frac{r^2}{r_a^2}}} \quad \text{pour } r < r_a \quad 1.19$$

La sphère est déformée et touche la surface avec une tangente verticale comme représenté par le schéma de la Figure 1.5.

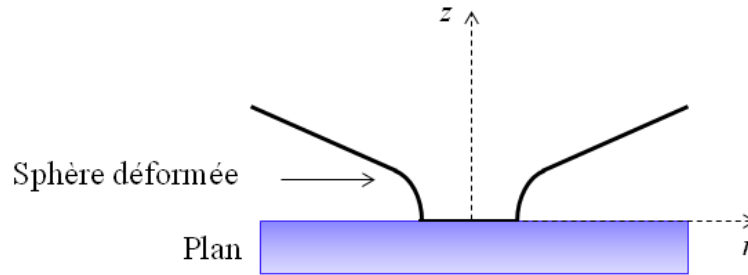


Figure 1.5 : Profil de la sphère au point de contact avec une surface plane : la sphère se déforme sous l'action des forces d'adhésion agissant sur le contact.

- **Variables re-normalisées et équation JKR re-normalisée**

La relation 1.16 entre force et rayon de contact n'est pas linéaire : la force F varie comme le cube du rayon de contact r_a . Il est commode d'introduire les variables re-normalisées F_N , r_{aN} et δ_N correspondant à F , r_a et δ via les relations 1.20, de façon à obtenir des relations linéaires entre elles.

$$F_N = \frac{F}{\sqrt{6\pi r_a^3}} \quad ; \quad r_{aN} = \frac{r_a^{3/2}}{R\sqrt{\pi}} \quad ; \quad \delta_N = \frac{\delta}{\sqrt{\pi r_a}} \quad 1.20$$

Nous avons utilisé ces variables renormalisées dans notre étude. Dans ce nouveau jeu de variables (dimensionnées), l'équation JKR se réécrit :

$$F_N = \frac{K}{\sqrt{6}} r_{aN} - \sqrt{W_a K} \quad 1.21$$

Et en fonction de l'enfoncement selon la relation :

$$F_N = \frac{K}{\sqrt{6}} \delta_N - \frac{\sqrt{W_a K}}{3} \quad 1.22$$

L'intérêt de faire ce changement de variable est qu'il permet de vérifier de manière simple si la description JKR s'applique sur un système sondé : dans ce système de coordonnées, si le modèle JKR s'applique, toutes les courbes $F_N(r_{aN})$ sont des droites. Il est alors aisé de déterminer le module de Young E_f d'un plan élastique ou celui d'une sphère élastique E_b , via le coefficient directeur de la droite qui n'est autre que K , la raideur effective du système, à condition de mesurer les aires de contact correspondant à une série de forces appliquées F .

1.1.4. Description de Derjaguin, Müller et Toporov ou « DMT » ¹⁶⁴

Une autre théorie du contact adhésif a été développée par Derjaguin, Müller et Toporov quelques années plus tard, supposant à l'inverse de la théorie JKR, que la sphère se raccordait tangentiellement au plan, à l'extérieur du contact. Ils font l'hypothèse que les contraintes à l'intérieur du contact sont purement compressives et que des forces d'adhésion agissent à l'extérieur du contact.

La théorie DMT prévoit elle aussi une force critique de détachement $F_{\text{off}} = -2\pi W_a R$ pour séparer les deux surfaces en contact, qui diffère par le préfacteur numérique de celle prédite par la théorie JKR $F_{\text{off}} = 3/2\pi W_a R$ (équation 1.18) ¹⁶⁴. Les hypothèses de ces deux modèles théoriques n'étant pas les mêmes, il est alors nécessaire d'avoir un critère discriminant entre les deux pour interpréter des résultats expérimentaux. Tabor, puis Maugis¹⁶⁵ ont proposé de définir un paramètre de transition permettant de passer continûment de la théorie DMT à la théorie JKR. Ce paramètre s'écrit :

$$\mu = \frac{W_a^2 R}{K^2 a^3} \quad 1.23$$

où a est une taille atomique. Quand $\mu \gg 1$, les matériaux sont mous, l'adhésion est forte, c'est le modèle JKR qui s'applique. Quand $\mu \ll 1$, c'est le modèle DMT qui s'applique. Dans le cas de lentilles d'élastomères (PDMS) millimétriques en contact avec des substrats de PDMS millimétriques, de module élastique $E \sim 1$ MPa et $W_a \sim 40$ mN/m, l'ordre de grandeur de $\mu \sim 10^9$ (cf. ¹⁶⁶). C'est donc l'analyse JKR que nous avons utilisée pour sonder les propriétés mécaniques de films minces d'élastomères PDMS.

- **Un exemple d'utilisation du modèle JKR dans le cas d'une sphère et d'un plan élastomères (Figure 1.6)**

Historiquement, Chaudhury *et al.* ¹⁶⁷ ont été les premiers à étudier le contact entre une petite demi-sphère de taille millimétrique ($R \sim 1$ à 2 mm) (Johnson, Kendall et Roberts avaient travaillé, eux avec des sphères centimétriques) et un substrat plan élastique (Figure 1.6). Les deux objets étaient formés d'un même élastomère (polydiméthylsiloxane, PDMS, – SYLGARD 170). Le matériau utilisé ayant un module faible ($E \sim 1$ MPa), ils ont employé la théorie de JKR pour analyser leur données expérimentales de séries d'expériences où la lentille était déplacée et enfoncée sur l'élastomère plan, tandis que la force et le rayon de l'aire de contact correspondant étaient mesurés. Ils ont ainsi déterminé un travail thermodynamique d'adhésion $W_a \sim 44 \pm 1$ mN/m en bon accord avec la valeur attendue à partir des données de tension de surface du PDMS ($\gamma_{\text{PDMS}} = 21,6$ mN/m).

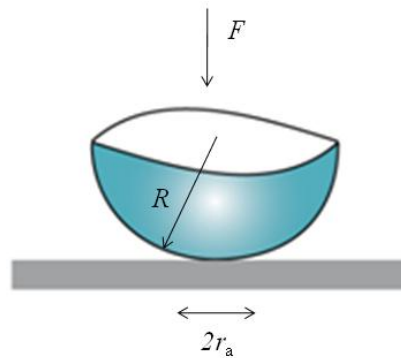


Figure 1.6 : Contact entre une demi-sphère de rayon de courbure R et un substrat plan d'élastomère. L'aire de contact a un rayon r_a et la charge appliquée sur le système est notée F .

L'intérêt de travailler avec des sphères de petit rayon de courbure, que nous appellerons *lentilles* provient de la facilité à les fabriquer avec un état de surface contrôlé (faible rugosité due aux fluctuations de surface liées aux ondes capillaires et d'amplitude quelques angströms). Cependant, la

diminution de la taille de la sphère peut conduire à des écarts à la théorie JKR qui ont été mis en évidence expérimentalement et qu'il est important de maîtriser.

1.1.5. Etat de l'art sur les effets de taille finie dans la lentille

Le modèle JKR repose sur l'hypothèse que la taille du contact reste petite comparée aux dimensions des objets en contact si bien que ces objets peuvent être assimilés à des solides élastiques semi-infinis. Une des premières observations expérimentales, **Deruelle *et al.*¹⁶⁰**, a été de mettre en évidence dans des expériences analogues à celles de Chaudhury¹⁶⁷ (cf. paragraphe ci-dessus), que la loi 1.16 entre force et rayon de contact semblait bien décrire le contact alors que ce n'était pas le cas pour la relation 1.17 déplacement/rayon de contact pour une lentille posée sur un support rigide en verre. En revanche, lorsque la même lentille était liée à son support rigide en intercalant un ruban épais millimétrique formé du même élastomère et reposant lui-même sur le support en verre, comme représenté sur la Figure 1.7, les anomalies de la loi de force/déformations disparaissaient.

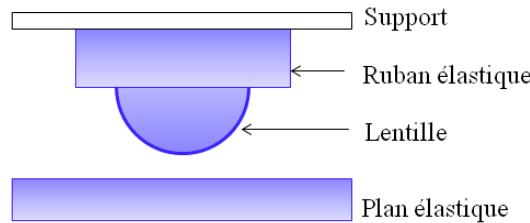


Figure 1.7 : Pour s'affranchir des effets de taille finie de la lentille, un ruban suffisamment épais, composé du même matériau que la lentille est intercalé entre celle-ci et le support rigide (M. Deruelle¹⁶⁰).

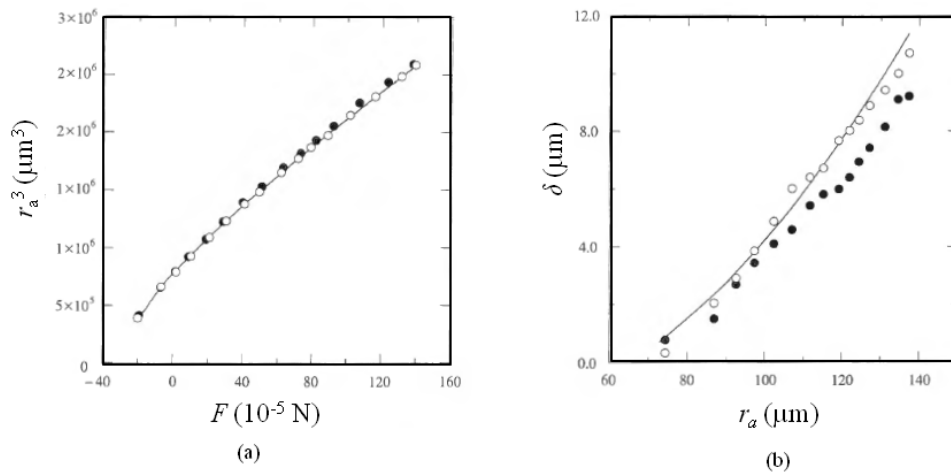


Figure 1.8 : Résultats de Deruelle *et al.*¹⁶⁰ pour une lentille élastomère de rayon 1,1 mm comprimée contre une surface de silicium recouverte d'une couche nanométrique de PDMS adsorbée, avec (symboles vides) et sans (symboles pleins) ruban intercalé entre la lentille et le support. Sur le graphe (a), le rayon de l'aire de contact, au cube, est représenté en fonction de la force transmise. Sur (b), l'enfoncement est tracé en fonction du rayon de contact. Les courbes continues sont les ajustements des équations JKR 1.16 et 1.17 respectivement.

Pour les deux graphes, la courbe en trait continu représente l'ajustement JKR obtenu. D'après la courbe Figure 1.8 (b), pour un même rayon de contact r_a fixé, en l'absence de ruban, le film paraît plus raide qu'avec ruban. En effet, une déformation δ plus petite est mesurée sans ruban (symboles pleins) par rapport au cas avec ruban. De plus, en l'absence de ruban intercalé entre la lentille et son support, l'équation JKR pour l'enfoncement δ ne s'ajuste pas correctement (en trait continu sur les données expérimentales), même si cela n'apparaît pas sur la courbe du rayon de contact en fonction de la force (Figure 1.8(a)). Les deux expériences réalisées avec et sans ruban intercalé s'accordent pour les petites aires de contact alors que de nettes déviations apparaissent à grandes aires de contact.

Ces déviations ont été attribuées à des effets de taille finie : lorsque le champ de déformation élastique à l'intérieur de la lentille et induit par le contact est tel que les déformations calculées pour un milieu semi-infini sont non nulles au niveau du support de la lentille, on ne peut plus considérer cette lentille comme un milieu semi-infini. Le support rigide fixe des conditions aux limites au champ de déformation. Intercaler un ruban élastomère revient à éloigner ce plan rigide, imposant des déformations nulles. On peut calculer de façon analytique les déformations sur l'axe de symétrie du contact et montrer que le champ de déformation s'étend verticalement à dix fois le rayon de contact (cf. N. Amouroux¹⁶⁸). *Un ordre de grandeur à retenir est que dès que le rayon de l'aire de contact devient supérieur à un dixième de l'épaisseur de la lentille sphérique, les effets de taille finie dans la lentille deviennent mesurables.*

Afin d'être dans une situation modèle, nous avons choisi dans ce travail de thèse de garder la solution du ruban épais sous la lentille de manière à s'affranchir de l'incidence de la taille finie de la lentille sur les données expérimentales.

Notons qu'à la même époque que les observations de M. Deruelle , **D. Ahn et K. R. Shull**¹⁶⁹ ont également observé des écarts à la théorie JKR en utilisant une petite lentille pour sonder des substrats de PMMA. Ils ont alors proposé¹⁶¹ la première méthode analytique approchée permettant de tenir compte de ces effets de taille finie dans les équations JKR. Pour cela, ils ont considéré que les effets de taille finie se traduisaient par une diminution de la complaisance de la lentille ΔC , (i.e. l'inverse de la raideur). En réécrivant les équations JKR avec cette correction du premier ordre de la complaisance (détails dans¹⁶¹), l'enfoncement réel δ s'exprime sous la forme :

$$\delta = \delta_{JKR} - F\Delta C = \frac{a^2}{3R} + \frac{2F}{3aK} - F\Delta C \quad 1.24$$

L'enfoncement réel de la sphère sur le plan est donc plus petit que ce qui est attendu par la théorie JKR à cause des contraintes imposées par la taille finie de la lentille. Une telle approche leur a permis d'introduire des corrections analytiques dans le cas des grandes aires de contact ou des petites sphères, en ajustant ΔC pour rendre compte de leurs données.

1.2. Test JKR sur des films minces élastiques supportés

Différentes équipes de recherche ont étudié les propriétés mécaniques de films minces élastiques supportés, à l'aide d'un test JKR. Leurs résultats ont montré qu'il existait des écarts à la

théorie JKR pour la variation de la force en fonction de l'aire de contact. Deruelle *et al.*¹⁶⁰ ont observé expérimentalement ces écarts et différents groupes dont Shull *et al.*¹⁶¹, Tardivat *et al.*¹⁵⁹, Johnson *et al.*¹⁶² et plus récemment Barthel *et al.*¹⁵⁶ ont cherché à prendre en compte ces écarts dans le modèle JKR. Nous rappelons quelques unes des études théoriques et expérimentales conduites sur ce sujet, en présentant les principaux résultats liés aux effets de taille finie du film ainsi que les principales modélisations développées pour en tenir compte.

1.2.1 Etat de l'art sur les mesures JKR pour des films minces supportés

Deruelle *et al.*¹⁶⁰ ont réalisé des mesures de type JKR sur des films d'élastomères minces déposés sur des substrats rigides (wafers de silicium). Ils ont en particulier, comparé les lois de force/rayon de l'aire de contact obtenues en venant appuyer sur les films avec des lentilles déformables de PDMS et une sphère métallique rigide. Dans le cas de la sphère rigide (acier), ils ont déterminé les valeurs du rayon de courbure de la lentille, R et du module du film, E_f , en supposant l'analyse JKR valable. Ces valeurs ont été comparées à leurs valeurs connues, mesurées indépendamment ($R = 1,54$ mm et $E_f = 0,8$ MPa). Les mesures obtenues avec le modèle JKR définissent une épaisseur critique du film ($L_f = 0,5$ mm) en-dessous de laquelle les valeurs de R et E_f s'écartent rapidement des valeurs nominales (cf. Figure 1.9). Ces résultats montrent que pour des tailles de sphère millimétriques, il est délicat d'utiliser l'approche JKR simple (sans correction d'effets de taille finie du film) pour des épaisseurs de films inférieures à quelques fractions de millimètres.

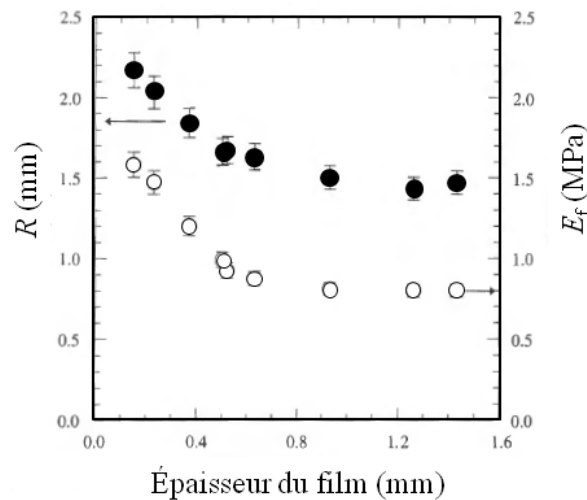


Figure 1.9 : Résultats de Deruelle *et al.*¹⁶⁰ pour une sphère en acier venant comprimer un film élastomère, pour les évolutions du rayon de la sphère R (symboles pleins) et du module élastique E_f (symboles vides), déterminés par l'équation JKR (1.21) en fonction de l'épaisseur du film élastomère. Pour les petites épaisseurs, R et E_f s'écartent de leur valeur réelle.

Plus tard, C. Tardivat¹⁵⁹ a étudié de façon plus systématique les propriétés mécaniques de films fins d'élastomères de polyisoprène en utilisant un test JKR. La lentille utilisée était également fabriquée avec ce matériau. Le film de polyisoprène était déposé sur un wafer de silicium. En utilisant la représentation en unité normalisée pour les équations JKR (équations 1.20, 1.21), Tardivat *et al.*¹⁵⁹

ont constaté que le module du système déterminé par ajustement des équations JKR, d'une part, différait de celui obtenu par indentation de la lentille sur un substrat très dur et d'autre part, variait avec l'épaisseur du film d'élastomère ($E_f \sim 5$ MPa).

Les auteurs ont proposé un modèle dont nous ne détaillons pas les calculs décrits dans¹⁵⁹ mais dont nous rappelons simplement le principal résultat. Ce modèle a pour hypothèse simplificatrice que le film élastique d'épaisseur L_f peut être assimilé à un matelas de ressorts¹⁷⁰ et que le cisaillement peut être négligé. En tenant compte de l'enfoncement du film mince, ils obtiennent une expression de la force F correspondant à l'équation 1.16 donnée par JKR et corrigée d'un facteur tenant compte de l'épaisseur du film :

$$F = \frac{Kr_a^3}{R} + \sqrt{\frac{6\pi W_a Kr_a^3}{1 + \frac{3K}{2\pi r_a} \frac{L_f}{E_f}}} \quad 1.25$$

Le facteur correctif dépend des paramètres du film selon le facteur L_f/E_f , faisant apparaître un effet rigidifiant lorsque l'épaisseur du film diminue. En comparant leurs résultats à ceux prédits par ce modèle, les auteurs trouvent un bon accord entre les deux, notamment justifiant la courbure à petites aires de contact observée dans les graphes force/rayon de contact renormalisés. *Cependant, cette analyse ne permet pas de déduire une valeur du module élastique du film cohérente avec sa valeur réelle, la description de l'élasticité du film par un matelas de ressorts indépendants étant trop simpliste.* Elle ne permet qu'une explication qualitative des effets de taille finie des films observés.

Suite aux résultats obtenus par Tardivat *et al.*, **Sridhar *et al.***¹⁷¹ ont proposé une autre modélisation des effets de taille finie du film. L'équation de JKR (1.16) contient deux termes. Le premier en r_a^3 représente la force de Hertz compressive et le second terme est une correction adhésive qui dépend de l'énergie d'adhésion entre les surfaces en contact. Sridhar *et al.* ont proposé de modéliser ces deux termes par une méthode d'éléments finis non développée pas ici, en étudiant l'effet de la rigidité de la couche et de son incompressibilité. Ils ont comparé leur modélisation aux résultats de Tardivat *et al.*. La modélisation s'ajuste correctement aux données expérimentales de Tardivat *et al.* (cf.¹⁷¹) sauf pour les points mesurés à très petites aires de contact. De même, la comparaison de ce modèle aux résultats de Flannigan *et al.*¹⁷² sur des gels polymères donne une déviation aux petits r_a qui reste inexpliquée.

1.2.2. Modèle analytique de Barthel du test JKR sur des films élastiques supportés

Les essais de modélisation présentés ci-dessus ne rendent pas entièrement compte des résultats expérimentaux pour des films minces et ne permettent pas de déterminer de façon quantitative le module élastique de ce type de films. Un autre modèle du contact adhésif entre une sphère et un plan élastique supporté par un substrat rigide a été proposé plus récemment par E. Barthel¹⁵⁶. Il propose d'étendre la théorie de JKR au cas d'un système stratifié - film élastique ancré sur un substrat solide semi-infini. Nous présentons ici les hypothèses et les résultats de ce modèle que nous avons utilisé pour chercher à déduire les modules élastiques de films minces d'élastomère.

Les hypothèses du modèle de Barthel sont les mêmes que celle du modèle JKR : il n'y a pas de friction au contact entre la couche et l'indenteur, l'adhésion est purement locale et le matériau est purement élastique. L'approximation JKR consiste à négliger les contraintes et déformations en bord de contact et à englober les forces adhésives dans le déplacement d'un poinçon plat. Cette description suppose que les forces attractives sont nulles en dehors de la zone de contact. Avec cette approximation, le modèle repose sur la décomposition de la force exercée F comme la somme de deux termes : le premier correspondant à la force appliquée pour un contact non-adhésif F_0 et le second à la force appliquée par un poinçon plat (cf. équation 1.8).

$$F = F_0 + k_c \delta_B \quad 1.26$$

Où k_c est la raideur du contact et δ_B l'enfoncement du un poinçon plat (cf. équation 1.8).

Le modèle utilise des transformées de la distribution des contraintes et du champ d'enfoncement décrites en ¹⁷³ qui permettent d'exprimer la force appliquée F_0 pour une sphère non-adhésive de module de Young E_l , son enfoncement correspondant δ_0 et la raideur du contact k_c , sous des formes normalisées telles que :

$$\Pi_0 = \frac{2R}{E_l^* r_a^3} F_0 \quad 1.27$$

$$\Delta_0 = \frac{R}{r_a^2} \delta_0 \quad 1.28$$

$$E_{\text{éq}} = \frac{k_c}{2r_a E_l^*} \quad 1.29$$

où E_l^* est le module de Young de la lentille normalisée par son coefficient de Poisson, Π_0 est l'expression normalisée de la force F_0 pour une sphère non-adhésive, Δ_0 est l'expression normalisée de l'enfoncement dans le cas de la sphère non-adhésive et $E_{\text{éq}}$ est la raideur du contact normalisée. Avec les deux relations (1.26) et (1.28) et l'expression de l'énergie d'adhésion en fonction de la transformée de la distribution des contraintes (équation 8 de ¹⁵⁶ non présentée ici), l'équation JKR peut être étendue au cas d'un film élastique supporté par un substrat solide suivant l'expression renormalisée¹⁵⁶ :

$$\frac{F}{r_a^{3/2} \sqrt{6\pi}} = \frac{1}{\sqrt{6\pi}} \frac{E_l^* r_a^{3/2}}{2R} \Pi_0 - \sqrt{\frac{4W_a E_s^*}{3}} \frac{E_{\text{éq}}}{\Gamma} \quad 1.30$$

où Γ est la transformée des contraintes de surface normalisée et s'écrit : $\Gamma = (L_f/r_a)^{3/2} \sqrt{4\pi W_a R^2 / L_f^3 E_f^*}$. E_s^* est le module de Young normalisé du substrat. Dans le système de variables normalisées (F_N, r_{aN}) (équation 1.20) pour JKR, l'expression 1.29 se ramène à :

$$F_N = r_{aN} \frac{E_l^* \Pi_0}{2} - \frac{K}{\Gamma} \sqrt{W_a \frac{4E_s^*}{3}} \quad 1.31$$

avec $K = E_{\text{eq}}$ le module équivalent du système. La prise en compte des effets de taille finie du film dans le modèle JKR, se traduit dans l'équation 1.31 par :

- une modification du rayon de contact normalisé *via* un terme proportionnel à la fois au module de la lentille normalisé et à la force appliquée pour une sphère non adhésive Π_0 .
- la prise en compte de la contribution du substrat sous-jacent *via* son module de Young normalisé E_s^* et par le terme Γ , traduisant la modification du champ des contraintes induite par l'épaisseur finie du film.

Pour un jeu donné de paramètres mécaniques du système (E_s^*, E_f^*, E_l^*) il est possible de déterminer l'évolution de ces contributions supplémentaires Π_0 , E_{eq} et Γ en fonction du rapport r_a / L_f , Figure 1.10.

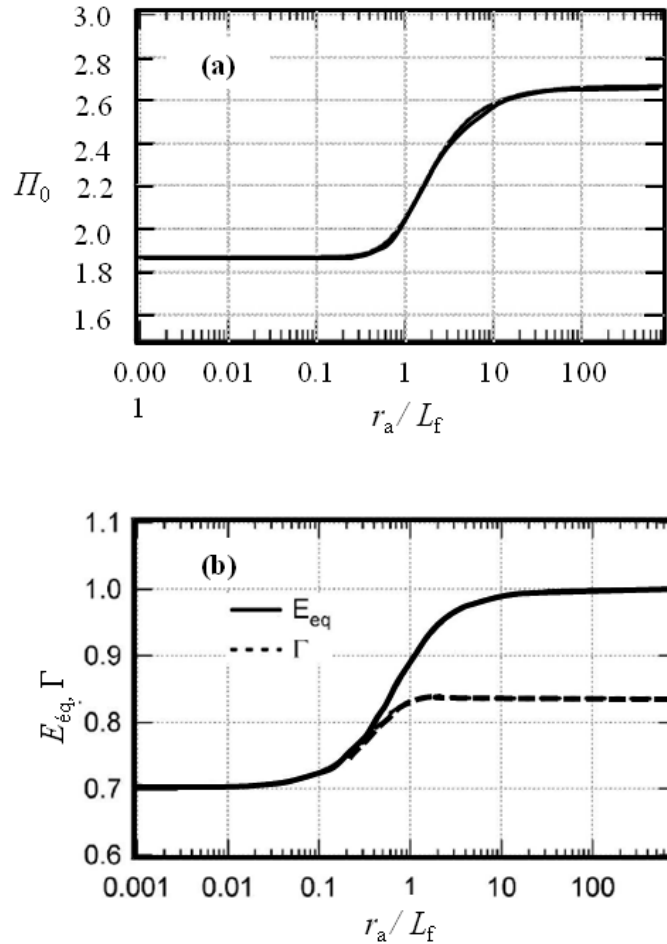


Figure 1.10 : (a) Force normalisée Π_0 pour une sphère non adhésive en contact avec un film supporté par un substrat rigide, en fonction du rapport r_a / L_f . (b) Raideur du contact normalisée E_{eq} (ou module effective du système) en fonction du rapport r_a / L_f . Les paramètres sont ceux des expériences de Tardivat *et al.* ¹⁵⁹ : $E_l^* = 2$ MPa, $E_f = 3,5$ MPa, $E_s = 2.10^5$ MPa et les coefficients de Poisson $\nu_f = 0,5$ et $\nu_s = 0,25$.

D'après les figures 1.10(a) et (b), les variables Π_0 , E_{eq} et Γ présentent une transition autour de $r_a \sim L_f$, entre deux régimes :

- un régime grandes épaisseurs L_f ($r_a/L_f \ll 1$) où $\Pi_0 \sim 2$, $E_{eq}/\Gamma \sim 1$. L'équation 1.30 devient alors : $F_N \sim r_{aN} E_l^* - \sqrt{W_a 4E_s^*/3}$. La réponse du système est alors celle du film élastique et est dominée par le module du film E_f .
- un régime petites épaisseurs ($r_a/L_f \gg 1$), où $\Pi_0 \sim 2,8$, $E_{eq}/\Gamma \sim 1,1$. L'équation 1.30 devient alors : $F_N \sim 1.4 r_{aN} E_l^* - \sqrt{W_a 4E_s^*/3}$. La réponse du système est alors celle du substrat et est régie par la raideur du contact lentille/substrat soit, par le module E_l de la lentille (le substrat étant supposé infiniment rigide).

