



Frottement de films minces d'hydrogel : poroélasticité et interface

Lola Ciapa

► To cite this version:

Lola Ciapa. Frottement de films minces d'hydrogel : poroélasticité et interface. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2022. Français. NNT : 2022UPSLS006 . tel-03942680

HAL Id: tel-03942680

<https://pastel.hal.science/tel-03942680>

Submitted on 17 Jan 2023

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris

**Frottement de films minces d'hydrogel :
poroélasticité et interface**

Soutenue par

Lola CIAPA

Le 7 octobre 2022

École doctorale n°397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Mme Olivia DU ROURE

Directrice de Recherche, PMMH - ESPCI Paris

Présidente du jury

M. Carlos DRUMMOND

Directeur de Recherche, CRPP - Université de Bordeaux

Rapporteur

Mme Marie LE MERRER

Chargée de Recherche, iLM - Université Claude Bernard Lyon 1

Rapporteuse

M. Alexis PREVOST

Directeur de Recherche, LJP - Sorbonne Université

Examineur

Mme Émilie VERNEUIL

Chargée de Recherche, ESPCI Paris

Directrice de thèse

M. Antoine CHATEAUMINOIS

Directeur de Recherche, ESPCI Paris

Co-directeur de thèse

Remerciements

Je voudrais remercier ici tous ceux qui ont contribué à ces trois années de thèse, une expérience parfois difficile mais qui m’a apporté énormément.

Je tiens d’abord à remercier mes encadrants Emilie, Antoine, Christian et Yvette. D’abord pour la confiance que vous m’avez accordée, ensuite pour tout ce que j’ai appris grâce à vous que ce soit sur le plan expérimental ou théorique, et enfin pour votre gentillesse au quotidien. Le chemin pour y arriver n’était pas facile, mais finalement je suis fier des résultats que l’on a obtenus. J’ai eu beaucoup de chance de vous avoir comme encadrants pour cette thèse !

Je remercie ensuite l’ED 397 qui a financé ce travail de thèse, ainsi que l’Université PSL.

J’adresse mes remerciements à l’ensemble des membres de mon jury : merci à Marie Le Merrer et Carlos Drummond d’avoir pris le temps de rapporter mon travail de thèse, et à Olivia Du Roure et Alexis Prévost d’avoir été examinateurs. Merci pour la discussion très intéressante que nous avons eue pendant la soutenance.

Merci à Ludo et Jean-Claude pour ce magnifique dispositif expérimental construit à l’atelier. Merci à Nadège pour la discussion sur la chimie des surfaces silanisées, à Ekkachai pour nous avoir appris patiemment à synthétiser du PDMA, à François pour le cours sur le modèle d’Eyring et à Bruno pour l’AFM sur les lentilles.

Claire, je te remercie pour ton excellent stage sur l’adhésion où tu as réalisé de très belles manip analysées de façon très rigoureuse. Surtout, c’était un vrai plaisir de travailler avec toi (et pas seulement pour les pâtisseries !) et je te souhaite le meilleur pour la suite.

Le laboratoire SIMM est le laboratoire idéal pour faire une thèse et je remercie Etienne Barthel, directeur du laboratoire, de m’avoir accueillie dans cette unité. Merci à Fabienne, Mayu, Gilles, Freddy, Pierre. Merci à l’ensemble des membres du laboratoire qui participent à l’excellente ambiance au quotidien.

Pour tous les moments partagés au labo et en dehors, merci à tous les non-permanents. En particulier le meilleur bureau avec Pascal, Lucile, Gabriel, Aaliyah, Caroline, Hernan. Les ”première année” Julie, Flora-Maud, Anusree, Marion, Clara. Et tous les autres !

TABLE DES MATIERES

Merci aux copains de la 134 d'être là depuis des années.

Merci à ma famille et à Thomas.