• En pratique

Ce modèle fait intervenir 8 paramètres différents : pour la lentille, son module E_l , son rayon R ; pour le film, son module E_f , son coefficient de Poisson ν_f et son épaisseur L_f et pour le substrat dur, son module E_s et son coefficient de Poisson ν_s . Enfin, il prend en compte l'énergie thermodynamique d'adhésion du système W_a . Sur ces 8 paramètres, il est possible d'en déterminer 6 indépendamment : R , E_l , L_f , ν_f , E_s , ν_s grâce à différentes techniques de mesures présentées au chapitre suivant. Il devient alors possible, en principe, de déterminer soit le module élastique du film mince, soit l'énergie d'adhésion. La Figure 1.11 représente les courbes théoriques obtenues à partir de cette modélisation, pour plusieurs épaisseurs de film (1 à 100 μm) ainsi que deux cas extrêmes, celui où le substrat est nu (à même énergie d'adhésion) et celui où il est recouvert d'un film élastique très épais pouvant être considéré comme un milieu semi-infini et donc relevant de la description JKR. Les paramètres expérimentaux sont, pour les modules élastiques de la lentille $E_l = 2 \text{ MPa}$, du film $E_f = 3,5 \text{ MPa}$, du substrat $E_s = 2.10^5 \text{ MPa}$; pour les coefficients de Poisson du film, $\nu_f = 0,5$ et du substrat $\nu_s = 0,25$. L'énergie d'adhésion du système est prise à 40 mN/m et le rayon de la sphère $R = 1 \text{ mm}$.

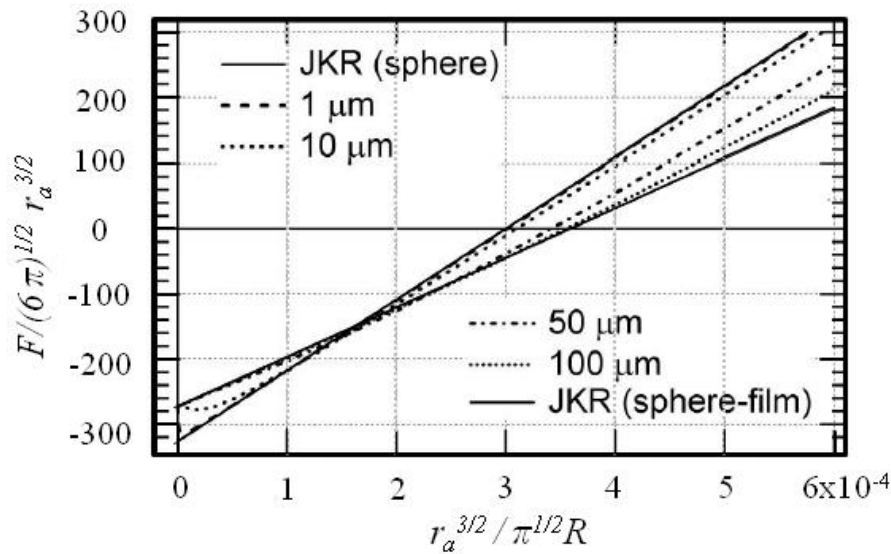


Figure 1.11 : En pointillé : forces renormalisées fonction du rayon de contact renormalisé, calculées dans l'approche de Barthel, pour différentes épaisseurs du film élastique (1, 10, 50 et 100 μm). En traits continus sont représentées les asymptotes JKR obtenues pour un substrat rigide sans revêtement élastique, (pente la plus élevée) et pour un film épais élastique (« sphere-film »), courbe de pente la plus faible.

La Figure 1.11 montre que des films élastiques de moins de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ont une courbe en force confondue avec celle JKR du substrat est nu. Ils ne seront pas ressentis par l'indenteur, autrement dit, la sonde ne sentira que le substrat dur sous-jacent pour les aires de contact analysées. D'autre part, on peut distinguer deux zones sur les courbes des films plus épais : une zone à petites aires de contact, où les effets de taille finie du film sont révélés via la courbure de la courbe (courbe $50\ \mu\text{m}$) qui traduit une déviation à la linéarité de JKR renormalisé, comme ce qui avait été observé par Tardivat *et al.*¹⁵⁹. La seconde région est à grandes aires de contact, où les courbes deviennent linéaires et rejoignent la courbe JKR lorsque le film est entièrement comprimé (droites parallèles à très grandes aires de contact).

Questions en suspens

Ces effets de taille finie liés au film mince élastique sont particulièrement fins et posent plusieurs questions auxquelles nous nous sommes confrontés à savoir : par des expériences de type test JKR classique, avons-nous une précision suffisante pour d'une part, tester la validité de la description de Barthel et d'autre part, si elle est valide, utiliser cette description pour prendre en compte les effets de taille finie et déduire le module élastique de films élastomères d'épaisseurs micrométriques, supportés par un substrat rigide ? Est-il possible de mettre en évidence des changements de module de Young pour des matériaux réticulés sous forme de films très minces ?

Nous présentons maintenant les systèmes expérimentaux et les expériences que nous avons conduites pour tenter de répondre à ces questions.

Chapitre 2

Fabrication de films élastomère micrométriques

Table des matières

2.1	Matériaux utilisés	222
2.1.1	L'élastomère: le polydiméthylsiloxane	222
2.1.2	Le substrat solide : la surface de silice	223
2.2	Choix d'un dispositif expérimental.....	223
2.2.1	Dépôt par écrasement d'une goutte de PDMS.....	223
2.2.2	Dépôt par « spin-coating »	224
2.2.3	Dépôt par « Dip-coating »	225
2.3	Caractérisation des films par réflectométrie	226
2.3.1.	Principe de la mesure par réflectométrie	226
2.3.2.	En pratique	227
2.3.3.	Fabrication de lentilles élastomère	228
2.3.4.	Protocole expérimental : formation de gouttes d'élastomère	229
2.3.5.	Silanisation des lames de verre.....	229
2.4	Caractérisation du rayon de courbure des lentilles.....	230

Introduction

L'un des premiers objectifs de ma thèse a été de mesurer des propriétés élastiques de films minces supportés, par la technique JKR, présentée dans le chapitre précédent. Dans ce but, nous avons mis au point un protocole permettant de réaliser de manière contrôlée et reproductible des films minces réticulés d'élastomères, d'épaisseurs constantes homogènes en volume et déposés sur des wafers de silicium. Nous avons voulu fabriquer des films d'épaisseurs allant de la centaine de micromètres à l'épaisseur la plus petite possible. Plusieurs méthodes ont été testées (écrasement, spin-coating) avant de converger vers un protocole de fabrication qui donnait des résultats reproductibles et fiables, par la méthode de dip-coating. Nous avons aussi fabriqué des lentilles élastiques de dimensions millimétriques, en nous basant sur un procédé décrit par Chaudhury¹⁷⁴.

Organisation du chapitre

Nous commençons ce chapitre par une présentation des matériaux choisis pour fabriquer des films élastomères de PDMS d'épaisseurs micrométriques.

Nous présentons ensuite le principe chimique de réticulation de ces élastomères ainsi que le protocole expérimental choisi pour réaliser les films. Nous présentons également la technique de caractérisation de ces films (réflectométrie).

Enfin, nous décrivons le protocole suivi pour réaliser des lentilles (demi-sphères) en élastomère et la façon dont nous avons caractérisé leur rayon de courbure.

2.1 Matériaux utilisés

Nous avons choisi un élastomère utilisé dans de nombreuses études de films minces, en particulier celle de Leroy *et al.*¹⁷⁵⁻¹⁷⁶, qui ont fait une étude en épaisseur (1mm à 500 nm) du module élastique de films spin-coatés à l'aide d'un appareil à forces de surfaces. Notre recherche s'inscrit dans la continuité de ces travaux¹⁷⁷.

2.1.1 L'élastomère: le polydiméthylsiloxane

L'élastomère choisi est à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) industriel (Sylgard 184, Dow Corning). Il est formé d'un mélange dont le détail de la formulation n'est pas connu. La viscosité de la base est de l'ordre de 5500 mPa.s. La viscosité du réticulant est de 100 mPa.s.

Réticulation du Sylgard 184

Les proportions utilisées pour former un mélange de PDMS réticulable sont de 10:1 en volume, c'est-à-dire que l'on prélève 20 ml de base pour 2 ml de réticulant. Les deux composants sont ajoutés dans un récipient en plastique, puis mélangés à la main vigoureusement avec une spatule métallique. Lorsque le mélange est bien homogène, il est placé dans un dessiccateur relié à une pompe à vide, afin de le dégazer. Ce pompage dure environ 15 minutes sous une pression de l'ordre du millibar. Une fois que toutes les bulles d'air ont disparu, le mélange devient transparent et est utilisé sur le champ car la réticulation a commencé lentement durant le temps de pompage.

2.1.2 Le substrat solide : la surface de silice

Nous avons choisi de déposer les films d'élastomère à la surface de wafers de silicium comme lors de la fabrication de couches greffées (cf. partie I, chap. 4). Les wafers utilisés ont une orientation (100) et une épaisseur de 475 μm .

2.2 Choix d'un dispositif expérimental

De nombreuses techniques de fabrication de films existent de nos jours (spin-coating, Langmuir-Blodgett, évaporation en phase vapeur *etc.*). Les difficultés posées par ces techniques de fabrication sont le contrôle de l'homogénéité en volume des films et de leur épaisseur lorsque celle-ci devient fine, i.e. en-dessous du millimètre. L'intérêt du dépôt sur wafer de silicium est, comme dans le cas des couches greffées, de fournir un bon contraste optique pour les analyses d'épaisseur et la mesure du rayon de contact avec la lentille, dans les expériences JKR.

2.2.1 Dépôt par écrasement d'une goutte de PDMS

Nous avons d'abord eu l'idée d'écraser une goutte de PDMS + réticulant entre un wafer de silicium et une lame de verre, séparés par des cales de Mylar d'épaisseur égale à celle du film souhaité. La lame de verre est traitée pour être oléophobe et pouvoir ainsi être décollée facilement du film réticulé. Le système (wafer + goutte de PDMS) est alors écrasé par un poids de 1 kg posé sur le dessus de la lame de verre, avant d'être mis à réticuler, Figure 2.1. Cette méthode ne nous a permis d'obtenir que des films d'épaisseurs L_f , comprises entre 15 et 140 μm , comme indiqué dans le Tableau 2.1, pour trois séries de films issus de trois mélanges différents. De plus, les épaisseurs obtenues sont systématiquement plus grandes d'une dizaine de micromètres en moyenne, que celles attendues d'après l'épaisseur des feuilles de Mylar. Nous les avons mesurées grâce à un profilomètre à contact et par microscopie optique (mesure d'une vue de côté).

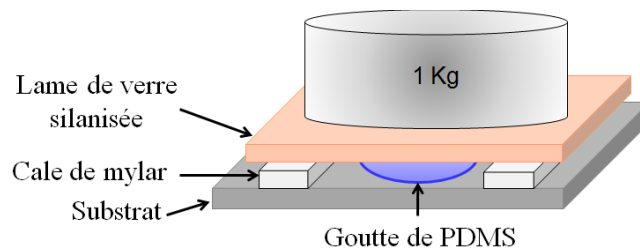


Figure 2.1: Schéma du montage. La goutte de mélange (bleu) est écrasée sous un poids de 1 kg, par une lame de verre silanisée sur un substrat de silicium et encadrée par des cales de mylar définissant l'épaisseur de film à obtenir.

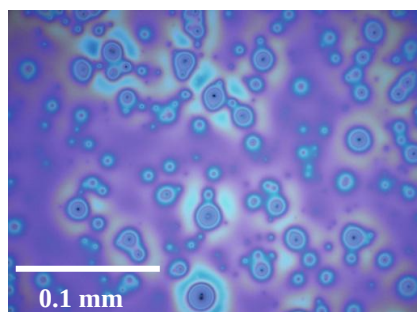
Epaisseur des cales de Mylar (μm)	5	12	18	23	36	50	100
Série 01: L_f ($\pm 5 \mu\text{m}$)		16 et 32				61	100
Série 02: L_f ($\pm 5 \mu\text{m}$)				30		46	139
Série 03: L_f ($\pm 5 \mu\text{m}$)	30	25	42		65		

Tableau 2.1 : Epaisseurs L_f des films de PDMS réticulé fabriqués par écrasement, pour trois bains de PDMS différents. Les mesures ont été faites par profilométrie et microscopie optique.

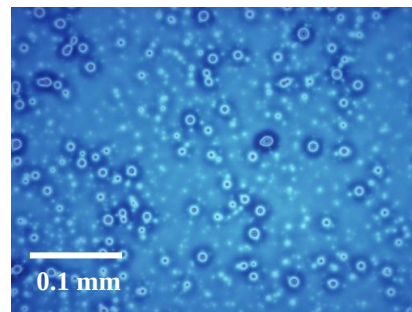
Cette méthode ne donnant pas accès à des épaisseurs faibles, nous avons essayé la technique de “spin-coating” utilisée dans de nombreuses applications industrielles (microélectronique, traitement de surfaces *etc.*) et dans les études menées par S. Leroy¹⁷⁵.

2.2.2 Dépôt par « spin-coating »

Une goutte du mélange PDMS-réticulant dilué dans du toluène est déposée sur un wafer de silicium. La surface est mise en rotation à une vitesse dépendant de l'épaisseur de film visée. Le mélange liquide s'étend alors sur toute la surface de manière radiale grâce à la force centrifuge et s'amincit jusqu'à parvenir à son épaisseur d'équilibre¹⁷⁸. Nous avons réalisé plusieurs films avec des concentrations en polymère de 7%, 10% et 20% pour varier l'épaisseur. L'observation au microscope montre de nombreuses hétérogénéités (Figure 2.2) dues à des poussières ou à des nodules traduisant une réticulation hétérogène.



(a)



(b)

Figure 2.2: La photo (a) correspond à un film spin-coaté d'épaisseur 500 nm, avec une concentration à 7% de PDMS en solution. La photo (b) montre l'état de surface d'un film spin-coaté d'épaisseur 1 μm avec une concentration de PDMS en solution à 10%.

Nous avons essayé de changer plusieurs fois le protocole utilisé en faisant homogénéiser le PDMS avec le solvant avant d'ajouter le réticulant, en filtrant le solvant, en changeant de solvant (heptane), pour diminuer les apports de poussières par le solvant, en vain. N'arrivant pas à obtenir des films homogènes en volume, nous nous sommes tournés vers une autre technique largement utilisée dans les fabrications de films minces, appelée le « Dip-coating » présentée maintenant.

2.2.3 Dépôt par « Dip-coating »

La méthode de « dip-coating » consiste à plonger une surface dans un bain du liquide dont on veut la recouvrir, puis à la retirer à vitesse donnée constante. Le liquide se dépose alors sur la surface avec une épaisseur qui dépend de la vitesse de tirage, suivant la loi de Landau Levich Derjaguin (LLD) :

$$L_f = 0.94\kappa^{-1} \left(\frac{\eta v}{\gamma} \right)^{2/3} \quad 2.1$$

où κ^{-1} est la longueur capillaire du liquide et γ sa tension de surface. L'équation 2.1 montre que l'épaisseur obtenue résulte d'une compétition entre la viscosité du fluide tiré et sa tension de surface. Nous avons utilisé le montage schématisé sur la Figure 2.3.

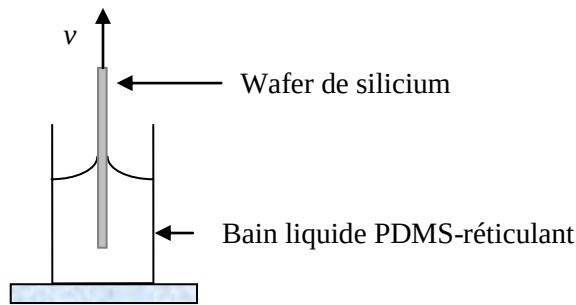


Figure 2.3: Schéma du montage de dip-coating. La surface solide se déplace à la vitesse v ($1\mu\text{m.s}^{-1} < v < 1\text{ mm.s}^{-1}$) et le bain liquide élastomère-réticulant est fixe.

Le wafer de silicium dont la surface a été activée par un nettoyage UV-Ozone (cf. 4.1.2 chap. 4, I), est fixé à un support relié à moteur pas à pas qui permet de monter ou de descendre le wafer par rapport au bain liquide de PDMS à des vitesses allant de $1\mu\text{m.s}^{-1}$ à 1 mm.s^{-1} , sur une plage de 15 cm. Typiquement, nous tirons un film de PDMS sur une distance de 3 cm pour être sûr d'avoir une zone d'épaisseur constante suffisante pour effectuer des mesures JKR et s'affranchir ainsi des effets de bourrelets au bord inférieur qui apparaissent pour des longueurs de tirage inférieures à 1 cm. En effet, la bordure inférieure du wafer est recouverte d'une couche de PDMS plus épaisse que le reste de la surface solide car cette couche n'a pas eu le temps d'être drainée par la gravité. De ce fait, lorsque le wafer est posé horizontalement, cette couche liquide a tendance à se re-étaier vers le reste du film, l'épaississant sur une distance d'étalement contrôlée par les effets de tension de surface et de viscosité.

Une fois la surface recouverte d'une épaisseur de polymère donnée, elle est mise de côté jusqu'à ce que tous les autres films aient été tirés. Ils sont alors mis à réticuler dans une étuve à 80°C pour la nuit. Tous les wafers sont placés au même moment dans l'étuve afin d'être tous dans les

mêmes conditions de réticulation rapide (la réticulation à température ambiante étant lente). L'épaisseur des films est ensuite mesurée par interférométrie optique ou microscopie optique. Le principe de ces mesures sera présenté au paragraphe suivant.

Nous avons réalisé ainsi trois séries de films élastiques, une série étant faite à partir d'un même bain de mélange élastomère-réticulant.

2.3 Caractérisation des films par réflectométrie

Les épaisseurs des films sont mesurées par réflectométrie optique ou microscopie optique si elles sont supérieures à la gamme d'épaisseurs mesurables par le réflectomètre.

2.3.1. Principe de la mesure par réflectométrie

Le principe de la mesure par réflectométrie est illustré sur la Figure 2.4. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur la surface étudiée grâce à une fibre optique. Une partie de la lumière se réfléchit sur la surface du film, tandis qu'une autre partie traverse le film d'épaisseur L_f et se réfléchit sur le substrat. Les deux réflexions sont récupérées par la fibre optique et analysées par un interféromètre. La différence de marche entre les deux rayons réfléchis vaut: $\psi_m = 2nL_f$ en incidence normale, où n est l'indice optique du film. Il y a interférence destructive si $\psi_m = (2p + 1)\lambda/2$ où p est un entier quelconque, c'est-à-dire, pour les longueurs d'onde égales à : $4nL_f/(2p + 1)$. L'intensité réfléchie varie donc avec la longueur d'onde λ sous la forme:

$$I_r = I_0 + A \cos\left(\frac{4\pi n L_f}{\lambda}\right) \quad 2.2$$

où I_0 est l'intensité réfléchie par le substrat en l'absence de film et A son amplitude. Le spectre de la lumière réfléchie présente donc des oscillations dépendant de l'épaisseur du film (intensité fonction de la longueur d'onde). En particulier, plus le film sera épais, plus les oscillations seront nombreuses et resserrées. Il est ainsi possible de tracer le coefficient de réflexion $R_\lambda(\lambda) = I_r/I_0$ en fonction de la longueur d'onde, et connaissant l'indice n du milieu, d'en déduire l'épaisseur L_f par un ajustement numérique.

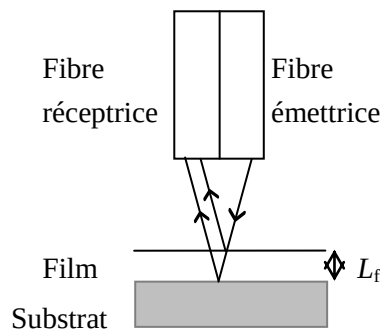


Figure 2.4: Schéma du principe du réflectomètre. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un film solide, transparent via la fibre émettrice. Les rayons réfléchis sont récupérés par la fibre réceptrice.

2.3.2. En pratique

Nous avons utilisé un réflectomètre commercial (Ocean Optics) pour effectuer les mesures d'épaisseur. Il donne une mesure précise à 0,1 nm près. On utilise une lampe dont le spectre s'étend de 360 à 1700 nm, qui vient éclairer l'échantillon grâce à une fibre optique servant aussi à collecter la lumière réfléchie. L'intensité réfléchie reçue par le spectromètre est ajustée en réglant le « temps d'intégration » du réflectomètre, pendant lequel la fibre acquiert du signal. Pour le wafer de silicium seul, ce temps est de l'ordre de 100 ms, mais pour des films de PDMS il est de 1000 ms.

Avant de faire une mesure, il faut enregistrer l'intensité réfléchie par le substrat seul, afin de pouvoir ensuite normaliser l'intensité réfléchie en présence de film pour avoir un coefficient de réflexion compris entre 0 et 1. Cette étape permet également de positionner au mieux la fibre optique par rapport à la surface étudiée de sorte que l'intensité réfléchie soit la plus grande possible. Cette distance optimale entre la sortie de la fibre et le substrat est de l'ordre de 2 à 3 cm. On mesure aussi le bruit de fond en déconnectant la fibre de sa source, qui sera soustrait au signal réfléchi. La Figure 2.5 donne un exemple de réflectivité obtenue pour un film de PDMS.

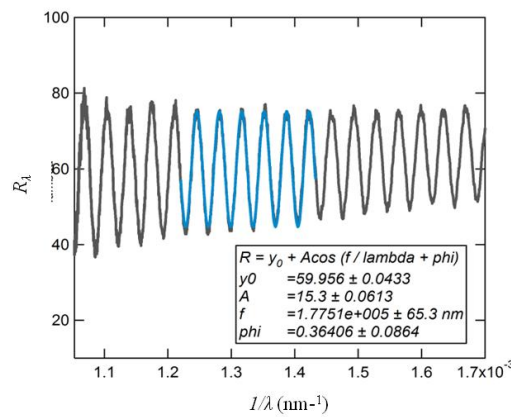


Figure 2.5 : Coefficient de réflexion R_f en fonction de l'inverse de la longueur d'onde (en noir) pour un film tiré à la vitesse $v = 3 \mu\text{m/s}$. L'ajustement numérique (en bleu) est une fonction sinus dont les paramètres sont indiqués sur le graphique.

L'épaisseur déterminée par l'ajustement numérique est $L_f = 9,888 \mu\text{m} \pm 0,004 \mu\text{m}$. Pour estimer d'éventuelles petites inhomogénéités d'épaisseur, plusieurs mesures sont faites sur la zone « homogène » de chaque film et moyennées. Dans le Tableau 2.2, les valeurs moyennes et l'écart-type de la distribution d'épaisseur mesurée sont indiqués. Cet écart-type est de $\pm 0,5 \mu\text{m}$, que nous considérerons comme l'incertitude sur les épaisseurs des films.

Vitesse de tirage v ($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	1	1,5	3	6,4	20	25	35	100
Épaisseur attendue (eq. 2.1) (μm)	4,6	6	9,8	16	34		49,3	99
Série 1 : L_f ($\pm 0,5 \mu\text{m}$)		8,6	18	15,98			46,3	95
Série 2 : L_f ($\pm 0,5 \mu\text{m}$)	5,46		17,15		30,76		46,06	64
Série 3 : L_f ($\pm 0,5 \mu\text{m}$)	5,67					37,91	52,4	102

Tableau 2.2: Epaisseurs L_f des différents films réalisés selon leur série et la vitesse de tirage du wafer.

Nous avons tracé les épaisseurs mesurées en fonction de la vitesse de tirage sur la Figure 2.6 et comparé ces mesures aux épaisseurs attendues par la loi LLD, en prenant pour le mélange PDMS + réticulant, une viscosité initiale de 4000 mPa.s et une tension de surface de 21 mN.m⁻¹.

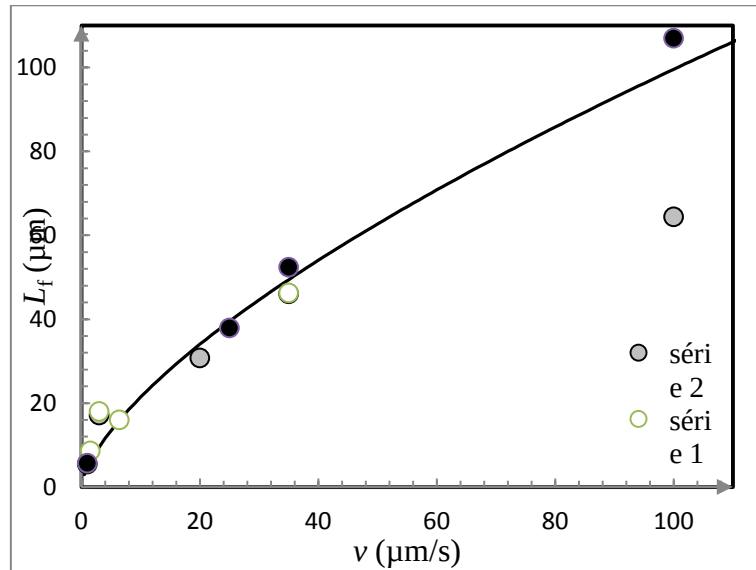


Figure 2.6: Epaisseurs L_f des films tirés en fonction de la vitesse de tirage v , pour les trois séries réalisées à partir de trois bains de PDMS différents, série 1 (●), série 2 (○), série 3 (●). La courbe en trait continu représente les épaisseurs attendues par la loi LLD (équation 2.1) en fonction de la vitesse de tirage v .

Les épaisseurs mesurées correspondent bien aux épaisseurs attendues par la loi LLD à quelques exceptions près. Pour les films de la série 2 : la valeur expérimentale à 3 μm.s⁻¹ est supérieure à sa valeur attendue. Ce film a été tiré le dernier, c'est-à-dire environ 4h30 après formation initiale du mélange base + réticulant. Pendant cette durée, le mélange liquide a commencé sa réticulation ce qui a engendré une augmentation de la viscosité du fluide. L'épaisseur attendue calculée pour la viscosité initiale du mélange n'est donc plus correcte. En revanche, nous n'avons pas d'explication pour le film de la série 2 tiré à 100 μm/s.

2.3.3. Fabrication de lentilles élastomère

Pour sonder les propriétés mécaniques des films d'élastomère micrométriques, nous avons utilisé un test JKR¹⁷⁷ basé sur la formation d'un contact avec un indenteur sphérique souple, fabriqué avec le même élastomère que l'on appelle par la suite une « lentille » de part sa forme en demi-sphère. Nous avons choisi le même matériau que les films de PDMS afin de minimiser le nombre de paramètres du système. En particulier, on connaît le travail thermodynamique d'adhésion PDMS/PDMS¹⁷⁴.

La principale difficulté que nous avons rencontrée a été de fabriquer des lentilles suffisamment petites (rayon de courbure inférieur à 0,8 mm) pour mesurer la déformation du film de manière fine. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, le modèle de Barthel¹⁷⁹ prévoit qu'à petits rayons de contact ($r_a \ll L_f$), les effets de taille finie du film se font plus sentir qu'à grands rayons de contact (r_a

$\gg L_f$). Pour obtenir ce petit rayon de contact il est nécessaire d'avoir des lentilles de rayon de courbure les plus petits possibles.

2.3.4. Protocole expérimental : formation de gouttes d'élastomère

Nous avons repris la méthode utilisée par Deruelle et mise en place par Chaudhury^{174,180} pour obtenir des gouttes réticulées d'élastomère ou lentilles.