Table des matières

Introduction	1
Contexte et objectifs	3
1 Transport poroélastique et frottement de films minces d'hydrogel	11
1.1 Gonflement et indentation de couches minces de gel	12
1.1.1 Poroélasticité des gels	12
1.1.2 Modèle d'indentation poroélastique d'un contact confiné	13
1.1.3 Discussion de l'équilibre de gonflement	17
1.2 Conditions expérimentales	21
1.2.1 Montage de frottement en déplacement rectiligne	21
1.2.2 Observation du contact gel/lentille	23
1.3 Frottement en régime stationnaire	24
1.3.1 Principales observations	24
1.3.2 Modèle de contact poroélastique en glissement stationnaire	26
a) Cas d'un contact circulaire - $Pe < 1$	28
b) Cas d'un contact asymétrique - $Pe > 1$	29
1.4 Transitoires de frottement	29
1.5 Conclusions	41
2 Stratégie de contrôle de la physico-chimie du système	43
2.1 Films minces de polydiméthylacrylamide	44
2.1.1 Principe de la préparation des films : stratégie CLAG	44
2.1.2 Synthèse des chaînes de polymères fonctionnalisées -ène	44
2.1.3 Préparation du substrat modifié thiol	46
2.1.4 Dépôt des films	47
2.2 Modification de la surface des lentilles de silice	48
2.3 Caractérisation de l'interface	50
2.3.1 Mesures de l'épaisseur de gel par ellipsométrie	50
a) Films secs	51
b) Films gonflés dans l'eau	52
2.3.2 Indentation : caractérisation du réseau	55
2.3.3 Adhésion	59

TABLE DES MATIERES

a)	Dynamique de retrait partiel	59
b)	Retrait quasi-statique	63
c)	Retrait total	66
2.4	Conclusions	67
3	Frottement d'origine interfaciale : observations expérimentales	69
3.1	Dispositif expérimental	70
3.1.1	Réduire le transport poroélastique	70
3.1.2	Conditions expérimentales	71
3.1.3	Evaluation de l'effet d'un flux advecté par la rotation de la bille	73
3.2	Frottement en régime stationnaire	76
3.2.1	Effet de la physicochimie de l'interface	76
3.2.2	Effet de la force normale	79
3.2.3	Discussion des expériences de déplacement rectiligne	82
3.3	Étude des transitoires de frottement	85
3.3.1	Description de l'expérience	85
3.3.2	Effet de la physico-chimie de la surface	86
3.3.3	Effet du temps de contact statique	87
3.3.4	Effet de la vitesse de glissement	89
3.4	Conclusions	91
4	Discussion du rôle des interactions moléculaires à l'interface	93
4.1	Modèle d'adsorption/désorption moléculaire en régime stationnaire	94
4.1.1	Calcul des contraintes de frottement	94
4.1.2	Comparaison aux mesures expérimentales	101
a)	Ajustement par le régime logarithmique	101
b)	Paramètres moléculaires en lien avec la physico-chimie de l'interface	105
4.1.3	Mise en évidence d'effets de force normale	107
a)	Rôle de la déformation du film de gel	107
b)	Ré-enfoncement : émergence d'une contrainte normale	109
4.1.4	Lien entre contrainte normale et contrainte tangentielle pour une interface frottante	111
a)	Couplages non linéaires décrits dans la littérature	111
b)	Effets de taille finie de l'interface : développement d'un nouveau modèle	112
4.2	Régime transitoire et effets de vieillissement	121
4.2.1	Modèle de renouvellement de l'interface de contact	121
4.2.2	Effets de vieillissement d'interface : dépendance avec le temps de contact	124
4.2.3	Interprétation du vieillissement en lien avec la physico-chimie de l'interface	126

4.2.4	Effet de la géométrie expérimentale en régime stationnaire interprété en terme de vieillissement	128
4.3	Conclusions	129
Conclusion		131
A Calcul d'interférences dans le contact		135
B Mesures d'enfoncement par interférométrie		141
C Résolution exacte du modèle de Singh		143
D Régime des basses vitesses de glissement		145
Bibliographie		147

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

Les hydrogels sont des réseaux polymères fortement gonflés par l'eau que l'on peut assimiler à des matériaux poreux et élastiques. Les cartilages articulaires, les lentilles de contacts et les revêtements anti-buées sont trois exemples de ce type de matériaux, naturels et artificiels, dont la fonctionnalité dépend étroitement de leurs propriétés de frottement. Un cartilage articulaire est sollicité en frottement à des pressions et vitesses importantes à chaque mouvement de l'articulation. Les lentilles de contact subissent environ 15 000 clignements d'oeil par jour. Les revêtements anti-buée synthétiques peuvent être endommagés à cause du frottement lors d'un nettoyage de la vitre. La conception et la maîtrise du comportement des hydrogels dans ces situations pratiques soulève un certain nombre de questions fondamentales portant sur la compréhension et la description des effets physiques à l'origine du frottement.

Les travaux menés sur les gels identifient plusieurs mécanismes physiques responsables de leur réponse frictionnelle. L'interface de contact peut être le siège d'interactions moléculaires entre les chaînes polymères du gel et la surface frottante. Un film de lubrification hydrodynamique peut également se former entre le gel et la surface. Des gradients de pression sous le contact peuvent enfin générer des écoulements dans le volume du gel. Dépendant de la réponse élastique du réseau polymère, ces écoulements dits poroélastiques sont une source de dissipation visqueuse. Ces diverses contributions au frottement des gels sont couplées dans la plupart des situations expérimentales ce qui rend complexe leur description.

Le rôle du transport poroélastique dans le frottement des gels en régime stationnaire a été étudié par J. Delavoipière lors d'une thèse au laboratoire. Dans le prolongement de son travail, nous cherchons en premier lieu à comprendre comment ces écoulements poroélastiques sont impliqués dans la réponse du gel au frottement en régime transitoire.

Ces effets poroélastiques coexistent a priori avec les interactions interfaciales moléculaires entre le gel et la surface glissante : nous cherchons alors à isoler expérimentalement cet effet interfacial des autres contributions dans le but de l'étudier. Pour cela, il nous faut identifier les conditions expérimentales permettant d'éviter à la fois les écoulements dans le volume du gel et la formation d'un film d'eau à l'interface. Après avoir défini une situation expérimentale originale permettant de s'affranchir de ces effets, nous cherchons à comprendre le rôle dissipatif joué par les interactions moléculaires à l'interface gel/surface glissante. Peut-on dans le cas des hydrogels décrire ces effets interfaciaux par des phénomènes d'adsorption/désorption de chaînes polymères sur la surface glissante, comme cela est classiquement fait pour les

INTRODUCTION

élastomères ? Comment ces effets dépendent-ils de la physico-chimie des surfaces en présence, et des conditions de sollicitation ? Les effets respectifs de l'interface et du volume du gel peuvent-ils vraiment être découplés ?

Pour répondre à ces questions, nous travaillons sur des films minces d'hydrogel de polydiméthylacrylamide, d'épaisseur micrométrique contrôlée, réticulés et greffés sur un substrat de verre. Nous étudions le frottement de ces gels dans l'eau lorsqu'une lentille sphérique de silice ou de verre, éventuellement greffée par des silanes, est mise en glissement à la surface du film.

Dans le Chapitre 1, après une description des travaux de J. Delavoipière sur la poroélasticité dans les films minces de gel, nous réalisons des expériences en régime transitoire et explorons en particulier dans le cadre d'un modèle de contact poroélastique le lien entre la taille du contact et les forces de frottement mesurées après la mise en glissement de la sphère. La compréhension de ces effets poroélastiques permet entre autres d'identifier les conditions expérimentales permettant de les minimiser dans la suite.

Dans le Chapitre 2, nous exposons la stratégie mise en place pour contrôler la physico-chimie de l'interface en utilisant des surfaces glissantes modifiées chimiquement par différents silanes, en contact avec des réseaux d'hydrogel homogènes et bien caractérisés. Nous réaliserons par la suite des expériences de frottement pour un même gel contre des surfaces de physico-chimies différentes, afin de faire varier les interactions moléculaires interfaciales tout en conservant les propriétés élastiques et la structure du réseau.