Les lentilles sont fabriquées à partir du bain liquide de PDMS utilisé pour une série de films. Une pipette pasteur est plongée dans le bain d'élastomère, puis des gouttes sont déposées délicatement sur une surface de verre (cf. Figure 2.7) préalablement traitée de manière à être non mouillante pour le PDMS (nous décrirons le protocole de ce traitement au paragraphe suivant). Si les gouttes sont suffisamment petites pour que les effets de la gravité soient négligeables, elles auront une forme de calotte sphérique au rayon de courbure bien défini comme représentées sur la Figure 2.7. Cette condition est remplie lorsque l'épaisseur de la goutte est petite devant la longueur capillaire du couple PDMS-air, $\kappa^{-1} = 2,13$ mm. En pratique, les gouttes déposées ont des rayons de courbure variant de quelques centaines de micromètres à 1 mm, ce que nous vérifions par microscopie optique comme détaillé au 2.4.

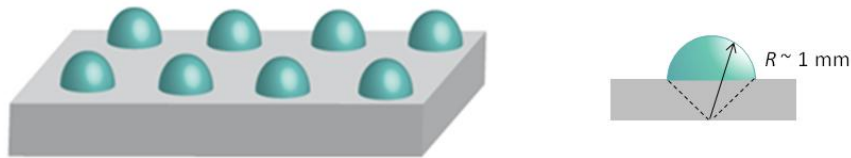


Figure 2.7: Dépôt de gouttes de PDMS millimétriques sur une surface de verre oléophobe. R est le rayon de courbure de la lentille.

2.3.5. Silanisation des lames de verre

Les surfaces sur lesquelles sont déposées les lentilles sont des lames de verre de microscope traitées par une solution très diluée ($c < 0.1$ %) de trichlorosilanes perfluorés pour obtenir une monocouche de silanes greffés en surface et rendre ainsi la surface oléophobe.

En pratique, une lame de verre est rincée au toluène puis nettoyée par traitement UV-Ozone pendant une heure, pour activer les groupes silanol de la surface de silice. Elle est ensuite plongée dans un bécher rempli d'octane et dans lequel quelques gouttes de trichlorosilane perfluoré (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane, ALDRICH) ont été ajoutées, de façon à garder une concentration inférieure à 0.1 %. Les groupes silanol de la surface de silice réagissent avec les groupes Si-Cl du silane en formant des liaisons covalentes comme représenté de façon schématique sur la Figure 2.8. L'excès de silane est ensuite rincé avec du chloroforme (ALDRICH).

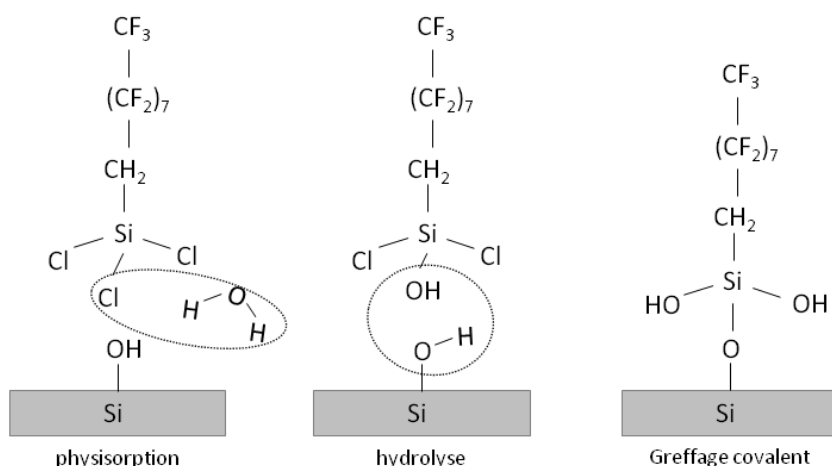


Figure 2.8: Réaction de greffage d'une monocouche de silanes sur une surface de silice.

L'intérêt de cette modification de la surface de verre est double : une fois la réticulation terminée, les lentilles se détachent facilement de la lame car elles ne sont pas liées à la surface de silice grâce à la couche protectrice de silanes en surface. L'angle de contact obtenu pour une goutte liquide de PDMS sur ce type de surface est de 68° , d'où l'obtention d'une goutte sphérique en mouillage partiel sur la surface.

2.4 Caractérisation du rayon de courbure des lentilles

Nous avons d'abord cherché à caractériser le rayon de ces lentilles par la méthode optique de vue de côté. Disposant d'un montage de mesure des angles de contact réalisé avec une caméra et un objectif macro, la précision sur les mesures des rayons de courbure des lentilles était limitée à 0,1 mm. Nous avons alors choisi d'utiliser un dispositif de plus fort grandissement, avec un microscope Olympus B51 muni d'un objectif x 20. Avec cet objectif, on arrive, en multipliant les mesures sur la même lentille à connaître le rayon de courbure avec une précision de l'ordre de 0,005 mm.

Plus précisément, pour chaque lentille, les images prises au microscope avec différents grossissements (x 10, x20) sont analysées grâce au logiciel de traitement d'images, ImageJ, afin d'en déduire leur rayon de courbure. Un cercle est ajusté pour passer le mieux possible par le sommet de la lentille et le rayon de ce cercle est mesuré automatiquement *via* les « set measurements ». Nous avons présenté quelques unes de ces images prises pour une lentille de rayon de courbure 0,459 mm, avec un grossissement x20 afin de montrer l'état de sa surface et sa forme sphérique (cf. Figure 2.9). Les mesures obtenues sont précises à 5 μm près.

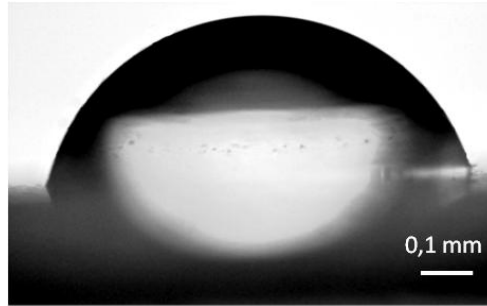


Figure 2.9 : Vue de profil au microscope d'une goutte réticulée de PDMS, de rayon de courbure $R = 0,459 \pm 0,005$ mm, avec un grossissement $\times 20$, soit : $0,98 \mu\text{m}$ pour 1 pixel.

Nous avons répertorié dans le Tableau 2.3 les rayons de courbure des différentes lentilles utilisées, mesurés par microscopie optique (séries 2 et 3). Ils sont tous inférieurs à 1 mm.

n° lentille	1	2	
Série 2: R (mm) $\pm 5 \mu\text{m}$	0,459	0,571	
n°lentille	3	4	5
Série 3: R (mm) $\pm 5 \mu\text{m}$	0,561	0,612	0,858

Tableau 2.3 : Tableau répertoriant les rayons R des lentilles, mesurés par microscopie optique, pour les séries 2 et 3. Les mesures sont faites à $5 \mu\text{m}$ près.

En résumé

L'un des objectifs de ma thèse a été de réaliser de manière contrôlée des films d'élastomères réticulés, micrométriques, homogènes en épaisseur et en volume. Après de nombreux essais, nous avons trouvé que la meilleure méthode expérimentale pour réaliser ce type de films était le dip-coating. Nous avons fabriqué plusieurs séries de films de PDMS, d'épaisseurs allant de 5 à $100 \mu\text{m}$. Nous avons caractérisé les films par réflectométrie optique et trouvé un bon accord entre l'épaisseur mesurée et celle prévue par LLD.

Pour étudier leurs propriétés mécaniques, nous avons fabriqué des lentilles demi-sphériques dans le même matériau, de façon à ce qu'elles soient élastiques et aient les mêmes propriétés chimiques (tension de surface) que les films. Les lentilles élaborées avaient des rayons de courbure allant de 0,5 mm à 1 mm et nous avons montré que la précision sur les rayons de courbure était typiquement de $5 \mu\text{m}$.

Chapitre 3

Résultats et discussion des mesures JKR sur des films minces élastomériques

Table des matières

3.1. Dispositif expérimental : le test JKR utilisé.....	234
3.1.1 Description du montage expérimental	234
3.1.2 Sensibilités.....	236
3.2. Protocole expérimental	237
3.2.1 Positionnement de la lentille et de l'échantillon.....	237
3.2.2 Formation d'un contact minimal	238
3.2.3 Compression quasi-statique de l'échantillon.....	238
3.3. Résultats des mesures JKR sur des films minces d'élastomère.....	239
3.3.1 Cas classique : milieu semi-infini.....	239
3.3.2 Effet de l'épaisseur des films élastomère	242
3.4. Discussion : comparaison au modèle de Barthel ¹⁸¹	243
3.4.1 Sensibilité du modèle aux différents paramètres du système	244
3.4.2 Comparaison aux résultats expérimentaux	250
Annexe 1: Module de Young et énergie d'adhésion des lentilles utilisées	258
Annexe 2: Résultats des tests JKR effectués sur deux séries de films minces de PDMS	259
Annexe 3: Sensibilité de la pente des courbes en force sur la lentille utilisée: série 3....	260

Organisation du chapitre

Ayant réussi à réaliser des séries de films minces élastiques de polymères de manière contrôlée et reproductible, nous avons caractérisé leurs propriétés mécaniques à l'aide du test JKR disponible dans l'équipe, que nous présentons en premier dans ce chapitre avec le protocole expérimental suivi.

Nous examinons ensuite les résultats en force obtenus sur deux séries de films mis en contact avec des lentilles de propriétés mécaniques et de taille variables.

Enfin, nous présentons l'analyse de ces résultats réalisée à l'aide du modèle numérique de Barthel¹⁸¹, présenté à la fin du chapitre 1.

3.1. Dispositif expérimental : le test JKR utilisé

Le test JKR utilisé permet d'étudier le contact entre une lentille sphérique d'élastomère et une surface solide recouverte éventuellement d'une couche élastique. En imposant un cycle de compression-décompression à la lentille en contact avec la surface solide, on mesure le rayon de l'aire de contact, r_a , et la force F , résultant d'un petit déplacement imposé à la lentille. Durant cette thèse, nous nous sommes concentrés sur des expériences de compression de la sphère, sans nous intéresser à la construction de l'adhésion dans le contact (réaction de surface, interdigitation), révélée par l'analyse des décompressions.

3.1.1 Description du montage expérimental

La Figure 3.1 présente schématiquement le montage expérimental utilisé, posé sur une table anti-vibration. Nous avons repris le montage développé par M. Deruelle puis N. Amouroux¹⁸²⁻¹⁸³, en modifiant le contrôle du mouvement de la lentille. Une platine MFA-PP (Newport) munie d'un moteur pas à pas et commandée par ordinateur au moyen d'une interface LabVIEW réalisée par D. Brunello et V. Klein (service Elinstru du laboratoire), permet de contrôler ce déplacement de la lentille, sur une course de 25 mm. L'intérêt de cette platine est d'avoir un contrôle plus fin du déplacement de la lentille afin d'avoir accès aux aires de contact les plus petites possibles. Elle permet notamment de faire des pas de déplacement minimaux de 100 nm, avec une résolution de 7,57 nm (garantie fabricant). L'interfaçage permet d'acquérir de façon simultanée et synchronisée, la force F , et l'image de l'aire de contact, à déplacement imposé de la lentille. L'enfoncement de la lentille peut également être mesuré à l'aide d'un capteur de déplacement (LVDT)¹⁸², mais nous n'avons pas utilisé cette possibilité durant cette thèse.

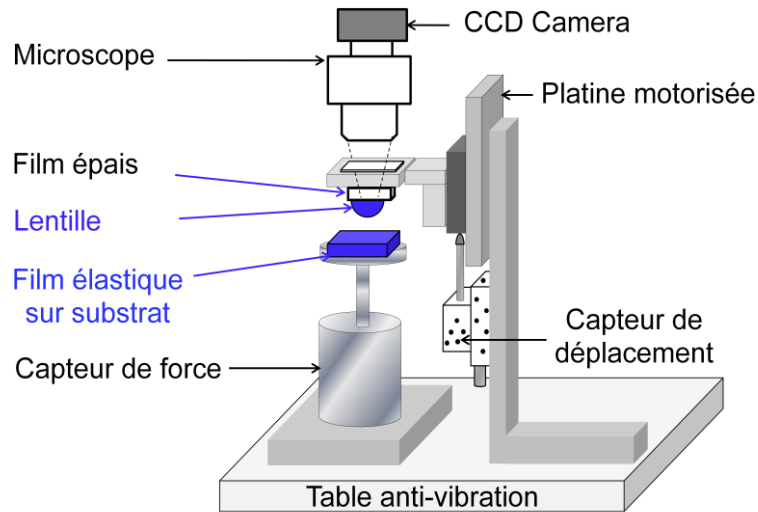


Figure 3.1 : Schéma du montage JKR utilisé. La lentille et le film élastomères ne sont pas à l'échelle.

La lentille est tenue par adhésion à un support de verre rigide, dont la position verticale est pilotée par la platine de déplacement motorisée. Un ruban épais millimétrique du même élastomère que celui de la lentille est intercalé entre celle-ci et le verre, afin de minimiser les effets de taille finie liés au petit rayon de courbure de la lentille (cf. M. Deruelle *et al.*¹⁸², 1.1.5 chap. 1). Le verre doit être nettoyé soigneusement avant la mise en contact avec cet élastomère pour assurer une bonne adhésion.

L'échantillon étudié est collé sur le plateau d'un capteur de force (« 10g »). Lorsque la lentille est mise en contact avec la surface solide et comprimée, le capteur de force se déplace proportionnellement à la force ainsi appliquée.

- **Enregistrement de l'aire de contact**

Le rayon de l'aire de contact r_a est observé *via* un microscope NIKON, relié à une caméra CCD permettant d'enregistrer les images au cours du temps. Le microscope permet de visualiser l'aire de contact en utilisant la réflexion du faisceau incident sur le substrat qui doit donc être réfléchissant (ex: silicium poli). Le grandissement du microscope+caméra est calibré avec une mire micrométrique.

Sur les premières séries de films étudiés (Séries 01, 02, 03 cf. Tableau 2.1), nous avons utilisé un objectif de microscope grossissant 3 fois, pour lequel 1 pixel sur les images correspondait à 1 μm . Nous nous sommes aperçus que les images obtenues présentaient alors souvent une erreur de pointé : $\delta r_a = 8$ pixels (soit 8 μm) sur la bordure de la zone de contact. Pour donner un ordre de grandeur, sur un rayon de contact $r_a \sim 82 \mu\text{m}$, cette erreur est de l'ordre de $\delta r_a / r_a \sim 10 \%$, ce qui est non négligeable pour les modélisations JKR utilisées par la suite afin d'analyser les propriétés mécaniques de ces films.

Un nouvel objectif de grossissement $\times 10$ a donc été utilisé sur les trois dernières séries (1, 2, 3 cf. Tableau 2.2) dont les résultats sont présentés dans la suite. L'utilisation de cet objectif nous a permis de distinguer le bord du contact du bord du halo lumineux lié au contraste optique complexe, visibles sur l'image (Figure 3.2), ce qui donne une erreur de pointé : $\delta r_a = 6$ pixels (soit 1,2 μm). En ordre de

grandeur, sur le même rayon de contact ($r_a \sim 82 \mu\text{m}$) l'erreur est alors nettement diminuée : $\delta r_a / r_a \sim 1,4\%$.

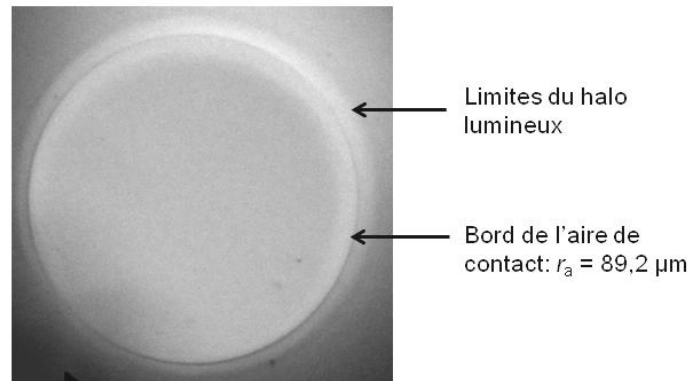


Figure 3.2: Image enregistrée pour une aire de contact d'un film mince de PDMS, visualisée avec l'objectif x 10 du microscope.

Plus l'épaisseur du film est grande et plus il est facile de distinguer les bords de l'aire de contact de ceux du halo lumineux. Mais, avec l'objectif de plus faible grossissement, les bords du halo lumineux élargissent la visualisation du bord de contact, entraînant une diminution de la précision sur la détermination de r_a . En conséquence, les expériences ont été refaites avec l'objectif x10 afin disposer de données précises.

3.1.2 Sensibilités

Les incertitudes absolues sur les mesures des variables ainsi que l'erreur de pointé sur le rayon de courbure de la lentille sont récapitulées dans le tableau suivant:

Force appliquée F	$\Delta F = 46 \mu\text{N}$
Vitesse de la lentille v	$\Delta v = 0,05 \mu\text{m/s}$
Pas de déplacement de la lentille p	$\Delta p = 7,57 \text{ nm}$
Rayon de contact r_a	Erreur de pointé : $\delta r_a \approx 8 \text{ pixels}$ avec l'objectif x3 $\delta r_a \approx 6 \text{ pixels}$ avec l'objectif x10

Tableau 3.1 : Incertitudes absolues sur la mesure de F , v et p et erreur de pointé sur R .

La plage de force utilisée s'étend de 0 à 4 mN. La plage en rayons de contact varie selon le film sondé de 0 à 120 μm . La vitesse est maintenue constante durant toute l'expérience à 0,1 $\mu\text{m/s}$.

Pour déterminer la force F , une étape de calibration du capteur de force est nécessaire. Des masselottes de masses allant de 0,5 à $3,3311 \pm 0,0001 \text{ g}$ sont posées successivement sur le plateau du capteur dont le signal en volts correspondant est enregistré. L'origine en force est déterminée par le poids de l'ensemble plateau+échantillon collé dessus. Sa mesure peut fluctuer légèrement à cause des vibrations ambiantes. Nous enregistrons donc en moyenne 60 valeurs de cette force « à vide », pendant

10 secondes afin d'avoir une meilleure précision. Cette étape est appelée : la ligne de base (ou « ldb »). Le graphe de la Figure 3.3 donne un exemple de calibration, représentant la force appliquée en fonction du signal en tension mesuré diminué de la tension sans masselottes (« ldb »). Une régression linéaire donne accès à la sensibilité du capteur de force (égale à $13,3 \pm 0,2$ mN/V). Ceci permet d'estimer l'incertitude absolue sur la mesure en force qui est de : $46 \mu\text{N}$.

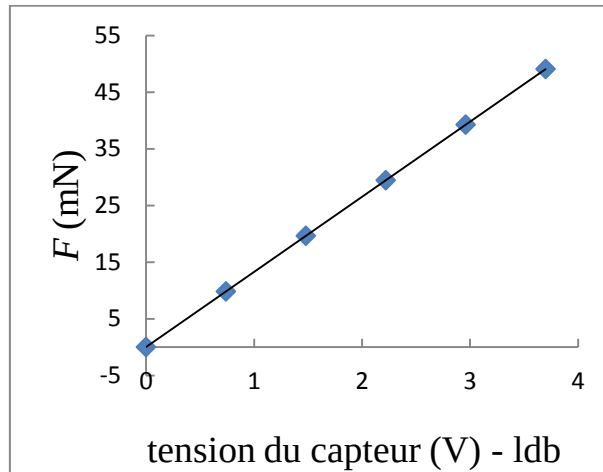


Figure 3.3 : Exemple de calibration de la force F représentée en fonction du signal en volts correspondant, auquel on a soustrait le signal à vide (ldb). La régression linéaire donne un coefficient de proportionnalité de $13,3 \pm 0,2$ mN/V.

3.2. Protocole expérimental

Dans cette étude, nous avons cherché à mesurer les modules élastiques de films d'élastomère supportés par un substrat rigide. Pour cela, nous avons utilisé les séries de films de PDMS, d'épaisseurs contrôlées croissantes de 5 à $100 \mu\text{m}$ présentées dans le Tableau 2.2 du chap. 2, en mettant les films en contact avec des lentilles élastomères de même composition. Pour un contact lentille/couche nanométrique de PDMS pur, le travail thermodynamique d'adhésion est connu et vaut deux fois la tension de surface du PDMS : $W_a = 43 \pm 1$ mN/m pour des PDMS de synthèse contrôlée¹⁸⁴⁻¹⁸⁵. Dans le cas du contact film/lentille, le matériau utilisé pour fabriquer l'élastomère contient une part de polymères à squelette siloxane légèrement différent de celui du PDMS. On ne connaît donc pas *a priori* le travail thermodynamique d'adhésion du système. Cependant, nous attendons que ce dernier soit très proche de la valeur du contact lentille/PDMS pur.

3.2.1. Positionnement de la lentille et de l'échantillon

La première étape consiste à régler la position de la couche par rapport à celle de la lentille. En effet, nous devons observer l'aire de contact lentille-film à travers le microscope. La normale à l'aire de contact lentille-film doit donc coïncider avec l'axe optique vertical du microscope. Pour visualiser correctement le contact, il faut un éclairage le plus homogène possible. Cet ajustement de l'orientation de la surface est effectué grâce à deux vis qui permettent d'incliner l'ensemble plateau-capteur de

force selon deux directions perpendiculaires à l'axe vertical du microscope. L'échantillon est bien positionné lorsque l'intensité lumineuse est maximale au centre du contact avec la lentille.

3.2.2. Formation d'un contact minimal

La lentille est approchée rapidement (1 mm/s) de la surface élastique jusqu'à une distance de quelques micromètres, à l'aide de l'interface LabVIEW contrôlant la vitesse imposée au moteur de la platine et permettant de visualiser en direct l'approche. Il est alors possible d'observer des franges d'interférences sous forme d'anneau de Newton, correspondant au coin d'air lentille/film : les faisceaux lumineux sont réfléchis à la surface et récupérés par l'objectif. À cette distance, la vitesse d'avancée de la lentille est ralentie à 1 µm/s afin de former le contact le plus petit possible. La taille minimale du contact résulte du saut de l'échantillon qui vient adhérer à la lentille lors d'une vibration, lorsque les deux surfaces sont suffisamment proches. Le rayon de contact minimal vaut typiquement 30 à 40 µm, pour un rayon de courbure de la lentille de $0,570 \pm 0,005$ mm. Il est important de remarquer que malgré les précautions prises pour isoler le système des vibrations, *nous n'auront jamais accès à des aires de contact de rayon inférieur à cette taille minimale.*

3.2.3. Compression quasi-statique de l'échantillon

La compression de l'échantillon se fait par incréments de 0,5 µm de déplacement de la lentille, à une vitesse de 0,1 µm/s. Après chaque incrément, on laisse relaxer le système : on attend que la force et le rayon de contact se stabilisent. Ce temps de stabilisation a été déterminé à 60 secondes en moyenne. Lorsque le système est parvenu à son état d'équilibre, les valeurs de F et les images de l'aire de contact sont enregistrées, afin de comparer l'évolution $F(r_a)$ expérimentale à la relation théorique de JKR (cf. équation 2.16 chap. 1) rappelée ici :

$$F = \frac{K}{R} r_a^3 - \sqrt{6\pi K W_a r_a^3} \quad 3.1$$

Nous rappelons aussi ici l'expression renormalisée linéaire de cette équation entre F et r_a (cf. équations 2.20 et 2.21 chap. 1):

$$F_N = \frac{K}{\sqrt{6}} r_{aN} - \sqrt{W_a K} \quad 3.2$$

$$\text{avec} \quad F_N = \frac{F}{\sqrt{6\pi r_a^3}} \quad ; \quad r_{aN} = \frac{r_a^{3/2}}{R\sqrt{\pi}} \quad ; \quad \delta_N = \frac{\delta}{\sqrt{\pi r_a}} \quad 3.3$$

En pratique, nous enregistrons l'image du contact à l'équilibre, pour chaque palier de position. Soulignons que l'incrément a été choisi *le plus petit possible* afin d'avoir le plus de mesures possibles dans la zone des petites aires de contact. Nous avons fait varier l'aire de contact de sa taille minimale à environ une centaine de micromètres (Figure 3.4). Une fois le dernier palier d'équilibre atteint, la lentille est reculée rapidement (10 µm/s) jusqu'à sa position d'origine, car nous ne nous intéressons pas au mécanisme d'adhésion lié à cette décompression, déjà étudié par Deruelle *et al.*¹⁸⁵.

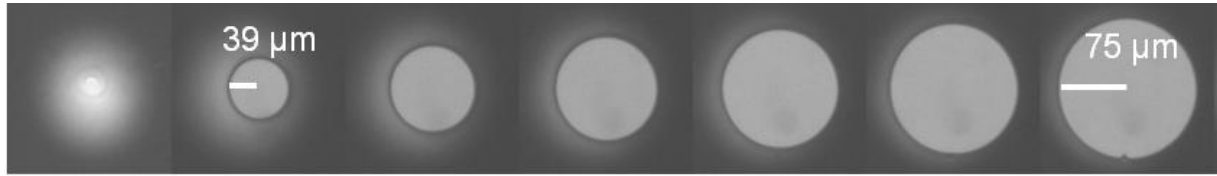


Figure 3.4 : Série d'images représentant l'évolution de l'aire de contact entre la lentille et un film de PDMS, au cours d'une compression quasi-statique par sauts d'enfoncement de la lentille vers le film. Les paramètres expérimentaux sont : $R = 0,570 \pm 0,005$ mm pour le rayon de courbure de la lentille, $p = 1$ μm pour le pas d'incrément, $t = 60$ s pour le temps de relaxation, $v = 0,5$ $\mu\text{m/s}$ pour la vitesse d'approche et 10 images par secondes sont enregistrées sur à chaque palier d'incrément.

La Figure 3.4 donne des images successives de contact à enfoncement croissant de la lentille. La première image montre les franges d'interférences apparaissant lorsque la lentille se trouve à quelques micromètres de la surface. La deuxième image correspond au contact minimal obtenu, de 39 μm de rayon dans ce cas. L'aire de contact a été augmentée jusqu'à atteindre 75 μm de rayon.

Une fois l'expérience terminée, le rayon de l'aire de contact est déterminée à partir d'un traitement des images avec le logiciel ImageJ. Comme la sonde est une demi-sphère, son contact contre une surface plane est un disque. Un cercle est donc ajusté *manuellement* sur chaque image afin d'en déduire le rayon de contact associé (d'où le soin apporté à l'obtention d'images les plus nettes possibles cf. 3.1.1).

3.3. Résultats des mesures JKR sur des films minces d'élastomère

Nous examinons d'abord les résultats obtenus pour une lentille élastomère en contact avec un milieu semi-infini. Ces résultats nous permettent de vérifier que le modèle JKR s'applique bien avec les lentilles fabriquées. Ensuite, nous présentons les résultats obtenus pour les trois séries de films élastomères (1, 2 et 3) comprimés par des lentilles sur lesquelles le modèle JKR a été vérifié.

3.3.1. Cas classique : milieu semi-infini

Nous avons d'abord vérifié que la théorie JKR (cf. 1.1.3 chap. 1) était bien vérifiée pour les contacts formés avec les lentilles de PDMS que nous avons fabriquées ce qui nous a permis de mesurer leur modules élastiques. Pour cela, nous les avons mises en contact avec un wafer de silicium recouvert d'une couche nanométrique de PDMS modèle ¹⁸⁴ de masse molaire 87 kg/mol. Ce substrat constitue un bon modèle de milieu semi-infini élastique (le silicium) d'énergie de surface fixée (contact PDMS/PDMS). En effet, la couche de PDMS étant très fine ($L_f \sim 18$ nm à sec) par rapport au rayon minimal de contact ($r_a \sim 40$ μm), la lentille comprimera essentiellement le substrat sous-jacent (wafer) qui lui, est suffisamment épais (1mm) pour être considéré comme semi-infini. La couche adsorbée de PDMS sert juste à contrôler l'énergie de surface du système.