Nous mettons au point un dispositif expérimental original de frottement de couches minces de gel permettant d'isoler les interactions moléculaires à l'interface des autres sources de dissipation, décrit dans le Chapitre 3. Nous réalisons des expériences de frottement avec les différentes surfaces de silice fonctionnalisées pour étudier les dépendances de la force de frottement en vitesse de glissement et en force normale, en régime stationnaire et en régime transitoire après le début du glissement.

Enfin, dans le Chapitre 4 nous discutons nos observations expérimentales dans le cadre d'un modèle de Schallamach attribuant le frottement à l'adsorption et la désorption thermodynamique des chaînes polymères de surface sur la silice glissante. Nous mettons en évidence des effets surprenants de la force normale sur le frottement qui nous amènent à enrichir le modèle d'une dépendance en force normale. Nous nous interrogeons sur les effets de vieillissement de l'interface de contact lors d'une phase statique. Les effets de la physico-chimie interfaciale sont discutés à la lumière de cette description du frottement.

Contexte et objectifs

Frottement d'hydrogels

Intérêt applicatif

Les gels sont des réseaux polymères réticulés par des interactions physiques ou des liaisons covalentes, et dont le volume interstitiel est rempli par un solvant. Dans le cas des hydrogels, ces polymères possèdent des fonctions hydrophiles et sont gonflés par de l'eau. Cette structure particulière fait des gels des matériaux déformables avec des propriétés de perméation de l'eau dans les pores du réseau. Les propriétés physiques des gels comme la résistance mécanique, le gonflement ou la perméabilité peuvent être modulées en changeant le taux de réticulation du réseau ce qui les rend adaptables à des applications ciblées. Souvent biocompatibles et ressemblant à de nombreux systèmes biologiques, les hydrogels sont prometteurs pour des applications en ingénierie optique ou biomédicale. En particulier, l'étude des propriétés frictionnelles de ces hydrogels dans l'eau fait l'objet d'un intérêt croissant.

Un système biologique à la fois poreux et élastique et dont les propriétés frictionnelles sont particulièrement importantes dans son usage courant est le cartilage articulaire [1]. Les cartilages sont composés d'un réseau de fibres de collagène et de protéoglycanes, immergé dans le liquide synovial. Entre deux surfaces osseuses, il permet leur glissement avec un faible coefficient de frottement. Les hydrogels sont envisagés à la fois comme modèles in-vitro pour la compréhension du frottement des cartilages mais aussi comme matériau synthétique de remplacement de cartilage défectueux [2]. Les cartilages sont sollicités à forte pression (jusqu'à la dizaine de MPa) et avec des conditions de contact dynamiques : la compréhension du frottement de ce type de matériau est particulièrement intéressante en régime transitoire [3]. On peut aussi évoquer les lentilles de contact, faites à partir d'hydrogels, pour lesquelles le contrôle des propriétés frictionnelles est crucial [4, 5] : les lentilles de contact sont sollicitées dans des régimes de frottement variés : un clignement d'oeil peut aller à des vitesses de 100 mm/s sous des pressions de l'ordre de 5 kPa tandis que les mouvements d'oeil ont des vitesses dix fois plus faibles.

Mécanismes impliqués dans la réponse frictionnelle des gels

Le frottement des gels fait l'objet de nombreuses études qui mettent en évidence des comportements extrêmement variés et complexes, avec une réponse frictionnelle fortement dépendante de la vitesse, de la force normale appliquée, de la rugosité du substrat frottant mais aussi de la chimie du réseau et de son taux de réticulation. Plusieurs mécanismes physiques, souvent couplés les uns aux autres, sont proposés pour rendre compte des dépendances diverses mesurées expérimentalement.

Adsorption moléculaire

Un grand nombre de travaux sur le frottement des gels ont été menés par l'équipe de J. P. Gong depuis 1998 [6–14] et ont permis d'identifier les principaux phénomènes physico-chimiques impliqués dans le frottement des gels. Dans la plupart de ces études, des disques de gels sont sollicités en rhéomètre contre des surfaces de verre ou de gel.

Gong considère un frottement piloté majoritairement par les interactions polymère-solide glissant à basse vitesse et par la dissipation visqueuse due au cisaillement d'un film de solvant entre gel et surface à vitesse élevée [15]. Dans le cas d'une interaction gel/surface adhésive, cette première contribution qu'elle nomme "frottement élastique" est associée à l'adsorption et désorption thermodynamique de chaînes polymères sur la surface. Quand la surface glisse par rapport au gel, une chaîne adsorbée est étirée avec une énergie élastique qui augmente avec la déformation jusqu'à ce que la chaîne soit détachée de la surface. L'énergie élastique stockée est alors dissipée ce qui est associé aux forces de frottement observées.

Cette interprétation est inspirée des théories de Schallamach [16], Leonov [17, 18] et Singh [19] qui décrivent le frottement d'un élastomère sur une surface rigide. Ces théories seront discutées plus en détail dans le Chapitre 4.

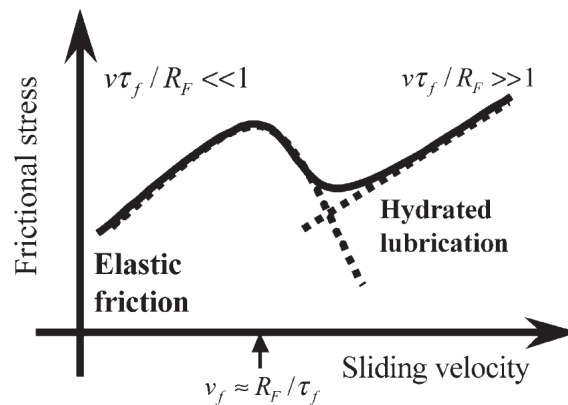


FIG. 0.1 Evolution schématique de la force de frottement en fonction de la vitesse de glissement conformément au modèle proposé par Gong et al. Figure tirée de [9].

La tendance générale attendue de la force de frottement en fonction de la vitesse est schématisée Fig. 0.1. Quand la vitesse augmente, le modèle prédit une augmentation de la déformation élastique des chaînes avant rupture et donc une augmentation de la force de frottement. La

population des chaînes à l'état adsorbé diminue lorsque la vitesse augmente : à plus grande vitesse la force de frottement diminue. Ce régime de frottement élastique se caractérise donc par un maximum de force de frottement à une vitesse critique estimée en loi d'échelle : $v_f \sim \xi/\tau_f$ où ξ est la distance entre deux points de réticulation et τ_f est le temps nécessaire pour qu'une chaîne détachée se ré-adsorbe sur la surface. A très grande vitesse la lubrification hydrodynamique d'un film de solvant intercalé entre le gel et la surface est supposée devenir la contribution dominante.

Expérimentalement, une grande variété de comportements en vitesse sont observés suivant les conditions de sollicitation. Par exemple, changer l'hydrophobie de la surface glissante en face de gels d'alcool polyvinylique [14] change drastiquement l'allure de la contrainte de frottement tracée Fig. 0.2. Gong montre également un effet de la charge des surfaces en contact [20]. En