Sur la Figure 3.5, nous avons représenté la force renormalisée F_N (3.3) en fonction du rayon de courbure renormalisé r_{aN} , pour les deux lentilles de la série 2 (cf. Tableau 2.3 chap. 2), de rayons de courbure respectifs, $R_1 = 0,612 \pm 0,005$ mm et $R_2 = 0,858 \pm 0,005$ mm. Nous avons également tracé (en trait plein), les droites théoriques données par le modèle JKR (équation 3.1) dont les paramètres W_a et E_1 ont été ajustés numériquement à nos expériences.

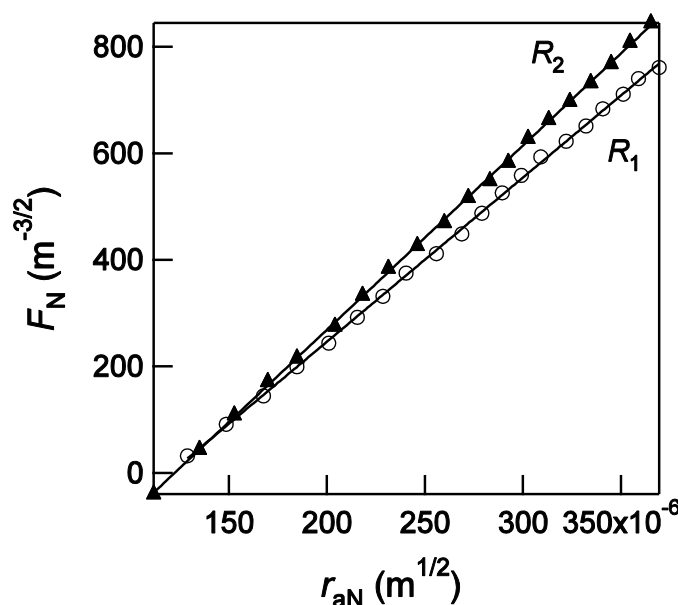


Figure 3.5 : Force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour deux lentilles de rayon de courbure $R_1 = 0,612 \pm 0,005$ mm et $R_2 = 0,858 \pm 0,005$ mm, sur une couche nanométrique de PDMS modèle adsorbé. L'ajustement numérique de l'équation JKR renormalisée (équation 3.1) est tracé en trait continu.

L'ajustement numérique donne : pour la lentille de 0,612 mm, $W_a = 44,4 \pm 0,9$ mN/m et un module de Young de la lentille $E_1 = 1,73 \pm 0,0095$ MPa avec les incertitudes données par l'ajustement numérique. Pour la lentille de 0,85 mm, nous obtenons une valeur de $W_a = 44,7 \pm 0,92$ mN/m et un module de Young de la lentille $E_1 = 1,73 \pm 0,014$ MPa. Nos expériences sur substrat rigide sont donc bien décrites par le modèle JKR et les valeurs de l'énergie d'adhésion W_a sont cohérentes avec celle attendue pour du PDMS modèle ($W_a = 43$ mN/m, $\gamma = 21,5$ mN/m). Cette approche permet donc de mesurer le module de Young de chacune des lentilles utilisées ensuite sur des films élastomères.

Nous avons répertorié dans l'annexe 1 de chapitre les courbes expérimentales JKR sur substrat rigide et les ajustements numériques obtenus pour toutes les autres lentilles utilisées.

Dans le Tableau 3.2, nous présentons les différentes valeurs de W_a et E_1 déterminées pour chacune de ces lentilles et nous leur donnons un numéro permettant dans la suite d'identifier la lentille utilisée dans chaque expérience décrite.

Lentille n°	1 (Série 2)	2 (Série 2)	3 (Série 3)	4 (Série 3)	5 (Série 3)
R (mm)	$R = 0,459$	$R = 0,571$	$R = 0,561$	$R = 0,612$	$R = 0,858$
W_a (mN/m)	$51,8 \pm 0,7$	$44,4 \pm 0,6$	$42,6 \pm 1,3$	$44,4 \pm 0,9$	$44,7 \pm 0,9$
E_1 (MPa)	$1,95 \pm 0,08$	$2,32 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,1$	$1,73 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,01$

Tableau 3.2 : Valeurs de W_a et E_1 déterminées pour chacune des lentilles des séries 2 et 3 utilisées dans un contact lentille-wafer recouvert d'une couche de PDMS adsorbé, avec l'incertitude correspondante.

Toutes les lentilles d'une même série devraient *a priori* conduire à la même énergie d'adhésion et au même module élastique ce qui n'est pas le cas d'après le Tableau 3.2. Il est donc important d'estimer la sensibilité de la mesure pour savoir si ces mesures sont réellement différentes ou si elles rentrent toutes dans les barres d'erreurs de l'expérience. En tenant compte des barres d'erreur en force et en rayon obtenues en calculant les incertitudes absolues sur F_N et r_{aN} , il est possible de faire un ajustement linéaire prenant en compte ces incertitudes. On détermine alors les incertitudes sur E_1 et W_a . La Figure 3.6 présente l'ajustement des données expérimentales pour la lentille de rayon R_1 (en rouge), avec leur barre d'erreur à l'équation JKR (3.1). En gris sont représentées les courbes d'erreur extrêmes prises pour 90 % d'incertitude.

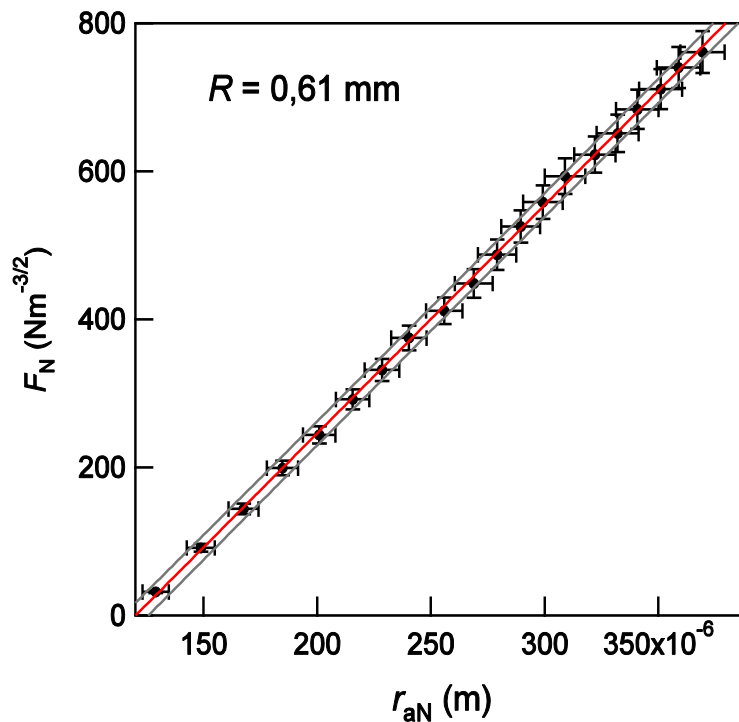


Figure 3.6 : Force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour la lentille 4, ($R = 0,612 \pm 0,005$ mm), sur une couche de PDMS modèle. En rouge est représenté l'ajustement linéaire donné par le modèle JKR. En gris sont représentées les courbes d'erreur extrêmes obtenues à partir des barres d'erreurs. L'ajustement donne une valeur de $W_a = 44,4 \pm 2,5$ mN/m et un module de Young de la lentille $E_1 = 1,73 \pm 0,03$ MPa.

L'incertitude obtenue sur E_1 est égale à 0,03 MPa et celle sur W_a à 2,5 mN/m. En comparant les valeurs obtenues pour les différentes lentilles avec le Tableau 3.2, les lentilles 3 et 4 peuvent être

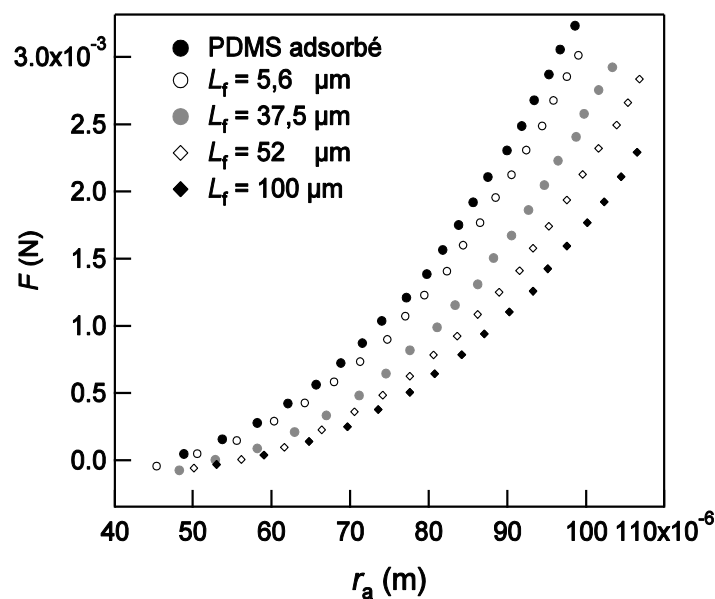
considérées comme possédant le même module élastique, à la précision de la détermination JKR. Les lentilles 2, 3, 4 et 5 peuvent être considérées comme possédant la même énergie d'adhésion. Seule la plus petite lentille (1) de rayon 0,458 mm possède un module et une énergie d'adhésion différents des autres. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

Lentille de rayon :	$41,9 < W_a < 46,9$ (mN/m)	$1,70 < E_l < 1,76$ (MPa)
1 : $R = 0,459$ mm	51,8	1,95
2 : $R = 0,571$ mm	✓ 44,4	2,32
3 : $R = 0,561$ mm	✓ 42,6	✓ 1,72
4 : $R = 0,612$ mm	✓ 44,4	✓ 1,73
5 : $R = 0,858$ mm	✓ 44,7	1,51

Tableau 3.3 : Tableau récapitulant les lentilles qui ont la même énergie d'adhésion à $\pm 2,5$ mN/m et celles qui ont le même module élastique à $\pm 0,03$ MPa.

3.3.2. Effet de l'épaisseur des films élastomère

Nous avons réalisé un test JKR sur chaque film des deux séries fabriquées avec chacune des lentilles présentées au paragraphe précédent. La Figure 3.7 représente les résultats typiques obtenus pour la série 3 de films avec la lentille 4, pour la force mesurée F en fonction du rayon de l'aire de contact r_a (Figure 3.7 (a)) et la force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} (Figure 3.7 (b)). En points noirs est représenté le cas où la lentille comprime le substrat semi-infini recouvert d'une couche nanométrique de PDMS modèle (cf. paragraphe 1.1.1). Les résultats de la série 2 de films sont présentés en annexe 2 de ce chapitre.



(a)

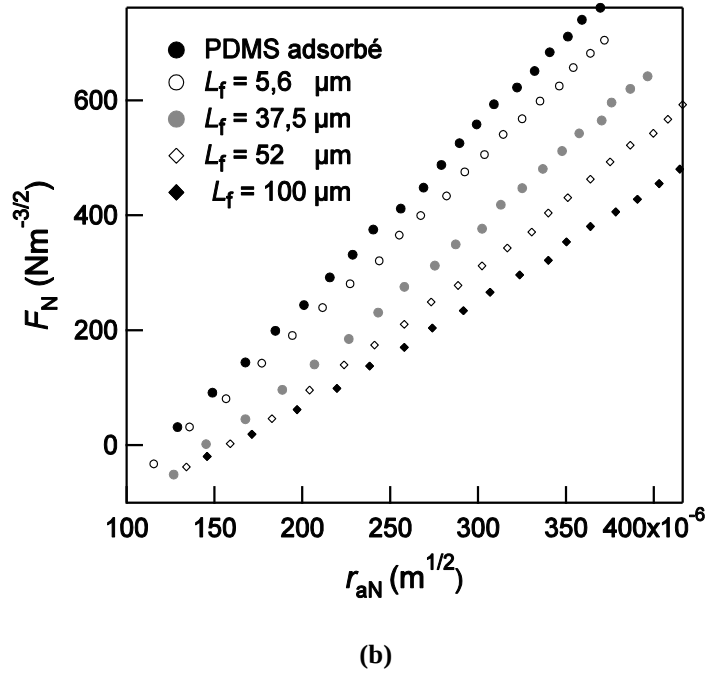


Figure 3.7 : (a) Force F en fonction du rayon de l'aire de contact r_a et (b) force renormalisée F_N en fonction du rayon de l'aire de contact renormalisé r_{aN} , exercée par la lentille 4 en contact avec les films de la série n°3 d'épaisseurs L_f comprises entre $5,6 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$.

Le premier point remarquable des graphes (a) et (b) est la nette distinction entre la valeur de la force pour le substrat rigide semi-infini et celle en présence d'un film élastomère : la pente de la courbe $F_N(r_{aN})$ (graphe (b)) obtenue pour chaque film est clairement inférieure à celle obtenue dans le cas du substrat rigide.

Le deuxième point important est que la pente des courbes $F(r_a)$ (a) et $F_N(r_{aN})$ (b), varie d'une épaisseur de film à l'autre: plus l'épaisseur du film est grande, plus la pente de la courbe en force renormalisée diminue et s'écarte de celle du substrat rigide. D'après l'équation JKR (3.1), F_N est linéaire avec r_{aN} via la rigidité du système, $K = 1/(1/E_l + 1/E_f)$. Le comportement observé sur les graphes semble donc indiquer une variation du module élastique apparent du film avec l'épaisseur.

Ces résultats mettent en évidence la grande sensibilité du test JKR à la présence et à l'épaisseur du film sondé : on est capable de distinguer un film de $5 \mu\text{m}$, d'un substrat rigide. La question qui se pose est de savoir si l'on est capable de mesurer précisément le module élastique de ces films minces à partir de tels résultats.

3.4. Discussion : comparaison au modèle de Barthel ¹⁸¹

Nous avons comparé nos résultats expérimentaux pour les films minces élastiques au modèle proposé par E. Barthel ¹⁸¹ et détaillé au chapitre 1. Pour établir cette comparaison, nous avons d'abord étudié l'influence de chaque paramètre du système (W_a , R , E_l , L_f , E_f) sur les prédictions du modèle, afin de déterminer ceux pour lesquels le modèle est le plus sensible. Nous avons ensuite comparé ces

prédictions aux résultats expérimentaux pour essayer de déterminer le module élastique de chaque film.

3.4.1 Sensibilité du modèle aux différents paramètres du système

Nous avons étudié de façon systématique comment la réponse en force renormalisée calculée par le modèle de Barthel, était affectée lorsqu'on faisait varier indépendamment les paramètres R , E_l , W_a , L_f , E_f , (tous les autres étant fixés).

- **Sensibilité au module élastique de la lentille**

Nous avons pris comme valeurs fixes : pour le film, une épaisseur $L_f = 30 \mu\text{m}$ et un module $E_f = 1,5 \text{ MPa}$; pour la lentille, un rayon de courbure $R = 0,6 \text{ mm}$; l'énergie d'adhésion du système est fixée à $W_a = 42 \text{ mN/m}$. Nous avons étudié Figure 3.8, l'évolution théorique de la réponse en force $F_N(r_{aN})$ en fonction du module de Young E_l de la lentille qui a été varié de 1,5 à 2 MPa, par incrément de 0,1 MPa.

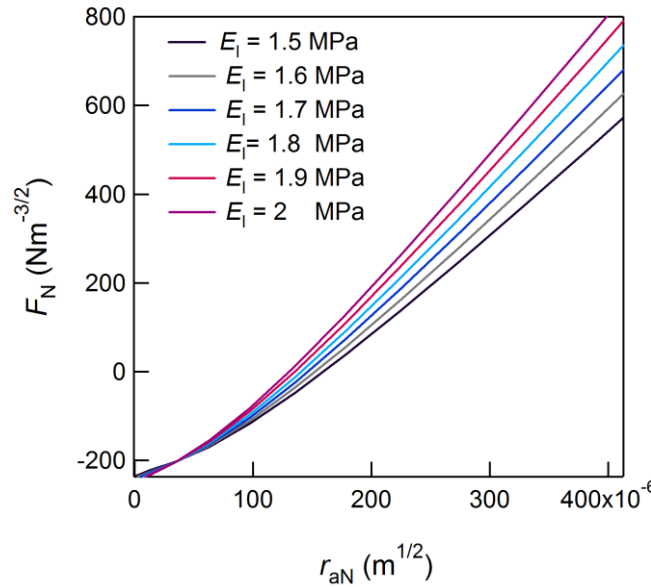


Figure 3.8 : Courbes théoriques évaluées dans le cadre du modèle de Barthel de la force renormalisée en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} , pour un film élastique d'épaisseur $30 \mu\text{m}$, de module $E_f = 1,5 \text{ MPa}$. La lentille a un rayon de courbure $R = 0,6 \text{ mm}$ et le module de la lentille a été varié de 1,5 à 2 MPa. $W_a = 42 \text{ mN/m}$.

D'après la Figure 3.8, le modèle de Barthel prédit une dépendance forte de la pente de la courbe (à grand rayon de contact normalisé) en fonction du module élastique de la lentille, dans notre zone de travail ($r_{aN} > 100 \text{ m}^{1/2}$). Pour un rayon de contact renormalisé $r_{aN} = 300 \text{ m}^{1/2}$, la pente varie à peu près linéairement avec le module élastique de la lentille. Cette sensibilité persiste même à petites aires de contact ($r_{aN} < 50 \text{ m}^{1/2}$) mais devient alors plus faible. Cette sensibilité au module de la lentille se retrouve expérimentalement sur nos résultats comme nous le détaillerons dans la suite. Si l'on veut utiliser le test et la modélisation de Barthel pour déduire une mesure du module élastique des films, il est donc nécessaire de connaître de façon précise le module de la lentille.

- Sensibilité au rayon de courbure de la lentille**

Nous avons étudié, Figure 3.9, l'évolution théorique de la réponse en force $F_N(r_{aN})$ en fonction du rayon de courbure R de la lentille, pour deux films d'épaisseur $L_f = 5 \mu\text{m}$ (gauche) et $30 \mu\text{m}$ (droite), de même module élastique $E_f = 1,5 \text{ MPa}$. Le rayon de courbure de la lentille a été varié par incrément de $0,1 \text{ mm}$ de $0,5$ à $0,9 \text{ mm}$ et son module vaut : $E_l = 1,86 \text{ MPa}$. L'énergie d'adhésion a été fixée à $W_a = 42 \text{ mN/m}$

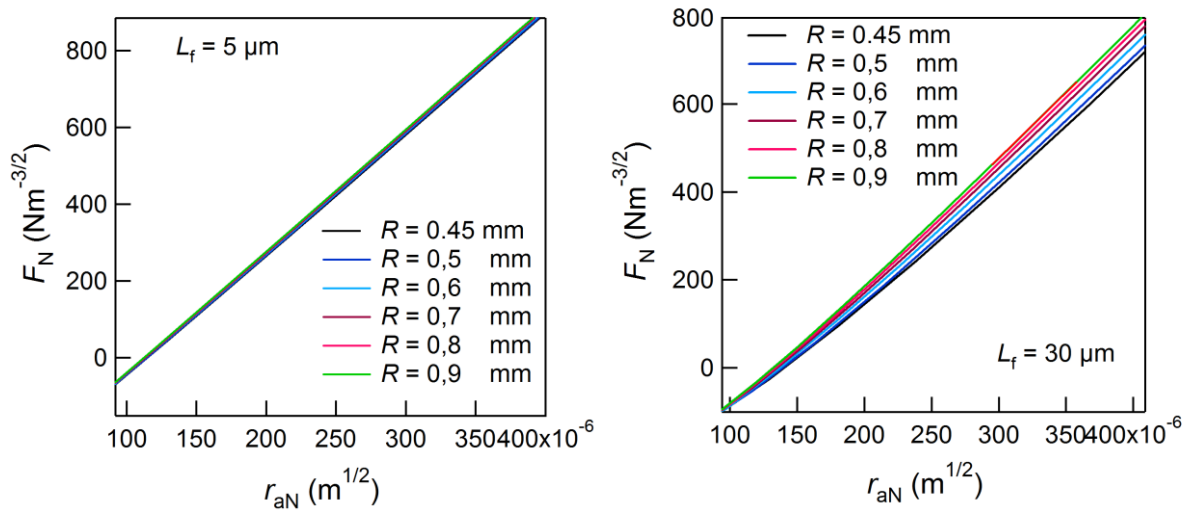


Figure 3.9 : Courbes théoriques de la force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} , pour deux films élastiques d'épaisseurs $5 \mu\text{m}$ (à gauche) et $30 \mu\text{m}$ (à droite). Le rayon de courbure R de la lentille a été varié de $0,5$ à $0,9 \text{ mm}$, par incréments de $0,1 \text{ mm}$.

D'après la Figure 3.9 (gauche), pour un film de $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, le rayon de courbure de la lentille n'a pas d'influence sur la pente des courbes théoriques en force, dans la zone de notre étude.

Une dépendance en rayon apparaît lorsque l'épaisseur du film augmente (Figure 3.9 (droite)) : la pente des courbes croît avec R pour des rayons de contact $r_a > 50 \mu\text{m}$ ($r_{aN} > 150 \text{ m}^{1/2}$). Pour donner un ordre de grandeur de cette augmentation de la pente : à un rayon de contact renormalisé donné $r_{aN} = 300 \text{ m}^{1/2}$, si le rayon augmente d'un facteur 2 (de $R = 0,45 \text{ mm}$ (noir) à $R = 0,9 \text{ mm}$ (en vert)), la pente obtenue pour le plus grand rayon, ($\text{pente}_{0,9\text{mm}} = 3,0 \text{ MPa}$) augmente de 7% par rapport à la pente pour le plus petit rayon ($\text{pente}_{0,45\text{mm}} = 2,8 \text{ MPa}$). Cette variation de la pente des courbes en force reste minime par rapport à celle observée en fonction du module de la lentille (cf. Figure 3.8).

D'après la Figure 3.9, les rayons des lentilles que nous avons utilisées ($R = 0,56 \text{ mm}$ à $0,85 \text{ mm}$) donnent des courbes théoriques presque confondues, pour tous les autres paramètres fixés. Nous avons donc considéré que dans notre gamme d'étude, nous n'étions pratiquement pas sensibles à de petites variations du rayon de la lentille. La précision avec laquelle sont déterminés les rayons des lentilles devraient être suffisante pour déduire une valeur des modules des films.

- **Sensibilité en énergie d'adhésion**

Soit un film d'épaisseur $L_f = 30 \mu\text{m}$ et de module $E_f = 1,5 \text{ MPa}$. Nous avons étudié l'évolution théorique de la réponse en force $F_N(r_{aN})$ en fonction de l'énergie d'adhésion du système qui a été variée de 40 à 48 mN/m, par incrément de 2 mN/m.

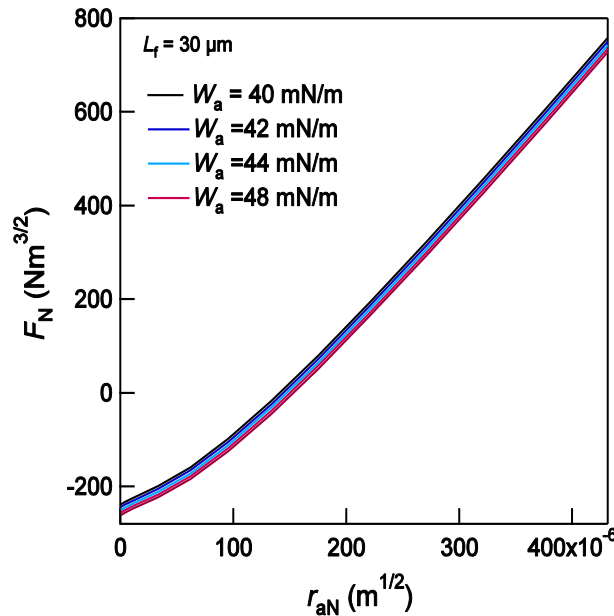


Figure 3.10 : Courbes théoriques de la force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour un film de PDMS d'épaisseur $L_f = 30 \mu\text{m}$, de module $E_f = 1,5 \text{ MPa}$ et de coefficient de Poisson 0,4995. Les paramètres de la lentille sont : $R = 0,6 \text{ mm}$ et $E_l = 1,86 \text{ MPa}$ pour son module. L'énergie d'adhésion W_a a été variée de 40 à 48 mN/m.

D'après la Figure 3.10, l'énergie d'adhésion du système W_a n'influe pratiquement pas sur la pente des courbes en force, mais les décale selon l'axe des ordonnées, comme dans le cas de l'analyse JKR pour des milieux semi-infinis. La sensibilité à l'énergie d'adhésion W_a est faible car en passant de 40 mN/m (noir) à 48 mN/m (rouge), la force F_N ne varie que de 7 %. On retrouve ici comme dans le cas des milieux semi-infinis que la mesure de petits changements d'énergie d'adhésion est délicat.

- **Sensibilité à l'épaisseur du film**

Pour des films de module $E_f = 1,5 \text{ MPa}$, en contact avec une lentille de rayon de courbure $R = 0,6 \text{ mm}$, de module $E_l = 1,86 \text{ MPa}$ et pour une énergie d'adhésion $W_a = 42 \text{ mN/m}$, nous avons étudié, Figure 3.11, l'évolution théorique de la réponse en force $F_N(r_{aN})$ en fonction de l'épaisseur du film. Cette épaisseur a été variée de $1 \mu\text{m}$ (courbe de pente la plus raide) à $100 \mu\text{m}$ (courbe marron) par pas de $10 \mu\text{m}$, et de $100 \mu\text{m}$ à 1 mm (courbe noire) par pas de $500 \mu\text{m}$.

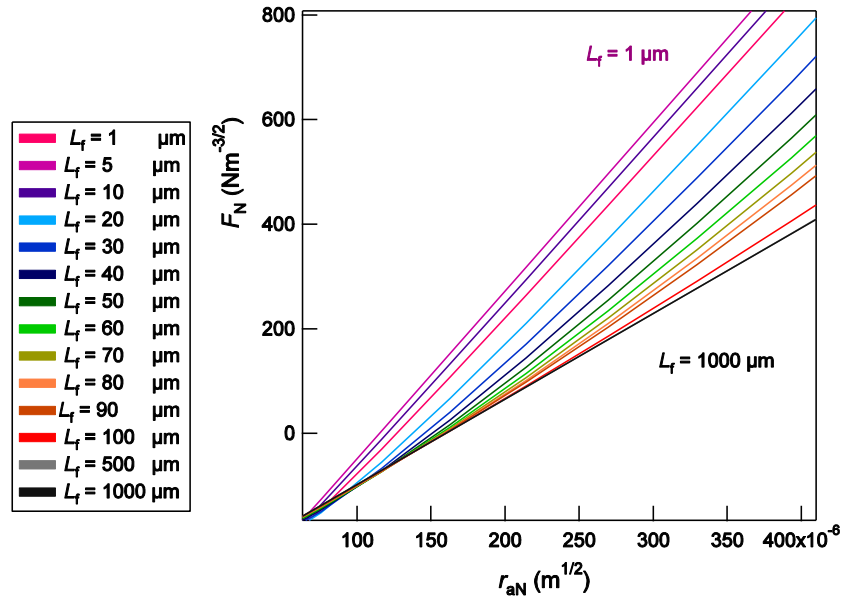
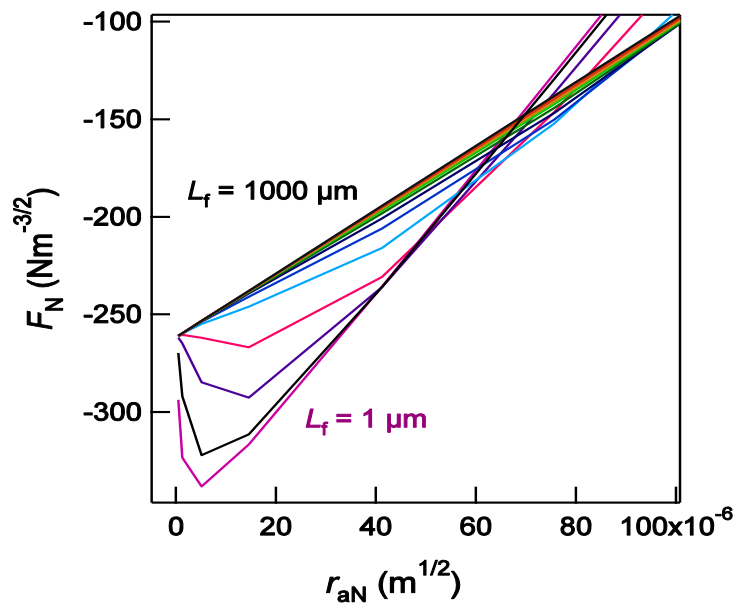
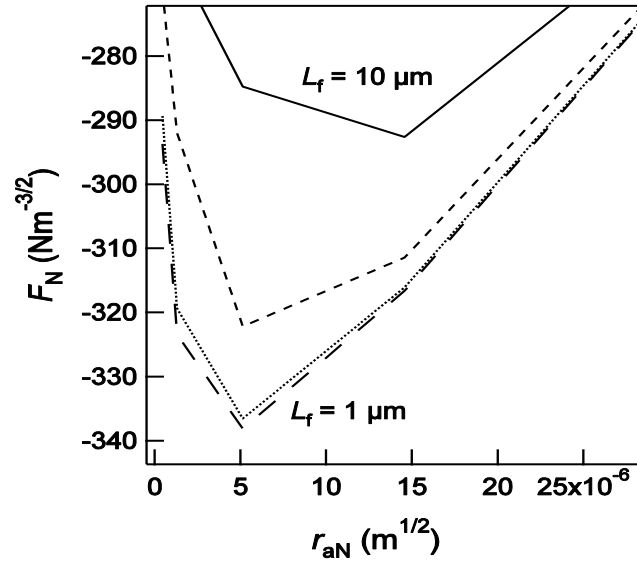


Figure 3.11 : Courbes théoriques de la force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour des films de PDMS d'épaisseur variable, de module $E_f = 1,5$ MPa et de coefficient de Poisson 0,4995. Les paramètres de la lentille sont : $R = 0,6$ mm et $E_l = 1,86$ MPa pour son module. L'énergie d'adhésion vaut $W_a = 42$ mN/m.

D'après la Figure 3.11, la pente des courbes théoriques en force est très sensible à l'épaisseur du film : elle passe de $3,2 \cdot 10^6$ Nm^{-2} pour $L_f = 1$ μm , à $1,8 \cdot 10^6$ Nm^{-2} pour $L_f = 1000$ μm . Nous sommes *a priori* capables, compte-tenu de la précision de nos mesures, de distinguer deux films d'épaisseurs séparées de $\Delta L_{f,\min} = 0,4$ μm .



(a)



(b)

Figure 3.12 : (a) Courbes théoriques de F_N en fonction de r_{aN} pour des films de PDMS d'épaisseur variable. Les paramètres des films et de la lentille sont les mêmes que ceux de la Figure 3.11. (b) Modélisation de Barthel pour des films de PDMS d'épaisseur de 1 μm (tirets), 1,1 μm (pointillés), 2 μm (petits tirets) et 10 μm (trait continu).

La Figure 3.12 (a) représente un agrandissement de la Figure 3.11, aux petites aires de contact ($r_a < 40 \mu\text{m}$). Le modèle prévoit dans ce zone de rayons de contact un comportement singulier de la réponse en force des films minces élastiques et qui dépend de leurs épaisseurs. Pour des faibles épaisseurs (1 à 30 μm), la courbe présente un pic négatif caractéristique de l'épaisseur du film et qui disparaît lorsque le film devient trop épais. Typiquement, à $L_f = 50 \mu\text{m}$, ce pic a disparu. D'après la Figure 3.12 (a), ces effets sont extrêmement importants à faibles épaisseurs et disparaissent à partir de 50 μm dans le cas présenté.

D'après la Figure 3.12 (b), si la lentille utilisée permettait de mesurer des aires de contact très petites par rapport à l'épaisseur du film ($L_f > 10r_a$), il serait possible de distinguer précisément deux films d'épaisseurs voisines de 0,1 μm , ce qu'il n'est pas possible de faire avec cette précision à grandes aires de contact ($L_f < 10r_a$), où $\Delta L_{f\min} = 0,4 \mu\text{m}$ comme nous venons de le voir.

Dans notre étude, nous avons déterminé de façon indépendante l'épaisseur de chaque film, de la manière la plus précise possible disponible au laboratoire, par réflectométrie, et notre problématique n'était pas d'utiliser le test JKR pour mesurer les épaisseurs des films mais bien leur module élastique. La question qui reste est alors : « dans quelle mesure le modèle de Barthel est-il sensible au module du film ? » soit, compte-tenu des barres d'erreurs, quelle précision a-t-on sur E_f avec notre dispositif expérimental, sachant que l'effet de l'épaisseur est, on l'a vu un effet du premier ordre?

- **Sensibilité au module élastique du film mince**

Nous avons étudié, Figure 3.13, l'évolution théorique de la réponse en force $F_N(r_{aN})$ en fonction du module du film, qui a été variée de 1 MPa (noir) à 2 MPa (violet), par pas de 0,2 MPa, les autres paramètres étant fixés.

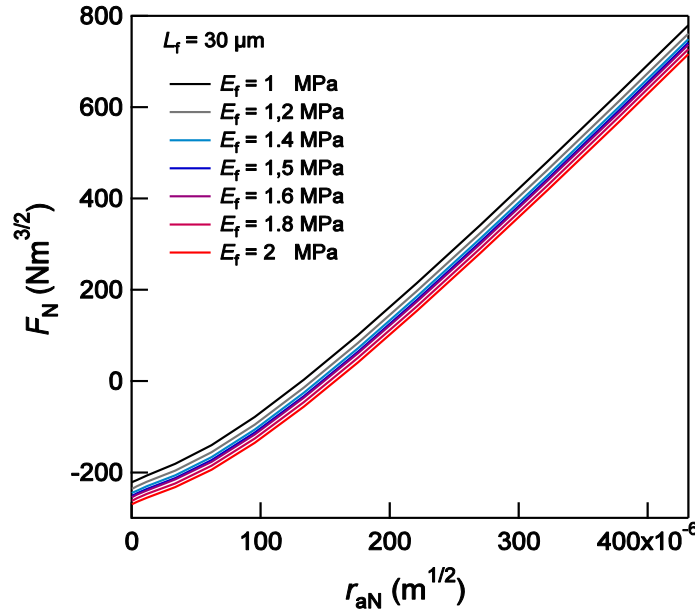


Figure 3.13 : Courbes théoriques de la force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour un film de PDMS d'épaisseur $L_f = 30 \mu\text{m}$ et dont le module a été varié de 1 à 2 MPa. Les paramètres de la lentille sont : $R = 0,6 \text{ mm}$ et $E_l = 1,86 \text{ MPa}$ pour son module. $W_a = 42 \text{ mN/m}$ pour l'énergie d'adhésion.

D'après la Figure 3.13, le module du film ne change pas la pente des courbes en force théoriques : il ne fait que les translater en ordonnée. Le modèle est capable de distinguer une variation minimale de module $\Delta E_f = 0,1 \text{ MPa}$. Il est remarquable aussi que l'effet du module du film soit très analogue à celui de l'énergie d'adhésion, dans la gamme des épaisseurs mesurées. Ainsi, il sera a priori délicat de déterminer indépendamment, pour une lentille donnée en contact avec un film donné, module élastique et énergie d'adhésion.

Bilan sur la sensibilité du modèle aux différents paramètres

Le modèle de Barthel apparaît comme une méthode potentielle pour caractériser les propriétés mécaniques de films élastiques minces soumis à des effets de taille finie. Cependant, comme beaucoup de paramètres entrent en jeu dans ce modèle, (R , E_l , W_a , L_f , E_f), il est nécessaire d'être le plus précis possible sur la détermination des mesures expérimentales et de tous les autres paramètres à prendre en compte dans la modélisation, si l'on veut parvenir à une mesure quantitative précise du module élastique des films minces.

3.4.2 Comparaison aux résultats expérimentaux

- **Comparaison en module élastique E_f et en énergie d'adhésion W_a**

Comme les variations du module élastique du film et de l'énergie d'adhésion du système ne font que traduire les simulations suivant l'axe des ordonnées, nous avons tracé les simulations compatibles avec les barres d'erreurs des expériences en F_N et r_{aN} , pour les différentes valeurs de E_f et W_a possibles. Nous avons d'abord considéré les valeurs possibles de W_a puis celles de E_f .

Sur la Figure 3.14, nous avons comparé la courbe expérimentale en force renormalisée F_N fonction du rayon renormalisé r_{aN} , pour le film de PDMS de 30 μm (série 3) ($E_f \sim 1,5 \text{ MPa}$), sondé par la lentille 4. En traits continus sont représentées les modélisations obtenues appartenant aux barres d'erreur de l'expérience.

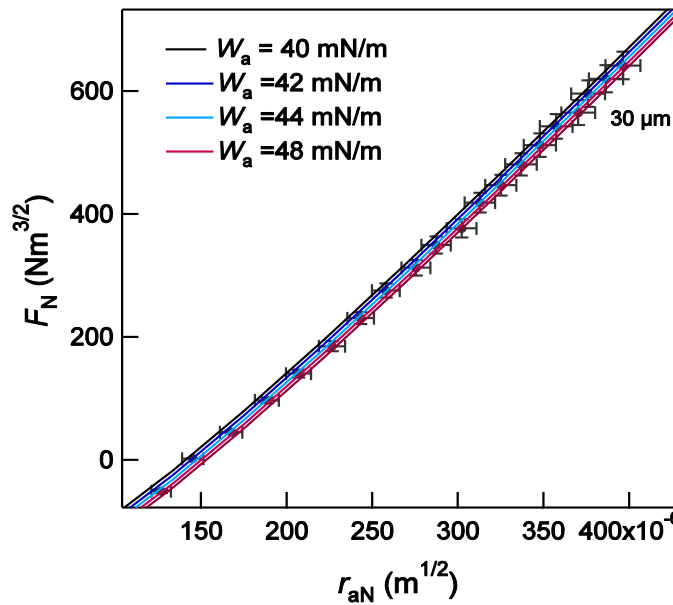


Figure 3.14 : Force renormalisée F_N en fonction du rayon renormalisé r_{aN} pour un film de PDMS de 30 μm (série 3). En traits continus sont représentées les modélisations obtenues en faisant varier l'énergie d'adhésion du système de 40 à 48 mN/m.

D'après la Figure 3.14, avec les incertitudes expérimentales, le modèle ne permet pas d'être très discriminant en énergie d'adhésion. En effet, les courbes théoriques tracées pour $W_a = 48 \text{ mN/m}$ sont aussi bien incluses dans les barres d'erreur que celle tracées pour $W_a = 40 \text{ mN/m}$. La précision en énergie est donc faible, de l'ordre de 20 %. Cela montre l'intérêt d'avoir un système lentille + film dont on connaît précisément W_a , de façon à s'affranchir d'un ajustement de ce paramètre.

Dans notre cas, nous avons décidé de fixer l'énergie d'adhésion du système à $W_a = 44 \text{ mN/m}$ qui est la valeur la plus fréquente obtenue pour les lentilles élastomères sur couches de PDMS adsorbé (cf. Tableau 3.3).

Sur la Figure 3.15, nous avons comparé pour trois films d'épaisseurs différentes, 5,6 μm (ronds noirs), 30 μm (symboles blancs) et 100 μm (symboles gris) (série 3), les courbes expérimentales en force renormalisée, aux simulations (traits continus) incluses dans les barres d'erreurs. Les simulations ont été réalisées en ne faisant varier que le module élastique du film.

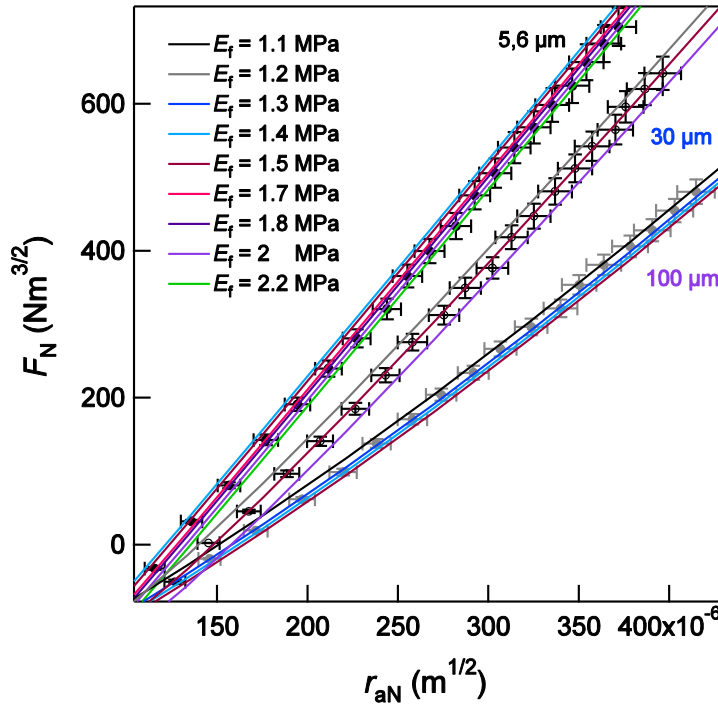


Figure 3.15 : Force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour trois films de 5,6, 30 et 100 μm (série 3) sondés par la lentille 4. Les droites en couleur représentent les modélisations obtenues en faisant varier le module de Young du film de 1,4 MPa (bleu ciel) à 2,2 MPa (vert) pour le film de 5,6 μm ; de 1,2 MPa (gris) à 2MPa (violet) pour le film de 5,6 μm ; de 1,1 MPa (noir) à 2 MPa (rose) pour le film de 100 μm .

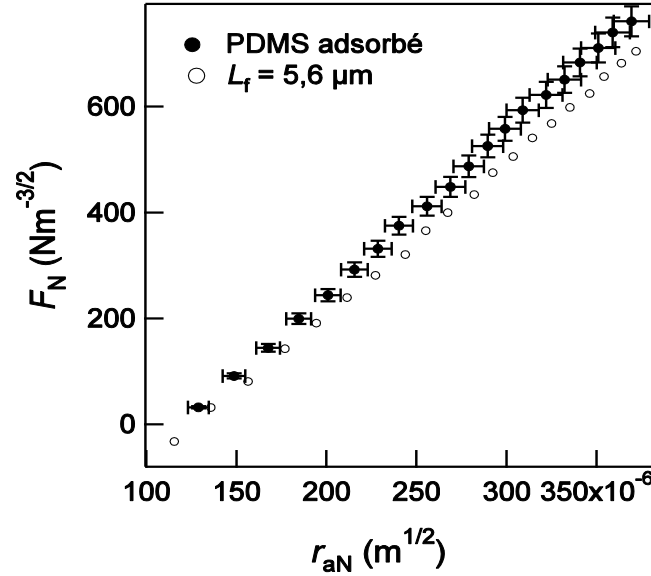
D'après la Figure 3.15, pour le film de 5,6 μm , toutes les courbes théoriques dont le module du film est compris entre 1,4 et 2,2 MPa sont incluses dans les barres d'erreurs ; pour celui de 30 μm , 1,2 MPa $< E_f < 2$ MPa et pour celui de 100 μm , 1,1 MPa $< E_f < 2$ MPa. La précision sur la détermination du module élastique du film est donc de l'ordre de 30 % : 1,1 MPa $< E_f < 2$ MPa en moyenne.

La précision de l'expérience JKR ne permet donc pas d'utiliser le modèle de Barthel pour déterminer le module d'un film mince avec une précision meilleure que ± 30 %, dans la gamme de forces étudiées et d'aires de contact accessibles expérimentalement avec des élastomères de PDMS.

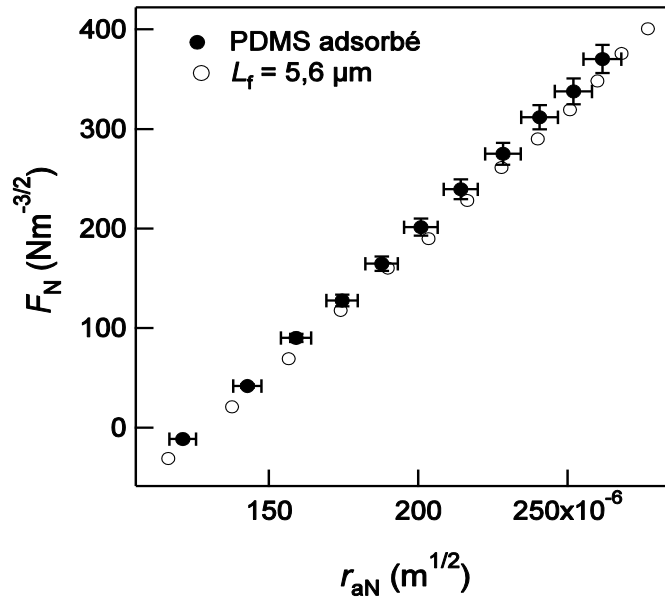
- **Epaisseur minimale de film modélisable**

Comme nous l'avons observé à la Figure 3.11, les simulations sont en revanche très sensibles à l'épaisseur du film élastique. On peut se poser la question de savoir quelle épaisseur expérimentale minimale de film est mesurable, compte-tenu des barres d'erreur en F_N et r_{aN} de l'expérience JKR sur substrat semi-infini.

Nous avons comparé sur la Figure 3.16 les courbes expérimentales obtenues en force renormalisée pour le substrat semi-infini et le film le plus fin que nous avons fabriqué de $5,6\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, avec deux lentilles, (a) $R = 0,612\text{ mm}$ et (b) $R = 0,858\text{ mm}$. Les barres d'erreurs en F_N et r_{aN} sont tracées pour le substrat semi-infini.



(a)



(b)

Figure 3.16 : (a) et (b) Courbes expérimentales de la force renormalisée en fonction du rayon de contact renormalisé pour le substrat semi-infini de silicium recouvert d'une couche de PDMS adsorbé (●) et pour un film mince de PDMS (○) de $5,6\text{ }\mu\text{m}$, comprimés par la lentille 4. Pour (b) les films sont sondés par la lentille 5.

Pour le graphe (a), les points expérimentaux obtenus pour le film de $5,6 \mu\text{m}$ sont en dehors des barres d'erreurs de l'expérience sur substrat semi-infini. Dans ce cas, le film mince le plus fin que nous ayons sera modélisable avec le modèle de Barthel. En revanche, dans le cas de la lentille 5, les réponses en force sur substrat semi-infini et sur le même film de $5,6 \mu\text{m}$ peuvent être considérées comme confondues en tenant compte des barres d'erreur de l'expérience sur substrat semi-infini.

Comme nous l'avons remarqué avec les simulations de la Figure 3.9, le rayon de la lentille a une influence négligeable dans notre zone d'étude. Le seul paramètre expliquant la différence d'épaisseur minimale modélisable observée entre les deux graphes de la Figure 3.16 est donc le module élastique de la lentille qui est de $1,73 \text{ MPa}$ pour (a) et $1,51 \text{ MPa}$ pour (b). Nous étudions maintenant l'influence de ce module sur les données expérimentales.

- Influence du module de la lentille sur les résultats expérimentaux**

D'après l'étude théorique sur l'influence du module élastique de la lentille E_l sur les courbes en forces renormalisées (cf. Figure 3.8), la pente des courbes varie avec E_l : plus E_l est grand, plus la pente augmente. Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier que si l'on mesurait la réponse en force de films minces avec deux lentilles de même module, les résultats obtenus étaient les mêmes. Dans un deuxième temps, nous avons comparé les résultats obtenus pour chaque film mince avec 4 lentilles de modules différents.

Résultats JKR pour deux lentilles de même module

La Figure 3.17 représente la force d'interaction renormalisée F_N en fonction du rayon renormalisé r_{aN} pour les expériences réalisées sur une même série de films minces (série 3) d'épaisseur allant de $5,6$ à $100 \mu\text{m}$, avec deux lentilles de même module élastique $E_l = 1,73 \pm 0,03 \text{ MPa}$ et même énergie d'adhésion (cf. Tableau 3.3).

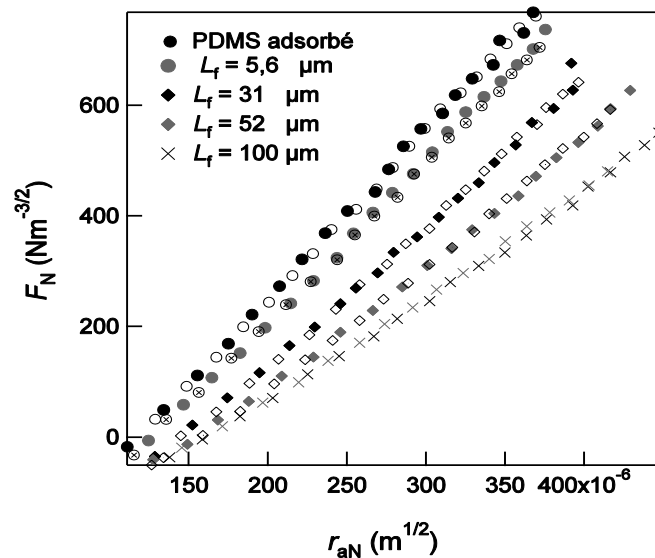


Figure 3.17 : Force renormalisée F_N exercée par les lentilles 4 (symboles vides) et 3 (symboles pleins), en fonction du rayon de l'aire de contact renormalisé r_{aN} , de la série n°3 de films de PDMS.

La Figure 3.17 permet de vérifier que la réponse de films minces est identique pour ces deux lentilles de même module et que cette réponse dépend de l'épaisseur du film, comme les simulations le prédisaient (cf. Figure 3.11).

Résultats JKR obtenus pour 4 lentilles de modules élastiques différents

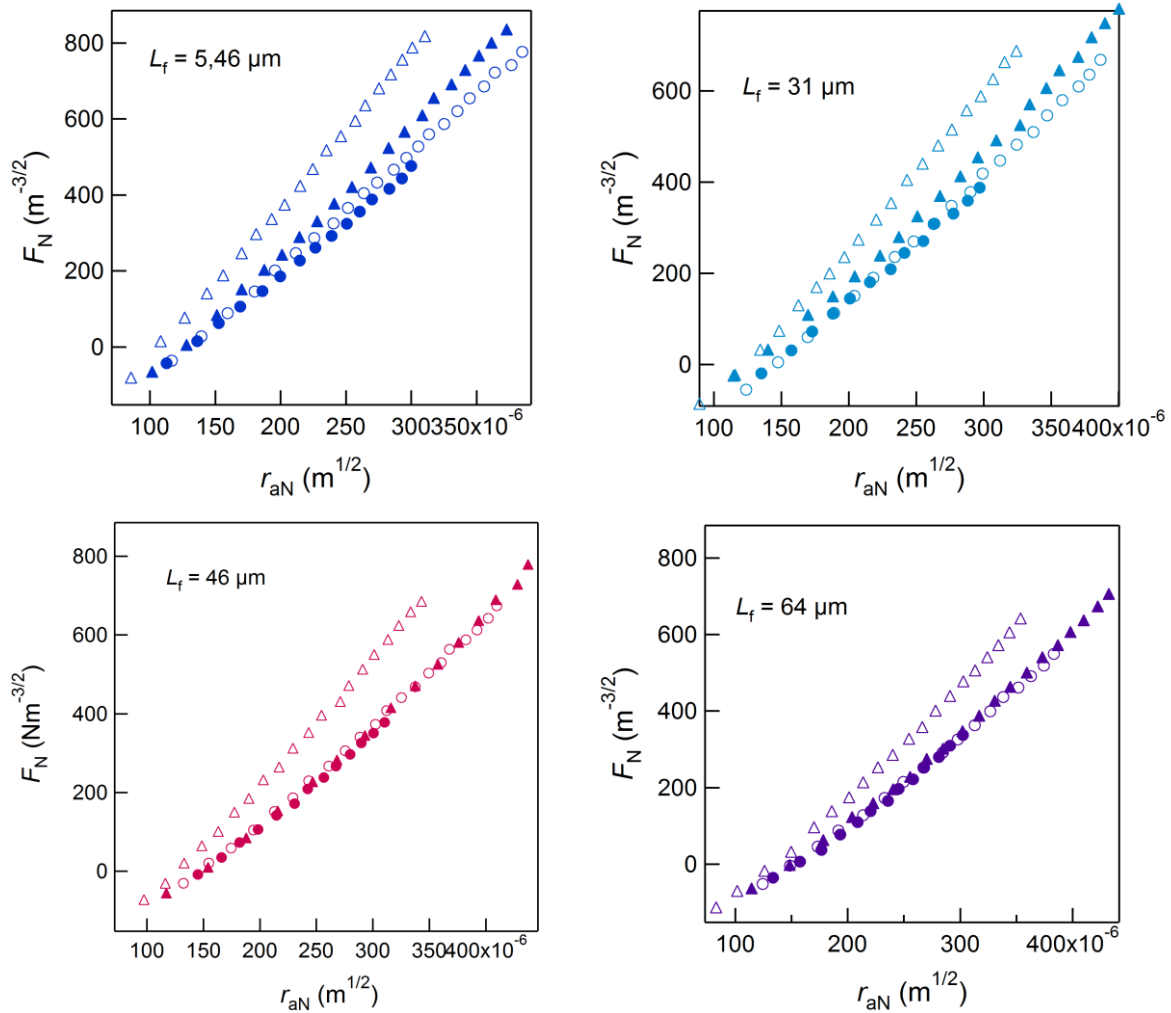


Figure 3.18 : F_N en fonction de r_{aN} pour quatre films de la série 2 d'épaisseurs 5,46, 31, 46 et 64 μm avec quatre lentilles de modules différents. (Δ) 2 : $E_1 = 2,32 \text{ MPa}$, ($\blacktriangle$) 1 : $E_1 = 1,95 \text{ MPa}$, ($\circ$) 4 : $E_1 = 1,73 \text{ MPa}$ et ($\bullet$) 5 : $E_1 = 1,51 \text{ MPa}$.

Sur la Figure 3.18, nous avons tracé les courbes expérimentales en échelle renormalisée JKR, obtenues pour chaque film de la série 2, comprimé successivement par 4 lentilles de modules élastiques différents. On observe deux tendances selon l'épaisseur du film :

- Pour les films de faibles épaisseurs 5,46 μm et 31 μm : les pentes des courbes en forces sont nettement différentes pour les 4 lentilles utilisées et la pente de la courbe augmente avec le module de la lentille, comme ce que prédisent les simulations tracées à la Figure 3.8.
- Pour les films de plus grandes épaisseurs 46 μm et 64 μm : les pentes des courbes en force tendent vers une seule et même valeur, sauf pour la lentille de module le plus élevé ($E_1 = 2,32 \text{ MPa}$) dont nous reparlerons par la suite.