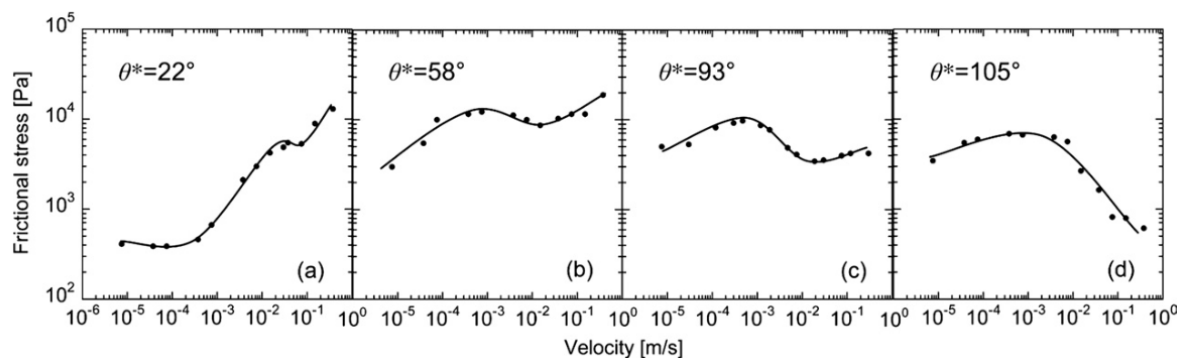


FIG. 0.2 *Contrainte de frottement en fonction de la vitesse pour des gels d'alcool polyvinylique glissant contre du verre (a), un wafer de silicium (b), du verre traité à l'octadecyltrichlorosilane (c) et du verre traité par un silane fluoré (d). Les angles de contact θ^* de la surface avec l'eau sont indiqués. Figure extraite de [14].*

particulier la formation d'un film de lubrification hydrodynamique serait facilitée pour des gels de charge identiques du fait de l'interaction répulsive des surfaces. Le modèle de Gong permet de décrire qualitativement les tendances observées expérimentalement pour la force de frottement en fonction de la vitesse et les paramètres physico-chimiques importants lors du frottement des gels.

Lubrification par un film d'eau interfacial

Quand la vitesse de glissement est suffisamment importante, une force de portance d'origine hydrodynamique est générée et un film de fluide sépare alors le gel de la surface glissante. La surface du gel peut être déformée s'il a un faible module élastique. Dans ce régime dit élastohydrodynamique théorisé entre autres par Mahadevan et al. [21, 22], le frottement est contrôlé par la dissipation visqueuse due au cisaillement de cette couche de fluide et par la déformation élastique du gel.

Dans ces conditions la force de frottement F_t augmente avec la vitesse et peut être écrite sous

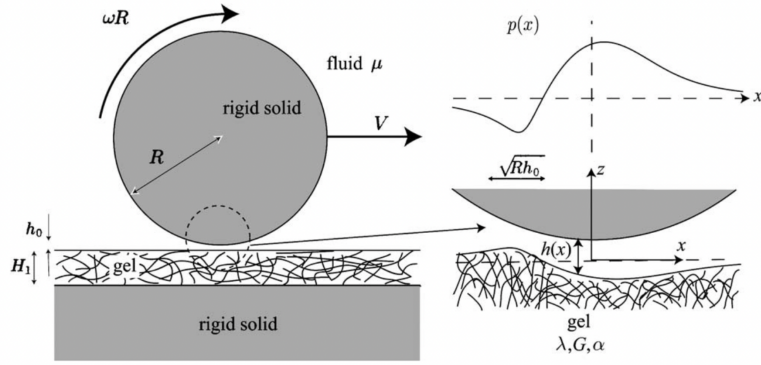


FIG. 0.3 *Lubrification élastohydrodynamique* : un cylindre solide est en mouvement dans un fluide au dessus d'une couche fine de gel sur un substrat solide. Les calculs montrent un profil de pression asymétrique qui repousse le gel quand la pression est positive à l'avant du contact et l'attire quand la pression est négative à l'arrière du contact. Une force de portance d'origine hydrodynamique émerge. Figure extraite de [21].

la forme :

$$F_{t,EHL} = \eta A \frac{V}{h} \quad (0.1)$$

si tout phénomène dissipatif dans le gel est négligé, avec η la viscosité du solvant, A la surface du contact et h l'épaisseur du film de lubrification. L'épaisseur h varie avec la vitesse du fait de la déformation du gel ce qui donne une variation de la force de frottement en V^n avec n un exposant inférieur à 1 [23]. Les exposants observés et leur dépendance avec la force normale appliquée ou les conditions de sollicitation sont très variables suivant les différentes études, $n \in [0, 0.6]$ [8, 12, 23]. L'observation directe de ces films de lubrification est complexe à cause de la faible différence d'indice optique entre les hydrogels gonflés d'eau et l'eau. Avec une technique d'observation par réfraction critique [24], Yamamoto et al. ont observé la formation de films d'eau d'épaisseur entre 0.1 et 10 μm pour des disques d'hydrogel sollicités en rhéomètre contre une surface de verre.