Nous avons observé un comportement similaire à petites et grandes épaisseurs, avec les films de la série 3 sondé par les trois lentilles telles que : 3 : $E_l = 1,72$ MPa, 4 : $E_l = 1,73$ MPa et 5 : $E_l = 1,51$ MPa. Ces comparaisons sont présentées en Annexe 3 de ce chapitre.

La distinction des courbes aux petites épaisseurs ($L_f = 5,6 \mu\text{m}$) s'explique par le fait que les lentilles confinent alors très rapidement le film et sondent essentiellement le substrat sous-jacent. Les pentes des courbes se ramènent donc presque à celles obtenues pour le substrat semi-infini. *Plus le film augmente en épaisseur, moins la lentille ressent le substrat sous-jacent* : les pentes des courbes tendent alors vers le vrai module du film comprimé, ce qui explique la superposition des courbes expérimentales pour les 3 lentilles, aux épaisseurs $L_f = 46 \mu\text{m}$ et $L_f = 64 \mu\text{m}$. Pour les films comprimés par la lentille 2 de plus grand module ($E_l = 2,32$ MPa), les courbes expérimentales tendent à se rapprocher de celles obtenues avec les autres lentilles, aux grandes épaisseurs ($L_f = 64 \mu\text{m}$), mais plus doucement. En effet, le module de cette lentille étant beaucoup plus important que celui des trois autres lentilles, son effet sur les courbes en force se fait sentir sur une gamme d'épaisseurs plus importante (aire de contact plus petite à force donnée).

• Test du modèle de Barthel

Sur la Figure 3.19, nous avons comparé les courbes expérimentales en force renormalisée F_N , obtenues pour la série 3 aux prédictions du modèle de Barthel, en ajustant manuellement les épaisseurs des films L_f , tous les autres paramètres étant fixés. Le module des films a été fixé arbitrairement à 1,5 MPa, valeur appartenant à la plage des valeurs du module donnant des courbes théoriques incluses dans les barres d'erreurs expérimentales en F_N et r_{aN} (cf. Figure 3.15). La lentille utilisée est la lentille 4. L'énergie d'adhésion du système est fixée à $W_a = 44 \pm 2,5$ mN/m. En traits pleins sont représentés les meilleurs ajustements de l'épaisseur pour chaque film. Dans le Tableau 3.4, les valeurs de $L_{f,th}$ donnant le meilleur ajustement du modèle de Barthel sur les courbes expérimentales sont répertoriées pour chaque film et comparées aux valeurs déterminées expérimentalement.

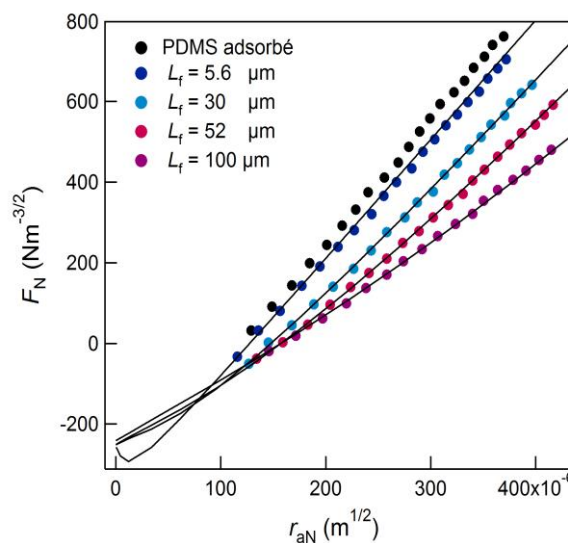


Figure 3.19 : Résultats expérimentaux en force renormalisée F_N fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} pour la série 3 de films de PDMS. En trait continu sont représentées les courbes théoriques données par le modèle de Barthel, ajustées par l'épaisseur du film correspondant.

Lentille 4	$L_f = 5,6 \mu\text{m}$	$L_f = 30 \mu\text{m}$	$L_f = 52 \mu\text{m}$	$L_f = 100 \mu\text{m}$
$L_{f, \text{exp}} (\pm 0,5 \mu\text{m})$	5,7	37,9	52,4	102
$L_{f, \text{th}} (\pm 0,4 \mu\text{m})$	5,6	30	52	100

Tableau 3.4 : Comparaison des valeurs de l'épaisseur des films de la série 3 déterminées expérimentalement $L_{f,\text{exp}}$ à celles $L_{f,\text{th}}$ obtenues par ajustement du modèle de Barthel ¹⁸¹ sur les résultats expérimentaux en force.

D'après la Figure 3.19, dans la gamme d'aires de contact mesurables, les courbes théoriques du modèle de Barthel se superposent bien avec les courbes expérimentales pour des valeurs des épaisseurs des films ajustées qui sont en bon accord avec les mesures expérimentales à 2 % près (en émettant une réserve sur la mesure expérimentale du film de 37,9 μm).

Ces données constituent un test fort de la validité du modèle de Barthel pour rendre compte de façon quantitative des effets de taille finie de films élastomère supportés, mais nous retiendrons que le grand nombre de paramètres du modèle en rend l'utilisation délicate si on cherche à en déduire, soit une mesure d'énergie d'adhésion, soit une mesure du module élastique des films.

Conclusion

D'après cette étude expérimentale, le test JKR est sensible aux effets de confinement d'un film élastique supporté par un substrat rigide, dans une gamme d'épaisseurs allant de 5 à 100 μm . En-dessous de 5 μm et avec les lentilles utilisées, il n'a pas été possible de distinguer un film élastomère du substrat semi-infini sous-jacent. Au-dessus de cette épaisseur limite, nous avons observé que *la pente des courbes en force normalisée fonction du rayon de contact normalisé dépendait de façon notable de l'épaisseur du film sondé* : plus le film est épais plus la pente de la courbe diminue. Ce test a également permis de mettre en évidence l'incidence non négligeable du module élastique de la lentille, jusqu'à des épaisseurs de films de l'ordre de la trentaine de micromètres : la pente des courbes obtenues pour un même film sondé par trois lentilles de modules différents variait là encore de façon notable. Au-delà d'une trentaine de micromètres d'épaisseur pour le film, l'influence du module de la lentille devient négligeable, comme nous l'avons observé expérimentalement par la superposition des courbes en force obtenues pour un même film sondé par ces trois lentilles de modules différents.

Les effets de taille finie du film élastomère sont bien décrits par le modèle de Barthel qui est pleinement validé par nos données expérimentales. En effet, à module de film fixé, il est possible de superposer aux données expérimentales, des courbes théoriques ajustées en laissant flotter uniquement la valeur de l'épaisseur du film. Les épaisseurs obtenues sont en bon accord avec les déterminations expérimentales indépendantes de ces épaisseurs). Cependant, nous avons constaté et vérifié que la sensibilité du test JKR à ces effets de taille finie n'était pas suffisante pour fournir une mesure du module élastique des films minces, avec une précision meilleure que 30 %. En conséquence, le modèle de Barthel n'a pas pu être utilisé pour mesurer ces modules. Il n'a donc pas été possible de comparer

les résultats de cette étude à ceux obtenus par S. Leroy pour des systèmes similaires étudiés avec la sonde fluide.

La question de la caractérisation des propriétés mécaniques intrinsèques de films minces élastiques micro et sub-micrométriques, au moyen de tests mettant en jeu la formation d'un contact adhésif, reste donc encore ouverte.

Le point délicat qui permettrait d'aller plus loin serait de définir une lentille-test de propriétés élastiques et adhésives ajustées de telle sorte que la gamme des rayons de contact explorée puisse croiser l'épaisseur du film étudié, afin de maximiser les déviations liées au confinement par rapport au comportement JKR entre milieux semi-infinis. Il est à noter que dans les expériences que nous avons conduites, nous n'avons pas cherché à utiliser la variable déformation δ_N (équation 3.3), parce qu'elle est un peu plus délicate à obtenir expérimentalement que le rayon de contact r_{aN} . Il serait intéressant de reprendre l'étude de la sensibilité des courbes prédites par le modèle de Barthel aux différents paramètres du contact en terme de courbes $F_N(\delta_N)$, afin d'apprécier dans quelle mesure cela permettrait de gagner en sensibilité. Nous n'avons pas eu le temps de développer une telle analyse, mais la démarche que nous avons suivie doit permettre de le faire assez facilement.

Annexe 1: Module de Young et énergie d'adhésion des lentilles utilisées

Nous présentons sur la Figure 3.20 et la Figure 3.21 les courbes en force renormalisée F_N fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} , obtenues pour les lentilles 1, 2 et 3 comprimées sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de PDMS adsorbé modèle de masse molaire de 87 kg/mol et d'épaisseur à sec 18 nm. Les droites en traits continus représentent les ajustements numériques des courbes expérimentales en laissant flotter W_a et E_l .

• Série 3

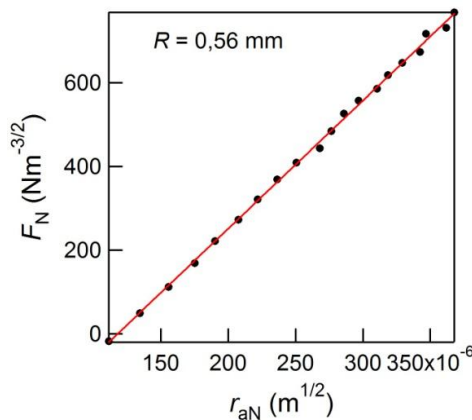
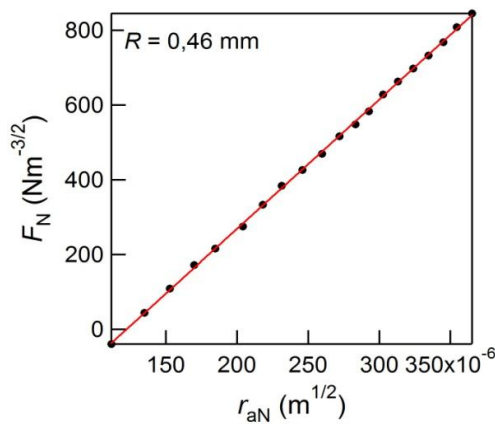


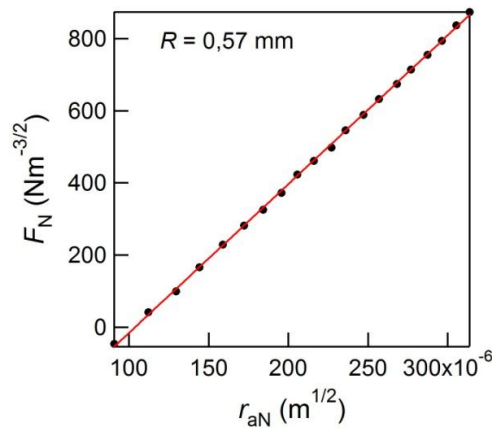
Figure 3.20 : F_N exercée par une lentille 3, de rayon de courbure $R = 0,561 \pm 0,005$ mm pour une couche adsorbée de PDMS modèle en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} . En rouge est représentée la courbe théorique attendue par le modèle JKR.

L'ajustement numérique donne une valeur de $W_a = 42,6 \pm 1,3$ mN/m et un module de Young de la lentille 3 : $E_l = 1,72 \pm 0,15$ MPa.

• Série 2



(a)



(b)

Figure 3.21 : (a) Force renormalisée F_N exercée par une lentille de rayon de courbure $R = 0,459 \pm 0,005$ mm en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} . (b) F_N exercée par une lentille de rayon de courbure $R = 0,571 \pm 0,005$ mm sur une couche adsorbée de PDMS modèle en fonction de r_{aN} . Le PDMS modèle a une masse molaire de 87 kg/mol et une épaisseur à sec de 18 nm. En rouge est représentée la courbe théorique attendue par le modèle JKR.

L'ajustement numérique pour la lentille 1 donne une valeur de $W_a = 51,8 \pm 0,7$ mN/m et un module de Young $E_l = 1,95 \pm 0,08$ MPa. Pour la lentille 2 : $W_a = 44,4 \pm 0,6$ mN/m et $E_l = 2,32 \pm 0,01$ MPa.

Annexe 2: Résultats des tests JKR effectués sur deux séries de films minces de PDMS

Nous présentons sur la

Figure 3.22, les courbes expérimentales en force renormalisée F_N en fonction du rayon de contact renormalisé r_{aN} obtenues pour les films élastiques des séries 2 et 3, sondés par les lentilles 1 et

2 pour la série 2 et 4 pour la série 3. La pente des courbes varie avec l'épaisseur du film sondé.

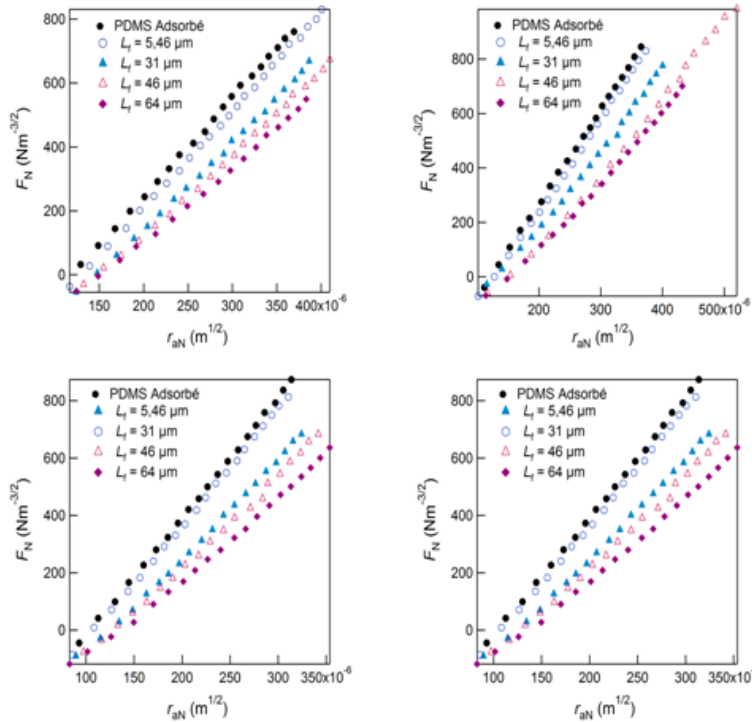


Figure 3.22 : En partant de la gauche : force renormalisée F_N en fonction du rayon de l'aire de contact renormalisé r_{aN} pour la série n°3 de films de PDMS, avec la lentille 4, de rayon $R = 0,612 \pm 0,005$ mm, pour la série n°2 de films de PDMS, avec la lentille 1, de rayon $R = 0,459 \pm 0,005$ mm puis avec la lentille 2, de rayon $R = 0,571 \pm 0,005$ mm

Sur la Figure 3.23 (à droite), est tracée la force renormalisée en fonction du rayon de contact renormalisé pour un substrat de silicium recouvert d'une couche de PDMS adsorbé (symboles noirs) avec les barres d'erreur expérimentales. Les symboles vides représentent la loi de force renormalisée/rayon de contact renormalisé obtenue pour le film de 5,46 μm de la série 2. Les points expérimentaux obtenus pour le film mince de 5,46 μm sont inclus dans la barre d'erreur des mesures du milieu semi-infini.

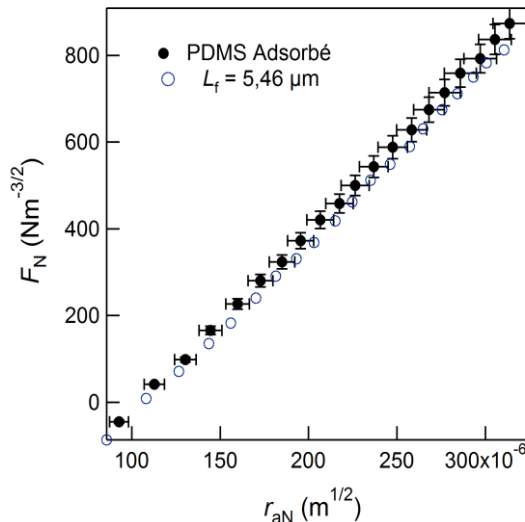


Figure 3.23 : F_N en fonction de r_{aN} pour un substrat dur de PDMS adsorbé (●) et un film mince de PDMS (○) de 5,46 μm , sondés par la même lentille.

Annexe 3: Sensibilité de la pente des courbes en force sur la lentille utilisée: série 3

Sur la Figure 3.24, nous avons présenté les courbes en forces renormalisées en fonction du rayon de contact renormalisé, obtenues pour les films de la série 3, sondés par trois lentilles différentes (3, 4 et 5). Chaque graphe est tracé pour un film. On peut observer que plus l'épaisseur du film est grande moins on distingue les effets dus au confinement du film par la lentille, ce qui se traduit par une superposition des courbes pour les grandes épaisseurs.

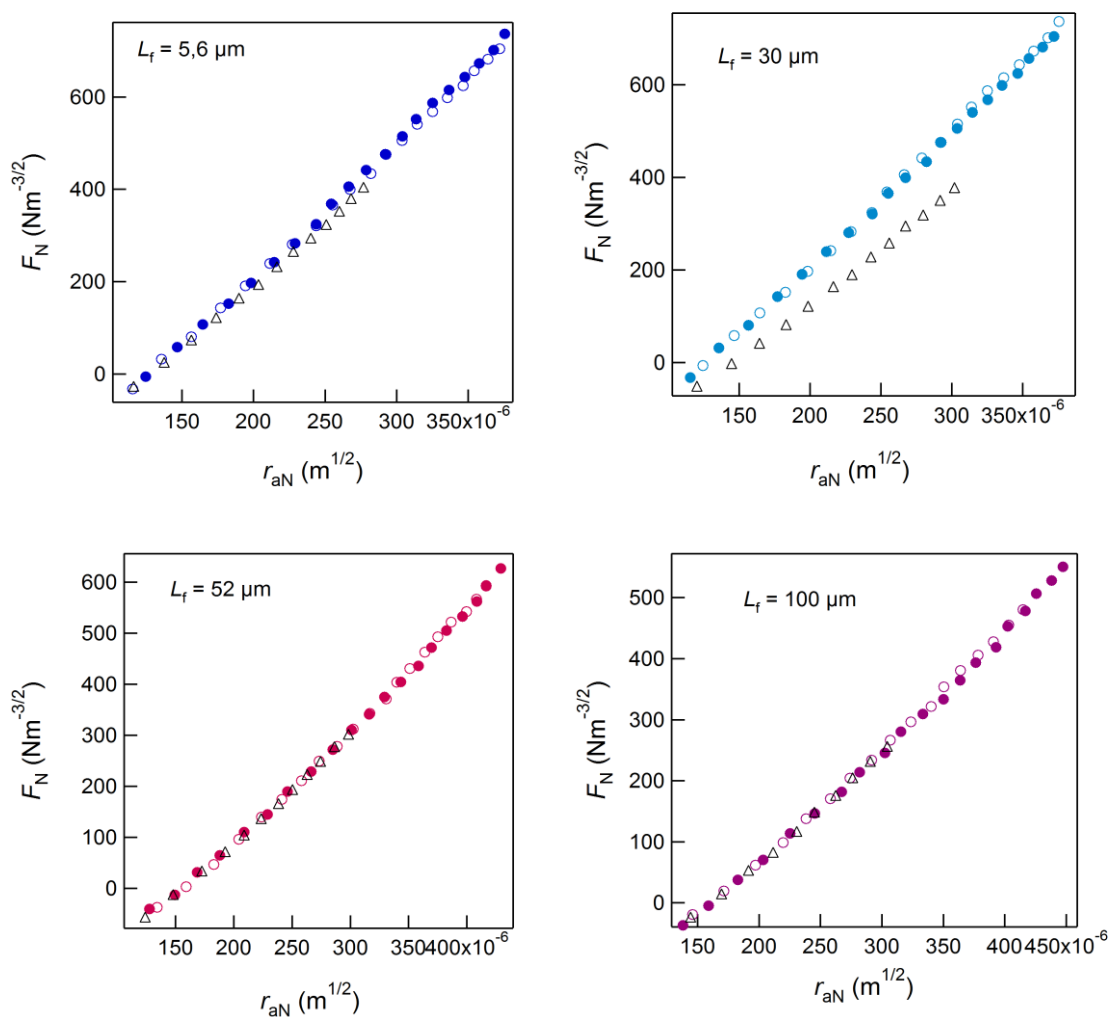


Figure 3.24 : F_N en fonction de r_{aN} pour quatre films de la série 3 d'épaisseur 5,6, 30, 52 et 100 μm avec trois lentilles telles que : ($\circ$) $R = 0,56 \text{ mm}$, $E_l = 1,72 \text{ MPa}$, ($\bullet$) $R = 0,61 \text{ mm}$, $E_l = 1,73 \text{ MPa}$ et (Δ) $R = 0,85 \text{ mm}$, $E_l = 1,51 \text{ MPa}$.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à comprendre la réponse élastique de couches minces de polymères ancrées par un substrat plan rigide.

Dans un premier temps, bien qu'ayant fait le choix de le présenter dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons étudié les propriétés mécaniques de films minces d'élastomères de polydiméthylsiloxane (PDMS) au moyen d'un test mécanique de Johnson, Kendall Roberts (JKR). L'objectif était triple :

- i) Vérifier la validité d'un modèle développé par E. Barthel, sur l'élasticité linéaire du contact adhésif entre une sphère et une couche élastique fine déposée sur un substrat plus rigide.
- ii) Utiliser l'analyse des données de tests JKR pour mesurer le module élastique de séries de films d'épaisseurs allant de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres, en améliorant la précision des analyses JKR usuelles dont les limites, dans le cas de mesures sur des films supportés, ont déjà été reportées dans la littérature.
- iii) Mettre éventuellement en évidence des différences de modules de Young entre ces films minces réticulés dues à des modifications des réactions de réticulation par l'augmentation croissante des effets de surface apparaissant lorsque l'on diminue l'épaisseur des films.

Les résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

- i) La comparaison des résultats expérimentaux au modèle théorique récemment proposé par E. Barthel et prenant en compte l'épaisseur finie du film élastomère dans les équations de la théorie JKR a permis de faire état de façon quantitative des effets de taille finie observés expérimentalement. Nos séries d'expériences où l'on a fait varier l'épaisseur des films de manière systématique (entre 5 et 100 μm) constituent donc un test fort de la validité de la description d' E. Barthel.
- ii) Nous avons clairement montré la sensibilité de ce test à l'épaisseur du film : plus le film devient épais, plus la courbe en force obtenue en fonction du rayon de l'aire de contact s'écarte du cas limite d'un substrat rigide semi-infini, bien décrit, lui, par l'approche JKR classique.

Néanmoins, il n'a pas été possible de déduire de ce modèle une valeur du module de Young des films avec une précision supérieure à 30 %, et nous avons montré par une analyse systématique de la sensibilité des courbes force/rayon de l'aire de contact, aux différents paramètres géométriques et mécaniques (8 paramètres en tout) que ceci était intrinsèque à l'adhésion entre les deux surfaces. Cette

adhésion conduit à une aire de contact finie à force nulle, et pour les lentilles élastomères que nous avons utilisées, à des rayons d'aire de contact à force nulle dans la gamme de quelques dizaines de micromètres. La voie traditionnelle pour diminuer cette aire de contact est d'utiliser des indenteurs de rayon de courbure plus faible (nano-indenteurs, AFM) mais on ne peut alors pas avoir accès à une mesure précise de l'aire de contact.

La technique de la « sonde fluide » reposant sur l'utilisation de l'écoulement d'un fluide confiné entre une sphère et un plan pour venir solliciter sans contact des surfaces est donc *a priori* une solution alternative pour étudier les propriétés élastiques de couches déformables ancrées sur un substrat plan. Cette technique repose sur plusieurs caractéristiques de l'écoulement de Reynolds. La première est la possibilité de régler finement l'aire de la zone sondée, analogue à l'aire de contact précédente, en contrôlant la distance entre la sphère et la surface étudiée. Typiquement, pour des sphères de rayon 3 mm, à une distance de 1 nm du substrat plan, la taille de cette zone sondée devient micrométrique. La deuxième caractéristique est donnée par le comportement de la force de Reynolds qui est faible à grandes distances mais diverge quand le liquide entre la sphère et le plan se trouve très confiné. Nous avons donc utilisé une sonde fluide dans un second temps de ce travail de thèse (partie I du manuscrit). En effet, ce projet étant réalisé dans le cadre d'une ANR MERIG multi-équipes, nous avons pu nous servir de l'appareil à forces de surface dynamiques développé au LPMCNC dans l'équipe d'E. Charlaix, comme sonde fluide.

Les systèmes que nous avons étudiés avec cette sonde fluide sont des couches de PDMS monofonctionnels, de masse molaire 105 kg/mol et 187 kg/mol, synthétisés au laboratoire, et dont les chaînes sont greffées à la surface d'un substrat de silicium par une de leurs extrémités seulement. Ces chaînes sont gonflées dans un bon solvant (qui constitue le fluide de la sonde) choisi peu volatil et de viscosité suffisante pour que l'indentation de la sonde fluide soit efficace. Plus précisément, ce solvant est un homopolymère de petit poids moléculaire (Huile Rhodorsil, 47V20). Les différentes couches de polymère greffées et gonflées par le solvant ont des épaisseurs d'équilibre de 50 à 100 nm selon la masse molaire des chaînes. On attend que le module de compressibilité de ces couches soit nettement plus faible que celui des élastomères de PDMS étudiés par S. Leroy (quelques centaines de kPa au lieu de quelques MPa). Ces couches sont donc *a priori* de bons candidats pour tester la sensibilité de la sonde fluide, mais elles sont aussi intéressantes pour leur comportement mécanique dynamique qui n'est pas encore compris entièrement. Les mesures en forces statiques et dynamiques obtenues pour ces couches de PDMS ont révélé la sensibilité de la sonde à ces systèmes très fins : *la sonde fluide est capable de mesurer la réponse mécanique de ces couches de polymères supportées et cette réponse diffère d'une couche à l'autre selon les paramètres moléculaires des chaînes greffées*. On peut alors résumer nos résultats de la façon suivante :

- i) L'analyse de la force statique entre les surfaces a montré que nos résultats expérimentaux étaient en accord quantitatif avec les modèles d'Alexander - de Gennes sur la statique des brosses gonflées. Néanmoins, nous avons montré que la taille du blob fixant la compressibilité de ces couches (tirée des mesures) était systématiquement plus grande que la distance entre points de greffage, ce qui n'est pas prédit par cette approche mais par les modèles plus complexes de Zhulina et Milner pour des brosses gonflées.

- ii) Cette première analyse nous a permis de localiser le zéro absolu des distances sphère - substrat, ce qui n'était pas déterminable expérimentalement avec le type de SFA utilisé. La réponse mécanique dynamique des couches a ensuite été comparée à un modèle proposé par Fredrickson *et al.* qui assimilait l'écoulement du solvant dans les couches de polymères gonflées à l'écoulement de solvant dans un milieu poreux. À grande distance, c'est-à-dire quand la sphère ne touche pas encore le sommet des brosses, la réponse mécanique est, comme prévu théoriquement, celle d'un liquide s'écoulant à la surface d'un milieu poreux et dont l'écoulement s'amortit sur une taille typique égale à la taille d'un pore. Nous avons clairement montré qu'effectivement, l'écoulement pénétrait à l'intérieur de la brosse, *mais seulement de manière partielle: le zéro hydrodynamique de l'expérience étant situé à l'intérieur de la brosse, et non sur la surface du substrat.* Là encore, nous avons vérifié que la taille du dernier blob était plus grande que la distance entre points de greffage. À une distance sphère-substrat plus petite que l'épaisseur d'équilibre des brosses, c'est-à-dire dans le régime de compression oscillante des brosses, nous avons observé un désaccord quantitatif entre le modèle théorique de Fredrickson *et al.* et les données expérimentales.
- iii) Ceci nous a conduit à étudier la réponse du solvant confiné entre une sphère et un plan nu *ne portant pas de brosse* (substrat de pyrex nu). Nous avons observé des réponses dynamiques élastique et dissipative anormales dans ce cas *a priori* simple. Nous avons montré que ces réponses anormales pouvaient être attribuées à la déformation des deux surfaces en regard, déformation non négligeable dans la gamme de distances étudiées. *La prise en compte de ces déformations est donc primordiale à la bonne compréhension de notre système.* Cela traduit physiquement le fait qu'à des distances inférieures à quelques dizaines de nanomètres, la force de Reynolds est tellement importante qu'il devient plus facile de déformer du pyrex que de faire couler le liquide. *Les mesures mettent en évidence une « indentation » des surfaces solides par la sonde fluide au-delà de quelques dizaines de nanomètres.* Bien que l'amplitude de cette indentation oscillante soit très faible, picométrique pour des surfaces de raideur élevée de quelques dizaines de gigapascals, *elle donne naissance à une forte réponse dynamique élastique.*
- iv) *Finalement, nous avons montré que cette déformation picométrique des surfaces avec la sonde fluide se comportant comme un indenteur, devrait désormais être prise en compte dans l'analyse de nombreuses expériences de nanorhéologie.*

L'obtention de ces résultats n'a été possible que grâce à un effort de métrologie et de compréhension de l'origine de la raideur de la machine puisque nous avons dû reconsidérer la façon dont celle-ci devait être mesurée.

Perspectives

Ce travail expérimental pose un certain nombre de questions et ouvre la voie à de nouvelles études.

Une première question est justement liée à la compréhension de la raideur de la machine que nous n'avons pas totalement élucidée. Sur le plan technique, il serait donc utile de concevoir un appareil à forces de surface de raideur plus élevée que celle utilisée durant cette étude. Cela permettrait de s'affranchir de son influence de manière définitive. En effet, il est actuellement nécessaire de la mesurer à la fin de chaque expérience, ce qui peut conduire à la détérioration des surfaces étudiées. Cela ne sera complètement possible qu'en ayant totalement identifié les paramètres fixant la valeur mesurée actuellement.

Un deuxième point serait de développer une technique de mesure de la distance absolue entre les surfaces pour cet appareil à forces de surface. Une piste actuellement explorée par R.Villey repose sur la mesure de l'impédance électrique du condensateur constitué par la sphère et le plan lorsqu'ils sont conducteurs.

Au-delà de ces questions d'instrumentation, ce travail ouvre des perspectives sur le plan de la physique des polymères. Il serait intéressant de construire un modèle complet prenant à la fois en compte la physique des polymères telle qu'elle est décrite dans l'approche de Fredrickson *et al.* et la déformation des surfaces solides en regard. Comme cette déformation dépend de la résistance à l'écoulement produite par la couche de polymère greffée et confinée, il ne s'agit pas d'une simple superposition d'effets pouvant être mesurés indépendamment (indentation des substrats nus et réponse d'une brosse sans déformation des substrats).

Ainsi, la meilleure compréhension de l'élasto-hydrodynamique devrait permettre de mieux appréhender les mesures de nanorhéologie de polymères enchevêtrés, ou non (solutions de polymères) pour lesquels il a été observé une réponse élastique anormale des polymères. Ceci conduirait alors naturellement à se pencher sur des situations encore plus complexes pour lesquelles des phénomènes de glissement à la paroi ont été mis en évidence dans le passé avec des appareils à forces de surface et qui devraient être étudiés de façon plus systématiques à la lumière de ces nouveaux résultats.

Annexe : Fabrication de surfaces silanisées

Une partie du projet défini dans l'ANR MERIG concerne l'étude du glissement de liquides simples et électrolytes à la paroi de surfaces hydrophobes. Plusieurs études ont été réalisées sur ce sujet^{186,187} et ce volet du projet ANR MERIG prend la suite du travail réalisé par M.C. Audry¹⁸⁸. Il s'agit de tenter de comprendre les mécanismes moléculaires du glissement de différents liquides à la paroi de surfaces dont les détails moléculaires sont contrôlés.

L'étude est menée au LPMCN par R. Villey, E. Charlaix et C. Cottin-Bizonne à l'aide d'un AFM à sonde colloïdale. Nous avons pris part à cette étude en fabriquant les surfaces hydrophobes (surfaces de pastilles de silicium silanisées), le protocole expérimental de cette silanisation contrôlée étant bien établi dans l'équipe. Nous avons ainsi réalisé des monocouches denses de molécules de silanes en surface de wafer de silicium. Il nous a été nécessaire de redéterminer les valeurs de certains paramètres clés de la réaction de greffage (température de réaction et quantité d'eau apportée au mélange) pour optimiser l'homogénéité et la densité de ces couches. Les analyses des résultats obtenus en termes de glissement interfacial sur ces surfaces silanisées sont encore en cours à l'heure actuelle. Nous décrivons dans cette annexe le protocole de silanisation que nous avons re-défini.

- **Réaction de silanisation en phase liquide**

Nous avons choisi d'utiliser des molécules d'octadécyltrichlorosilane (SIGMA ALDRICH), ou « OTS » pour réaliser des surfaces silanisées (cf. Figure a).

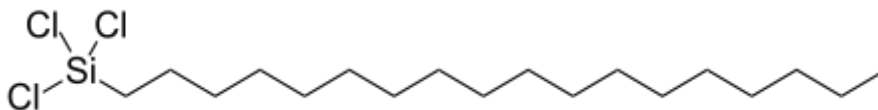


Figure a: Schéma de la molécule d'octadécyltrichlorosilane.

La silanisation de wafers de silicium (111) avec cette molécule d'OTS est bien connue dans l'équipe (thèses de P. Silberzan, R. Pit, et T. Schmatko) et a été en particulier optimisée par T. Schmatko¹⁸⁶. Elle consiste en la formation d'une monocouche auto-assemblée de silanes en surface d'un wafer de silicium, par réaction de greffage en phase liquide entre les groupes Si-Cl des molécules de silane et les groupes silanols présents à la surface des wafers. Les molécules d'OTS sont d'abord adsorbées sur un tapis moléculaire d'eau. Les molécules trifonctionnalisées peuvent ensuite se lier chimiquement lorsqu'elles sont côte à côte, de manière à former un réseau dense qui croît au fur et à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent (cf. Figure b). Ce qui rend cette silanisation délicate est le fait que les molécules d'OTS étant tri-fonctionnelles, elles peuvent réagir entre elles avant de réagir en surface si la concentration en OTS dans la solution est trop élevée, ou si la quantité d'eau présente est elle aussi trop élevée. Il est donc nécessaire d'être très rigoureux sur la quantité d'eau amenée dans le bain réactionnel.

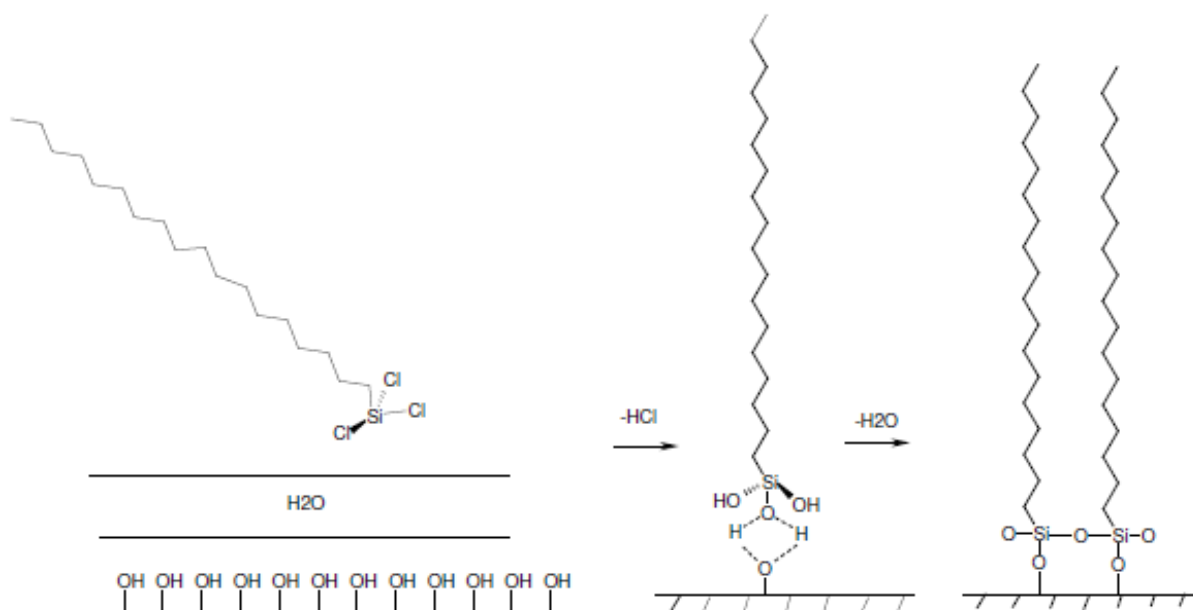


Figure b: Mécanisme du greffage en phase liquide de la molécule d'OTS sur la surface d'un wafer de silicium.

- **Dispositif expérimental**

L'OTS pur est d'abord obtenu par distillation sous vide dynamique à 65 °C. Les terminaisons Si-Cl du silane étant extrêmement réactives avec les molécules d'eau de l'air ambiant, le produit distillé est conservé dans un ballon propre et sec rempli d'argon sec, et placé dans une boîte à gants maintenue à un taux d'humidité inférieur à 5 %. Cette première distillation permet de se débarrasser de toutes les molécules d'OTS partiellement polymérisées entre elles, et qui, si elles venaient se greffer sur la surface, formeraient des agrégats, rendant la couche rugueuse aux échelles nanométriques.

Nous avons repris le protocole expérimental mis au point par P. Silberzan¹⁸⁹ et T. Shamtko¹⁸⁶ et l'avons optimisé pour nos conditions actuelles de travail. Notamment, nous avons cherché à obtenir des surfaces lisses, denses et présentant le moins de poussières possibles en vue d'une étude avec l'appareil à forces de surface du LPMCNC. Le greffage s'effectue donc sous boîte à gants pour contrôler précisément le taux d'humidité environnant qui doit rester inférieur à 5 % durant la durée du greffage. Pour ce faire, la boîte à gants est purgée de l'air ambiant par un cycle de remplissages-évacuations d'argon sec et son atmosphère est ensuite séchée à travers un tamis moléculaire filtré (4 Å), grâce à une ventilation interne. Un sas rempli d'argon permet d'introduire le matériel et les échantillons (wafers de silicium) dans la boîte en évitant toute contamination de son atmosphère par l'air extérieur. Toute la verrerie est rincée au mélange piraña puis séchée à l'étuve à 250°C pour une nuit, avant réalisation des surfaces.

Le mélange réactionnel s'effectue en plusieurs étapes. D'abord, toute la verrerie est transportée dans un dessiccateur rempli d'argon jusqu'à la boîte à gants avant d'y être introduite. Le cristalliseur réactionnel est alors placé dans un bain thermique de dodécane, porté à 18°C, dont la température est régulée par un module Pelletier, comme représenté sur la Figure c. Cette température de réaction constitue un compromis entre une température basse qui permet la formation d'une monocouche

d'OTS organisée (couche cristallisée) et auto-assemblée sur la surface et l'impératif d'éviter la cristallisation du bain de réaction (vers 17°C). La température de la réaction (18°C) a été déterminée par un étalonnage, de façon à obtenir le greffage le plus dense et homogène possible.

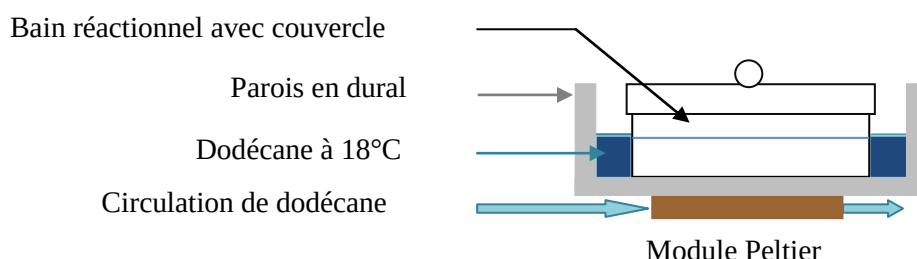


Figure c: Dispositif expérimental. Le cristalliseur réactionnel est placé dans une cuve régulée en température par un module pelletier. Un couvercle est placé sur le récipient pour éviter l'évaporation des solvants.

L'ajout des réactifs se fait dans l'ordre suivant :

- 70 mL d'hexadécane qualité anhydre (SIGMA ALDRICH) est introduit dans le cristalliseur et laissé à s'équilibrer thermiquement pendant 2h. On mesure avec un thermomètre propre et sec la température du bain de réaction.
- Lorsque l'hexadécane est à 18°C, les échantillons sont nettoyés par traitement uv-ozone pendant 45 minutes, leur épaisseur d'oxyde natif étant mesurée au bout de 30 minutes à l'ellipsomètre.
- 15 minutes avant la fin du traitement uv-ozone, 10 mL de tétrachlorure de carbone (CCl_4) (SIGMA ALDRICH) sont introduits dans le bain de réaction et l'homogénéisation est faite rapidement et manuellement à l'aide du thermomètre, pour éviter une évaporation trop rapide du CCl_4 ; un couvercle en verre est placé sur le cristalliseur de manière à limiter l'évaporation des solvants dans la boîte et la contamination du bain réactionnel.
- 5 minutes avant la fin de l'activation uv-ozone des surfaces, 11 mL d'un mélange saturé en eau composé de 3/5 de CCl_4 et de 2/5 de chloroforme anhydre sont introduits dans le bain et mélangés rapidement comme précédemment. *L'eau s'évaporant très vite dans cette atmosphère très sèche, il est primordial d'être rapide et efficace à partir de cet instant.*

Les surfaces sont transportées dans leur enceinte à UV/Ozone jusque dans la boîte à gants. Pendant le temps de purge du sas, 200 μL d'OTS pur est ajouté au bain et mélangé avec la solution. Les surfaces sont alors immédiatement introduites dans le bain réactionnel et agitées à l'aide d'une pince pendant 5 minutes chronométrées (temps optimal de greffage déterminé par Schmatko¹⁸⁶ et que nous avons retrouvé expérimentalement). Les surfaces sont ensuite rincées dans 3 bains de chloroforme anhydre de deux minutes chacun et un dernier bain de toluène de quatre minutes, afin d'éliminer les molécules d'OTS n'ayant pas réagi. Puis, elles sont sorties de la boîte dans le dernier bain de toluène. Elles sont alors placées dans un bain à ultra-sons pendant 2 minutes pour enlever les dernières molécules qui ne se seraient pas greffées. Enfin, elles sont placées à l'étuve à 110°C durant 20 minutes afin de condenser les liaisons hydrogènes réalisées entre les groupes OH des molécules d'OTS et les groupes silanols de la surface, et de former de vraies liaisons covalentes. Il y a deux paramètres clés

pour obtenir avec succès une couche dense et lisse de silane. Le premier est *la quantité d'eau* apportée au mélange réactionnel. Les solvants utilisés sont choisis de manière à contrôler cet apport en eau. L'hexadécane et le CCl_4 ne solubilisent qu'une très faible quantité d'eau de 0,0135 % en masse pour le CCl_4 (¹⁹⁰ p. 495). La présence d'eau étant cependant nécessaire au greffage de l'OTS, une quantité contrôlée de mélange saturé en eau (CCl_4 /chloroforme) est introduite dans le bain. Le chloroforme solubilisant 0,093 % en masse d'eau¹⁹⁰, le mélange saturé contient ainsi 0,68 g d'eau par litre de mélange (CCl_4 /chloroforme). Ce mélange est préparé dans un flacon dans lequel de l'eau ultra-pure millipore est introduite en surplus surnageant. Le mélange est alors homogénéisé et laissé décanter afin d'éliminer les bulles d'air. Il est ensuite versé dans une ampoule à décanter propre à l'aide d'une pipette, afin d'éviter l'accrochage des gouttes d'eau sur les parois qui pourraient fausser la quantité d'eau introduite dans le bain réactionnel.

Nous avons, comme T. Schmatko, déterminé la quantité d'eau optimale à apporter au mélange (CCl_4 /chloroforme) pour obtenir une couche la plus dense et homogène possible. Cet apport est de 11 mL de mélange saturé en eau. Au-dessus et en-dessous de cette quantité, les couches sont moins homogènes, avec présence de multicouches dans certains cas.

Le second paramètre clé est *la température de la réaction*. Nous avons retrouvé les résultats de T. Schmatko¹⁸⁶ qui montrent l'existence d'une température optimale à 18°C, pour laquelle la réaction de silanisation est la plus rapide et le greffage est le plus dense .

L'épaisseur des couches de silane obtenues sont caractérisées par ellipsométrie et l'homogénéité des couches par mesure d'angle de contact du dodécane sur la surface à l'aide d'une nappe laser^{186,189}.

- ### Paramètres des couches d'OTS fabriquées

Nous avons fabriqué de nombreux (46) échantillons tests de couches d'OTS sur wafers de silicium, de façon à optimiser la quantité d'eau apportée à la réaction, la température de réaction, le temps de réaction, le mode d'agitation des surfaces dans le bain réactionnel, le nombre de rinçages successifs, la solution de rinçage, le temps de rinçage et le temps à l'étuve des échantillons. Nous reportons dans le tableau suivant uniquement les paramètres obtenus pour les différentes couches d'OTS utilisées avec l'appareil à forces de surface de Lyon pour mesurer le glissement de l'eau à la paroi (expériences auxquelles j'ai participé) et dans les expériences d'AFM à sonde colloïdale (réalisées par R. Villey) : épaisseur d'oxyde natif des substrats L_{SiO_2} , épaisseur de la couche d'OTS ancrée sur le substrat L_{OTS} , et angle de contact d'une goutte de dodécane avec la surface d'OTS fabriquée . Les deux épaisseurs L_{SiO_2} et L_{OTS} ont été mesurées par ellipsométrie:

N°échantillon	L_{SiO_2} (nm)	L_{OTS} (nm)
s0410_1	$1,95 \pm 0,003$	$2,34 \pm 0,001$
s0410_2	$1,95 \pm 0,003$	$2,60 \pm 0,002$
S0710_1	$1,85 \pm 0,002$	$2,55 \pm 0,001$
S0710_2	$1,85 \pm 0,002$	$2,44 \pm 0,001$
S0710_3	$1,95 \pm 0,002$	$2,37 \pm 0,002$
S1210_1	$1,68 \pm 0,004$	$2,56 \pm 0,003$

S1210_2	$1,68 \pm 0,004$	$2,50 \pm 0,003$
S0111_1	$1,87 \pm 0,001$	$2,62 \pm 0,002$
S0211_1	$1,65 \pm 0,001$	$2,85 \pm 0,002$
S0211_2	$1,87 \pm 0,003$	$2,80 \pm 0,003$
S0311_1	$1,57 \pm 0,003$	$2,49 \pm 0,001$
S0311_2	$1,57 \pm 0,003$	$2,44 \pm 0,001$
S0711_1	Canaux en silicium pour mesures de potentiel zeta	

Tableau a: Récapitulatif des épaisseurs d'oxyde natif et des monocouches d'OTS fabriquées sur wafers de silicium avec leurs incertitudes absolues. En gris sont indiqués les échantillons ayant été utilisés en SFA, expériences auxquelles j'ai participé. En blanc, ceux ayant été utilisés en AFM à sonde colloïdale par R. Villey.

Nous avons également caractérisé les couches d'OTS fabriquées par imagerie AFM de la surface. La figure montre trois images prises en trois points différents de la surface d'OTS s0211_1, avec la rugosité pic à pic (rms) mesurée :

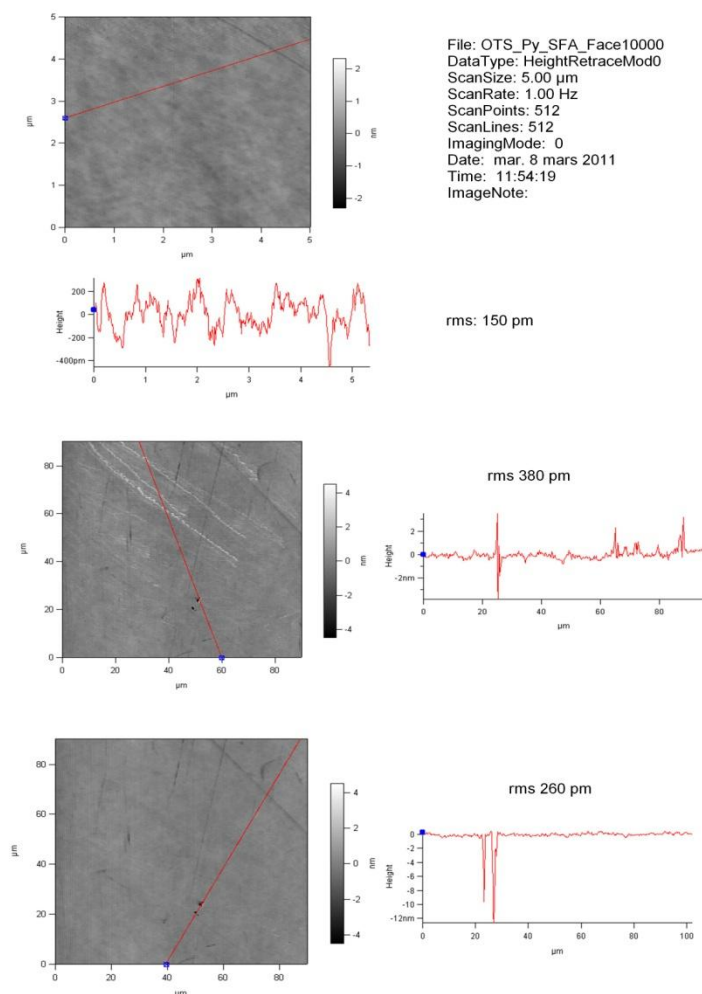


Figure d: Images AFM de la surface d'OTS s0211_1. Les courbes rouges représentent la rugosité pic à pic mesurée le long du trait rouge tracé sur l'image de la surface. La surface d'OTS est lisse avec une rugosité rms de 5 pm en moyenne.

Bibliographie

Introduction

- 1 Klein, J. Repair or replacement: a joint perspective. *Science* **323** (2009).
- 2 Mannsfeld, S., Tee, B., Stoltenberg, R. Chen, C., Barman, S., Muir, B., Sokolov, A., Reese, C., Bao, Z. Highly sensitive pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers. *Nature Materials* **9** (2010).
- 3 Wang, M. J., Wolff, S., Tan, E. H. Filler-elastomer interactions. Part VII, Study on bound rubber. *Rubb. Chem. Technol.* **66**, 163 (1991).
- 4 Okoroanyanwu, U. Thin film instabilities and implications for ultrathin resist processes. *Journal of vacuum science and technology B* **18**, 3381-3387 (2000).
- 5 Ibn-Elhaj, M., Schadt, M. Optical polymer thin films with isotropic and anisotropic nano-corrugated surface topologies. *Nature* **410**, 796-799 (2001).
- 6 Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K., Dutcher, J. R. Interface and chains confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E* **56**, 5705-5716 (1997).
- 7 Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts, A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. of the Royal Society London A* **324**, 301-313 (1971).
- 8 Sridhar, I., Zheng, Z. W., Johnson, K. L. A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *Journal of Physics D: applied physics* **37**, 2886-2895 (2004).
- 9 Shull, K. R., Dongchan, A., Mowery, C. L. Finite-size corrections to the JKR Technique for measuring adhesion: soft spherical caps adhering to flat, rigid surfaces. *Langmuir* **13**, 1799-1804 (1997).
- 10 Barthel, E., Perriot, A. Adhesive contact to a coated elastic substrate. *Journal of Physics D: applied physics* **40**, 1059-1067 (2007).
- 11 Barthel, E. Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: the thin film limit. *Journal of Adhesion* **83** (2007).
- 12 Johnson, K. L. *Contact Mechanics*. (Cambridge University Press, 1992).
- 13 Deruelle, M., Hervet, H., Jandeau, G., Léger, L. Some remarks on JKR experiments. *Journal of Adhesion Science and Technology* **12**, number 2, 225-247(223) (1998).
- 14 Basire, C., Fretigny, C. Local study of adhesive properties of viscoelastic materials using an atomic force microscope. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences Série II Fascicule B-Mécanique Physique Chimie Astronomie* **325**, 211-220 (1997).
- 15 Hamm, E., Reis, P., LeBlanc, M., Roman, B., Cerda, E. Tearing as a test for mechanical characterization of thin adhesive films. *Nature materials* **7**, 386-390 (2008).
- 16 Huang, C. K., Lou, W. M., Tsai, C. J., Wu, T.-C., Lin, H.-Y. Mechanical properties of polymer thin film measured by the bulge test. *Thin Solid Films* **515**, 7222-7226 (2007).

- 17 Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Kleimann, P., Charlaix, E. Nanoscale flow on an bubble mattress: effect of surface elasticity. *Physical Review Letters* **100**, 5-8 (2008).
- 18 Leroy, S., Charlaix, E. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics* **674**, 389-407 (2011).

Partie I

Chapitre 1

- 19 Staudinger, H. über polymerisation. *deutschen chemischen Gesellschaft (A and B series)* **53**, 1073-1085 (1920).
- 20 Society, A. C. *Hermann Staudinger: Father of macromolecular chemistry*, 2004).
- 21 Rubinstein, M. & Colby, R. H. *Polymer Physics*. (Oxford University Press, 2004).
- 22 Schultz, G. V. Z. *Phys. Chem.* **B 43** (1939).
- 23 See Swarc, M. Polymerization and polycondensation processes. *Adv. Chem. Ser. 34, Amercian Chemical Society*, 96 (1962).
- 24 Moore, J. C. Gel permeation chromatography. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **2**, 835-843 (1964).
- 25 de Gennes, P. G. *Scaling concepts in polymer physics*. (ed Cornell university press) (1979).
- 26 Cabane, B., Henon, S. *Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels*. (2003).
- 27 Sperling, L. H. (John Wiley & sons, 2006).
- 28 Rubinstein, M., Colby, R. H. (Oxford University Press, 2003).
- 29 Flory, P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. *Proceefings of the Royal Society A* **234**, 60-73 (1956).
- 30 Doi, M. *Introduction to polymer physics*. (Oxford university press, 1996).
- 31 Fetters, L. J. Molecular weight dependence of hydrodynamic and thermodynamic properties for well-defined linear polymers in solution. *Journal of Phys. Chem. Ref. Data* **23** (1994).
- 32 Doi, M., Edwards, S. F. (ed S. F. Edwards J. Birman, R. Friend, C. H. Illewelllyn Smith, M. Rees, D. Sherrington, G. Veneziano) (Oxford university press, 1986).
- 33 Cotton, J. P., Farnoux, B., Jannnink, G., Strazielle, C. Dilute and semidilute solutions: light and neutron scattering and osmotic pressure. *Journal of Polymer Science: Polymer symposia* **42**, 981-985 (1973).
- 34 de Gennes, P. G. Dynamics of entangled polymer solutions. II. Inclusion of hydrodynamic interactions. *Macromolecules* **9**, 594-598 (1976).
- 35 Adam, M., Delsanti, M. Dynamical properties of polymer solutions in good solvent by Rayleigh scattering experiments. *Macromolecules* **10**, 1229-1237 (1977).
- 36 De Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **55** (1971).
- 37 Hervet, H., Leger, L., Rondelez, F. Self-diffusion in polymer solutions: a test for scaling and reptation. *Physical Review Letters* **42** (1979).
- 38 Boltzmann, L. *Ann. Phys. Chem.* **7** (1876).
- 39 Macosko, C. W. *Rheology: principles, measurements and applications*. (Wiley - VCH, 1994).
- 40 Rouse, P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
- 41 Doi, M., Edwards, S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. - Molecular motion under flow. *J. Chem. Soc. Faraday trans. 2* **74**, 1802-1817 (1978).
- 42 Adam, M., Delsanti, M. Viscosity and reptation time in polystyrene-benzene semidilute solutions. *Le journal de Physique - Lettres* **40**, L-523 (1979).

- 43 Raju, V. R., Menezes, E. V., Marin, G., Graessley, W. W. Concentration and molecular weight dependence of viscoelastic properties in linear and star polymers. *Macromolecules* **14**, 1668-1676 (1981).
- 44 Graessley, W. W., Masuda, Roovers, J. E. L., Hadjichristidis, N. Rheological properties of linear and branched polyisoprene. *Macromolecules* **9**, 127-141 (1976).
- 45 Colby, R. H., Fetters, L. J., Graessley, W. W. Melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers. *Macromolecules* **20**, 2226-2237 (1987).
- 46 Mark, J. E., Guth, E. Elastomers and rubber elasticity. A.C.S. (1982).
- 47 Graessley, W. W. Statistical mechanics of random coil networks. *Macromolecules* **8**, 186-190 (1975).
- 48 Auroy, P., Auvray, L., Léger, L. Building of a grafted layer. Role of the concentration of free polymers in the reaction bath. *Macromolecules* **24**, 5158-5166 (1991).
- 49 Alexander, S. Polymer adsorption, on small spheres. A scaling approach. *Le journal de Physique* **38** (1977).
- 50 de Gennes, P. G. Scaling theory of polymer adsorption. *Le journal de Physique* **37** (1976).
- 51 de Gennes, P. G. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules* **13**, 1069-1075 (1980).
- 52 Milner, S. T., Witten, T. A., Cates, M. E. A parabolic density profile for grafted polymers. *Europhysics Letters* **5** (5), 413-418 (1988).
- 53 Skvortsov, A. M., Pavlushkov, I. V., Gorbunov, A. A., Zhulina, Ye. B., Birisov, O. V., Pryamitsyn, V.A. Structure of densely grafted polymeric monolayers. *Polymer Science USSR* **8**, 1706-1715 (1988).
- 54 Marzolin, C. A., P., Deruelle, M., Folkers, J.P., Léger, L., Menelle, A. Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules* **34**, 8694-8700 (2001).
- 55 Karim, A., Satija, S. K., Douglas, J. F., Ankner, J. F., Fetters, L. J. Neutron reflectivity study of the density profile of a model end-grafted polymer brush: influence of solvent quality. *Physical Review Letters* **73** (1994).
- 56 De Gennes, P. G. Polymer solutions near an interface. 1. Adsorption and depletion layers. *Macromolecules* **14**, 1637-1644 (1981).
- 57 Guiselin, O. Irreversible adsorption of concentrated polymer solution. *Europhysics Letters* **17**, 225-230 (1992).
- 58 de Gennes, P. G. Physique des surfaces et des interfaces - stabilité de films polymère/solvant. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **17** (1985).
- 59 Taunton, H., J., Toprakcioglu, C., Fetters, L., J., Klein, J. Forces between surfaces bearing terminally anchored polymer chains in good solvents. *Nature* **332** (1988).

Chapitre 2

- 60 Tonck, A., Georges, J. M., Loubet, J. L. Measurement of Intermolecular Forces and The Rheology of Dodecane between Alumina Surfaces. *J. Colloid and Interface Sci.* **126** (1988).
- 61 Tabor, D., Winterton, H. S. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proceedings of the Royal Society A* **312** (1969).
- 62 Israelachvili, J. N., Adams, G. E. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm. *Journal of Chemical Society Faraday Trans.* **174** (1978).
- 63 Blom, A., Drummond, C., Wanless, E. J., Richetti, P., Warr, G. G. Surfactant boundary lubricant film modified by amphiphilic diblock copolymer. *Langmuir* **21**, 2779-2788 (2005).

- 64 Seitz, M., Park, C., K., Wong, J., Y., Israelachvili, J., N. Long-range interaction forces between polymer-supported lipid bilayer membranes. *Langmuir* **17**, 4616-4626 (2001).
- 65 Leroy, S., Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Trunfio-Sfarghiu, A-M., Charlaix, E. Probing biolubrication with a nanoscale flow. *Soft Matter* **5**, 4997-5002 (2009).
- 66 Klein, J. Repair or replacement: a joint perspective. *Science* **323** (2009).
- 67 Israelachvili, J. N., Wennerstrom, H. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. *Nature* **379**, 219-225 (1996).
- 68 Iijima, M., Yoshimura, M., Tsuchiya, T., Tsukada, M., Ichikawa, H., Fukumori, Y., Kamiya, H. Direct measurement of interactions between stimulation-responsive drug delivery vehicles and artificial mucin layers by colloid probe atomic force microscopy. *Langmuir* **24**, 3987-3992 (2008).
- 69 Pasche, S., Textor, M., Meagher, L., Spencer, N. D., Griesser, H., J. Relationship between interfacial forces measured by colloid-probe atomic force microscopy and protein resistance of poly(ethylene glycol)-grafted poly(L-lysine) adlayers on niobia surfaces. *Langmuir* **21**, 6508-6520 (2005).
- 70 Kang, S., Elimelech, M. Bioinspired single bacterial cell force spectroscopy. *Langmuir Letter* **25**, 9656-9659 (2009).
- 71 Halperin, A., Zhulina, E. B. Atomic force microscopy of polymer brushes: colloidal versus sharp tips. *Langmuir* **26**, 8933-8940 (2010).
- 72 Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch. Atomic force microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930-933 (1986).
- 73 Binnig, G., Gerber, Ch., Stoll, E., Albrecht, T.R. , Quate, C.F. Atomic resolution with atomic force microscope. *Europhysics Letters* **3**, 1281-1286 (1987).
- 74 Tabor, D. & Winterton, R. H. S. Surface Forces: Direct Measurement of Normal and Retarded Van der Waals Forces. *Nature* **219**, 1120-1121 (1968).
- 75 Singer & Pollock. in *NATO ASI Series* (Kluwer, Dordrecht, 1992).
- 76 Bharat, B. *Introduction to tribology*. (Wiley, 2002).
- 77 Leroy, S., Charlaix, E. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics* **674**, 389-407 (2011).
- 78 Tabor, D. & Winterton, R. H. S. The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces. *Proc. R. Soc. A* **312**, 435-450 (1969).
- 79 Israelachvili, J. & Adams, G. Measurement of Forces between Two Mica Surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0-100 nm. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 975-1001 (1978).
- 80 Israelachvili, J. & Tabor, D. The measurement of Van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proc. R. Soc. Lond. A* **331**, 19-38 (1972).
- 81 Horn, R. G., Clark, D. R. & Clarkson, M. T. Direct Measurement of Surface Forces Between Sapphire Crystals in Aqueous Solutions. *J. Mat. Res.* **3**, 413-416 (1988).
- 82 Israelachvili, J. N. & McGuiggan, P. M. Forces between surfaces in liquids. *Science* **241**, 795-800 (1988).
- 83 Israelachvili, J., McGuiggan, P., Homola, A. Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films. *Science* **240**, 189-191 (1988).
- 84 Granick, S. Motions and Relaxations of Confined Liquids. *Science* **253**, 1374-1379 (1991).
- 85 Klein, J., Perahia, D. & Warburg, S. Forces between polymer-bearing surfaces undergoing shear. *Nature* **352**, 143 (1991).
- 86 Chan, D. Y. C. & Horn, R. G. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *Journal of Chemical Physics* **83**, 5311-5324 (1985).

- 87 Peachey, J., Van Alsten, J.G., Granick, S. Design of an apparatus to measure the shear response of ultra-thin liquid films. *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 463-473 (1991).
- 88 Derjaguin, B. V. *Kolloids Zeits.* **69**, 155-164 (1934).
- 89 de Gennes, P. G. Physique des surfaces et des interfaces - stabilité de films polymère/solvant. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **17** (1985).
- 90 Taunton, H., J., Toprakcioglu, C., Fetters, L., J., Klein, J. Interactions between surfaces bearing end-adsorbed chains in a good solvent. *Macromolecules* **23**, 571-580 (1990).
- 91 Taunton, H., J., Toprakcioglu, C., Fetters, L., J., Klein, J. Forces between surfaces bearing terminally anchored polymer chains in good solvents. *Nature* **332** (1988).
- 92 Taunton, H. J., Toprakcioglu, C., Fetters, L. J., Klein, J. Interactions between surfaces bearing end-adsorbed chains in a good solvent. *Macromolecules* **23**, 571-580 (1990).
- 93 Klein, J., Kamiyama, Y., Yoshizawa, H., Israelachvili, J. N., Fredrickson, G. H., Pincus, P., Fetters, L. J. Lubrication forces between surfaces bearing polymer brushes. *Macromolecules* **26**, 5552-5560 (1993).
- 94 Hervet, H., Leger, L., Rondelez, F. Self-diffusion in polymer solutions: a test for scaling and reptation. *Physical Review Letters* **42** (1979).
- 95 Klein, J., Luckham, P. F. Long-range attractive forces between two mica surfaces in an aqueous polymer solution. *Nature* **308** (1984).
- 96 Goodman, D., Kizhakkedathu, J. N., Brooks, D. E. Attractive bridging interactions in dense polymer brushes in good solvent measured by atomic force microscopy. *Langmuir* **20**, 2333-2340 (2004).
- 97 Wijmans, C. M., Zhulina, E. B. Polymer brushes at curved surfaces. *Macromolecules* **26**, 7214 (1993).
- 98 Braithwaite, G. J. C., Howe, A., Luckham, P. F. Interactions between poly(ethylene oxide) layers adsorbed to glass surfaces probed by using a modified atomic force microscope. *Langmuir* **12**, 4224-4237 (1996).
- 99 Guyon, E., Hulin, J. P., Petit, L. *Hydrodynamique physique*. (EDP Sciences / CNRS Editions, 2001).
- 100 Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Kleimann, P., Charlaix, E. Nanoscale flow on an bubble mattress: effect of surface elasticity. *Physical Review Letters* **100**, 5-8 (2008).
- 101 Steinberger, A. *Nanorhéologie: écoulement limite et friction à l'interface liquide - solide* Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, (2002).
- 102 Leroy, S. *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles* Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, (2010).
- 103 Li, J., Chou, T. W. Elastic field of thin film/substrate system under an axisymmetric loading. *Int. J. Solids Structures* **34**, 4463-4478 (1997).
- 104 Barthel, E. Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: the thin film limit. *Journal of Adhesion* **83** (2007).
- 105 Fredrickson, G., H., Pincus, P. Drainage of compressed polymer layers: dynamics of a "squeezed sponge". *Langmuir* **7**, 786-795 (1991).
- 106 Brinkman, H., C. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Appl. Sci. Res.* **A1** (1947).
- 107 Dhinojwala, A., Granick, S. Surface forces in the tapping mode: solvent permeability and hydrodynamic thickness of adsorbed polymer brushes. *Macromolecules* **30**, 1079-1085 (1997).
- 108 Pelletier, E., Montfort, J. P., Loubet, J. L., Tonck, A., Georges, J. M. Dynamics of compressed polymer layers adsorbed on solid surfaces. *Macromolecules* **28**, 1990-1998 (1995).

- 109 Derail, C., Lapique, F., Montfort, J.-P. Physics of trapped macromolecular chains from surface force apparatus dynamic measurements. *Macromolecules* **44**, 7438-7444 (2011).
- 110 Zhu, Y., Granick, S. Apparent slip of newtonian fluids past adsorbed polymer layers. *Macromolecules* **35**, 4658-4663 (2002).
- 111 Vinogradova, O. I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. *Langmuir* **11**, 2213-2220 (1995).

Chapitre 3

- 112 Restagno, F., Crassous, J., Charlaix, E., Monchanin, M. A new capacitive sensor for displacement measurement in a surface-force apparatus. *Meas. Sci. Technol.* **12**, 16-22 (2000).
- 113 Restagno, F. *Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques* Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon, (2000).
- 114 Nomarski, G. Microinterferometre Differentiel A Ondes Polarisees. *J. Phys.. Radium* **16**, 9S-13S (1955).
- 115 Leroy, S. & Charlaix, E. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics* **674**, 389-407, doi:10.1017/s0022112010006555 (2011).
- 116 Leroy, S. *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles* Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, (2010).
- 117 Steinberger, A. *Nanorhéologie: écoulement limite et friction à l'interface liquide - solide* Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, (2002).
- 118 Cottin-Bizonne, C. *Hydrodynamique à l'interface solide - liquide: étude par mesures de forces de surfaces et simulations de dynamique moléculaire* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2003).

Chapitre 4

- 119 Deruelle, M. *Les polymères aux interfaces, application à l'adhésion solide-élastomère* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1995).
- 120 Fetters, L. J., Lohse, D. J., Richter, D., Witten, T. A., Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **27** (1994).
- 121 Silberzan, P. *Etalement de polymères liquides* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1990).
- 122 Cohen, C. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2011).
- 123 Durliat, E. *Etude expérimentale du glissement d'un polymère fondu sur une surface solide décorée de polymère* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1997).
- 124 Vig, J. R. UV/Ozone cleaning surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 1027 (1985).
- 125 Folkers, J. P., Deruelle, M., Durliat, E., Hervet, H. & Léger, L. *Résultats non publiés* (2000).
- 126 Schmatko, T. *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide: rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2003).
- 127 Auroy, P., Auvray, L., Léger, L. Building of a grafted layer. Role of the concentration of free polymers in the reaction bath. *Macromolecules* **24**, 5158-5166 (1991).

- 128 Tardivat, C. *Etude des mécanismes d'adhésion entre un élastomère et du verre. Renforcement de l'interface par une couche d'adhésif ou par des chaînes connectrices*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, (1998).
- 129 Cousin, F., Menelle, A. *La réflectivité de neutrons* (Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Saclay).
- 130 Jean, B. *Un polymère thermosensible à l'interface eau - air: Interactions avec les tensioactifs et stabilisation de films minces* Thèse de doctorat, Université Paris VI, (2000).
- 131 Marzolin, C. A., P., Deruelle, M., Folkers, J.P., Léger, L., Menelle, A. Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules* **34**, 8694-8700 (2001).

Chapitre 5

- 132 Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Kleimann, P., Charlaix, E. Nanoscale flow on an bubble mattress: effect of surface elasticity. *Physical Review Letters* **100**, 5-8 (2008).
- 133 Leroy, S., Charlaix, E. Hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics* **674**, 389-407 (2011).
- 134 Klein, J., Kamiyama, Y., Yoshizawa, H., Israelachvili, J. N., Fredrickson, G. H., Pincus, P., Fetters, L. J. Lubrication forces between surfaces bearing polymer brushes. *Macromolecules* **26**, 5552-5560 (1993).
- 135 Derail, C., Lapique, F., Montfort, J.-P. Physics of trapped macromolecular chains from surface force apparatus dynamic measurements. *Macromolecules* **44**, 7438-7444 (2011).
- 136 de Gennes, P. G. Physique des surfaces et des interfaces - stabilité de films polymère/solvant. *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **17** (1985).
- 137 Alexander, S. Polymer adsorption, on small spheres. A scaling approach. *Le journal de Physique* **38** (1977).
- 138 Taunton, H., J., Toprakcioglu, C., Fetters, L., J., Klein, J. Forces between surfaces bearing terminally anchored polymer chains in good solvents. *Nature* **332** (1988).
- 139 de Gennes, P. G. Scaling theory of polymer adsorption. *Le journal de Physique* **37** (1976).
- 140 Cohen, C. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2011).
- 141 Marzolin, C. A., P., Deruelle, M., Folkers, J.P., Léger, L., Menelle, A. Neutron reflectometry study of the segment-density profiles in end-grafted and irreversibly adsorbed layers of polymer in good solvents. *Macromolecules* **34**, 8694-8700 (2001).
- 142 Braithwaite, G. J. C., Howe, A., Luckham, P. F. Interactions between poly(ethylene oxide) layers adsorbed to glass surfaces probed by using a modified atomic force microscope. *Langmuir* **12**, 4224-4237 (1996).
- 143 Klein, J., Luckham, P. F. Long-range attractive forces between two mica surfaces in an aqueous polymer solution. *Nature* **308** (1984).
- 144 Klein, J. Surfaces interactions with adsorbed macromolecules. *Journal of colloid and interface science* **111** (1986).
- 145 Taunton, H., J., Toprakcioglu, C., Fetters, L., J., Klein, J. Interactions between surfaces bearing end-adsorbed chains in a good solvent. *Macromolecules* **23**, 571-580 (1990).
- 146 Goodman, D., Kizhakkedathu, J. N., Brooks, D. E. Attractive bridging interactions in dense polymer brushes in good solvent measured by atomic force microscopy. *Langmuir* **20**, 2333-2340 (2004).
- 147 Binder, K. Scaling concepts for polymer brushes and their test with computer simulation. *The european physical journal E* **9**, 293-298 (2002).

- 148 Fredrickson, G., H., Pincus, P. Drainage of compressed polymer layers: dynamics of a "squeezed sponge". *Langmuir* **7**, 786-795 (1991).
- 149 Dhinojwala, A., Granick, S. Surface forces in the tapping mode: solvent permeability and hydrodynamic thickness of adsorbed polymer brushes. *Macromolecules* **30**, 1079-1085 (1997).
- 150 Pignat, S.
- 151 Hertz, H. Miscellaneous Papers. *McMillan* (1896).
- 152 Leroy, S. *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles* Thèse de doctorat, Université Claude bernard Lyon 1, (2010).

Partie II

Chapitre 1

- 153 Hertz, H. Miscellaneous Papers. *McMillan* (1896).
- 154 Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts, A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. of the Royal Society London A* **324**, 301-313 (1971).
- 155 Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Yu. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of colloid and interface science* **53**, 314-326 (1975).
- 156 Barthel, E. Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: the thin film limit. *Journal of Adhesion* **83** (2007).
- 157 Domke, J., Radmacher, M. Measuring the elastic properties of thin polymer films with the atomic force microscope. *Langmuir* **14**, 3320-3325 (1998).
- 158 Cappella, B., Sibernagl, D. Nanomechanical properties of polymer thin films measured by force-distance curves. *Thin Solid Films* **516**, 1953-1960 (2008).
- 159 Tardivat, C. *Etude des mécanismes d'adhésion entre un élastomère et du verre. Renforcement de l'interface par une couche d'adhésif ou par des chaînes connectrices*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, (1998).
- 160 Deruelle, M., Hervet, H., Jandeau, G., Léger, L. Some remarks on JKR experiments. *Journal of Adhesion Science and Technology* **12**, number 2, 225-247(223) (1998).
- 161 Shull, K. R., Dongchan, A., Mowery, C. L. Finite-size corrections to the JKR Technique for measuring adhesion: soft spherical caps adhering to flat, rigid surfaces. *Langmuir* **13**, 1799-1804 (1997).
- 162 Sridhar, I., Zheng, Z. W., Johnson, K. L. A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *Journal of Physics D: applied physics* **37**, 2886-2895 (2004).
- 163 Boussinesq. *Application des potentiels*. (Blanchard, 1969).
- 164 Derjaguin, B. V., Muller, V. M., Toporov, Yu. P. Effect of contact deformation on the adhesion of particles. *Journal of colloid interfaces science* **77**, 91 (1975).
- 165 Maugis, D. Adhesion of spheres: the JKR - DMT transition using a Dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science* **150** (1992).
- 166 Maugis, D. *Contact, adhesion and rupture of elastic solids*. (Springer, 2000).
- 167 Chaudhury, M., Whitesides, G. Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives. *Langmuir* **7**, 1013-1025 (1991).
- 168 Amouroux, N. *Etude des mécanismes de modulation de l'adhérence entre un élastomère silicone et un adhésif acrylique*, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (1998).

- 169 Ahn, D., Shull, K. R. JKR studies of acrylic elastomer adhesion to glassy polymer substrates. *Macromolecules* **29**, 4381-4390 (1996).
- 170 Johnson, K. L. *Contact Mechanics*. (1992).
- 171 Sridhar, I., Zheng, Z. W., Johnson, K. L. A detailed analysis of adhesion mechanics between a compliant elastic coating and a spherical probe. *Journal of Physics D: applied physics* **37**, 2886-2895 (2004).
- 172 Flannigan, C. M., Shull, K. *Langmuir* **15**, 4966 (1999).
- 173 Barthel, E., Perriot, A. Adhesive contact to a coated elastic substrate. *Journal of Physics D: applied physics* **40**, 1059-1067 (2007).

Chapitre 2

- 174 Chaudhury, M., Whitesides, G. Direct measurement of interfacial interactions between semispherical lenses and flat sheets of poly(dimethylsiloxane) and their chemical derivatives. *Langmuir* **7**, 1013-1025 (1991).
- 175 Leroy, S., Charlaix, E. hydrodynamic interactions for the measurement of thin film elastic properties. *Journal of Fluid Mechanics* **674** (2011).
- 176 Leroy, S. *Les forces de surface dynamiques pour l'investigation mécanique des surfaces molles*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2010).
- 177 Deruelle, M., Hervet, H., Jandean, G., Léger, L. Some remarks on JKR experiments. *Journal of Adhesion Science and Technology* **12**, number 2, 225-247(223) (1998).
- 178 Hall, D., Underholl, P., Torkelson, J. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering and Science* **38** (1998).
- 179 Barthel, E. Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: the thin film limit. *Journal of Adhesion* **83** (2007).
- 180 Deruelle, M. *Les polymères aux interfaces, application à l'adhésion solide-élastomère* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1995).

Chapitre 3

- 181 Barthel, E. Adhesive contact of a compliant sphere to an elastic coated substrate: the thin film limit. *Journal of Adhesion* **83** (2007).
- 182 Deruelle, M., Hervet, H., Jandean, G., Léger, L. Some remarks on JKR experiments. *Journal of Adhesion Science and Technology* **12**, number 2, 225-247(223) (1998).
- 183 Amouroux, N. *Etude des mécanismes de modulation de l'adhérence entre un élastomère silicone et un adhésif acrylique*, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, (1998).
- 184 Cohen, C. *Mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymères souples* Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2011).
- 185 Deruelle, M. *Les polymères aux interfaces, application à l'adhésion solide-élastomère* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (1995).

Annexe : Fabrication de surfaces silanisées

- 186 Schmatko, T. *Etude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction fluides simples/solide: rôle des interactions et de la rugosité à l'échelle nanométrique* Thèse de doctorat thesis, Université Pierre et Marie Curie, (2003).

- 187 Steinberger, A., Cottin-Bizonne, C., Kleimann, P., Charlaix, E. Nanoscale flow on an bubble
mattress: effect of surface elasticity. *Physical Review Letters* **100**, 5-8 (2008).
- 188 Audry, M.-C. *Etude par AFM à sonde colloïdale de l'adhésion entre surfaces rugueuse en
milieu aqueux et de l'amplification du transport électrocinétique par glissement interfacial*.
Thèse de Doctorat thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, (2009).
- 189 Silberzan, P., Léger, L., Ausserré, D., Benattar, J.J. Silanisation of silica surfaces. A new
method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir* **7**, 1647-1651 (1991).
- 190 Riddick, J. A., Bunger, W.B. *Organic Solvents*. Vol. II (Wiley, 1971).

Indentation de films élastiques complexes par des sondes souples

Ce travail étudie la réponse mécanique de deux types de systèmes modèles au moyen de deux techniques de caractérisation différentes. **Le premier système**, caractérisé mécaniquement par le test JKR, est constitué de films d'élastomère réticulé d'épaisseurs micrométriques (de 5 à 100 μm) et déposés sur des wafers de silicium. Les mesures expérimentales ont été analysées par comparaison à un modèle semi-analytique récent proposé par E. Barthel dans le but d'extraire le module de Young de chaque film et de répondre à la question : l'épaisseur du film influe-t-elle sur la valeur de ce module ? Nous avons montré que ce modèle permet de rendre compte quantitativement du raidissement lié à la présence d'un solide supportant le film mais que la précision sur les mesures de modules de Young reste limitée (de l'ordre de 35 %). **Le deuxième système modèle** est constitué de brosses de polymères greffées (PDMS) par une extrémité à la surface de wafers de silicium et gonflées dans un bon solvant (47V20). Nous avons analysé la réponse mécanique dans plusieurs régimes de distance et de fréquence en utilisant un appareil à forces de surface (SFA) dans lequel on contrôle l'approche d'une sphère millimétrique d'un plan sur lequel sont greffées les polymères. En statique, nous avons vérifié que la réponse en compression était celle d'une brosse de type Alexander-de Gennes. En mode dynamique, quand la sphère est loin de la couche gonflée, nous avons vérifié que la réponse dissipative était celle d'un écoulement de Reynolds qui décrit normalement l'écoulement d'un fluide newtonien entre une sphère et un plan. Ceci nous a permis de montrer que l'écoulement du solvant pénètre partiellement à l'intérieur de la couche greffée sur une profondeur de l'ordre du tiers de l'épaisseur gonflée de la couche. Dans le régime où les brosses sont comprimées, il n'y a pas d'accord entre les mesures réalisées et le modèle classique de Fredrickson et Pincus. Ceci s'explique par les expériences que nous avons réalisées sur un substrat nu (sans polymère) montrant pour la première fois la déformation des substrats solides qui sont indentés par l'écoulement de liquide et qu'il faut prendre en compte cette déformation dans les analyses de nanorhéologie.

Mots clés : brosses de polymères gonflées, appareil à forces de surface dynamique, nanorhéologie, zéro hydrodynamique, déformation du substrat, test JKR, films d'élastomères, effets de taille finie.

Complex elastic films indented by soft probes

In this work, we study the mechanical response of two types of home-made model systems using two different characterization techniques. **The first system** – studied with a JKR test- is composed of reticulated elastomeric films of micrometric thickness (5 to 100 μm) and stuck to a silicon wafer. We analyse the experimental data with E.Barthel's recently published semi-analytical model in order to determine the elastic modulus of each indented film and see if the thickness of the film have any influence on its value. We show that this model is in a quantitatively good agreement with our data but that we only have a 35% accuracy on the elastic modulus values thanks to the set-up. **The second system** consists in nanometric polymer brushes end-grafted onto the surface of silicon wafers. To characterize the mechanical response of those brushes and the effect of both their molecular organization and ingredients on their ability to transmit stresses at the interface, we use a surface force apparatus in the dynamic mode as a soft fluid indenter. We use a millimetric sphere to create a liquid flow of the solvent in which the brushes are immersed and swollen. We obtain the following results : in the static mode, we checked that the response of the polymer layers are well-described by the Alexander-de Gennes approximation. In the dynamical mode, when the sphere is far from the solid surface, we showed that the dissipative response was well-described by the Reynolds force. Thanks to those results, we succeeded in localizing the limit of penetration of the liquid flow at one third of the thickness of the swollen brush; secondly, when the brushes are compressed, we showed that the existing models (Fredrickson & Pincus) are insufficient to explain the dynamical responses. This disagreement is explained by experiments we performed on the bare solid substrate, which show for the first time, the deformation of the substrate due to the liquid which has to be taken into account in nanorheology.

Key words: swollen polymer brushes, dynamic surface force apparatus, nanorheology, hydrodynamic zero, deformation of the substrate, JKR test, elastomer films finite-size effects.