Lorsque la vitesse de glissement est trop faible pour maintenir une force de portance et qu'aucun film d'eau n'est mesurable entre le gel et la surface, la dissipation visqueuse dans une couche d'eau en surface dite "d'hydratation" est tout de même évoquée pour expliquer la réponse frictionnelle des gels. L'épaisseur de cette couche d'eau est souvent choisie comme étant de l'ordre de la taille de pores du gel ξ soit nanométrique [15, 24]. Simic et al. [25] ont montré que la présence de chaînes pendantes en surface du gel permettait d'augmenter l'épaisseur de cette couche d'eau d'hydratation et de diminuer les forces de frottement en comparaison de surfaces plus réticulées.

Cette couche de surface constituée de chaînes moins réticulées est modélisée par Baumberger et al. [26] comme une solution de polymère qui aurait des propriétés rhéofluidifiantes avec une viscosité effective diminuant avec le taux de cisaillement : cela donne une augmentation sous-linéaire de la contrainte de frottement avec la vitesse. Ce caractère rhéofluidifiant est

attribué à la relaxation viscoélastique des chaînes polymères.

Sur l'ensemble de ces travaux, la difficulté principale est celle de déterminer expérimentalement quel mécanisme de lubrification est en jeu. Prouver la présence ou l'absence d'un film de lubrification séparant le gel de la surface glissante et mesurer son épaisseur en conditions de frottement est complexe. D'autre part, il n'est pas aisé d'obtenir une caractérisation fine de la structure de la couche interfaciale de gel pendant qu'elle est sollicitée.

Transport d'origine poroélastique

Dans certaines configurations expérimentales où le contact est de taille finie et migre sur le gel (une bille rigide en translation sur un gel par exemple) une contribution s'ajoute aux précédentes : la dissipation visqueuse d'origine poroélastique dans le volume du gel. Lorsqu'une contrainte normale est appliquée sur un gel par une sonde rigide et imperméable, la réponse du gel couple contrainte élastique sur le réseau polymère et écoulement de solvant dans les pores du gel sous l'effet d'un gradient de pression. La description de ces écoulements se fait dans le cadre des théories de la poroélasticité [27, 28]. Dans un travail de thèse mené au laboratoire sur ce sujet, J. Delavoipière a montré l'importance du transport d'eau d'origine poroélastique lorsqu'un indenteur sphérique rigide glisse à la surface d'un film mince de gel de polydiméthylacrylamide [29]. En particulier, elle montre que le transport poroélastique détermine la taille du contact gel/indenteur qui diminue lorsque la vitesse augmente à cause de l'émergence d'une force de portance. Les écoulements d'eau dans les pores du gel dus aux drainages et regonflements successifs à l'avant et à l'arrière du contact sont source de dissipation visqueuse et doivent être considérés pour expliquer le comportement en frottement du gel. Ces effets seront détaillés dans le Chapitre 1.

Cette description poroélastique fait intervenir des écoulements d'eau dans le volume du gel, à la différence des autres mécanismes proposés qui considèrent des phénomènes interfaciaux, qu'ils soient dus aux interactions moléculaires polymère-substrat ou à un film de lubrification. Dans une configuration de contact migrant, tous ces phénomènes interviennent a priori et sont à considérer. En utilisant une bille de silice colloïdale montée sur un microscope à force atomique, le groupe d'Espinosa-Marzal a caractérisé le frottement de gels de polyacrylamide de différentes compositions [30]. Ils proposent le modèle "visco-adhésif" qui calcule la force de frottement comme la somme d'une contribution adhésive (semblable au modèle de frottement élastique de Gong) et d'une contribution de trainée visqueuse de la bille dans une couche supérieure rhéofluidifiante de gel (semblable à la description de Baumberger [26]). Ils prennent également en compte des effets poroélastiques via un rayon de contact variable avec la vitesse. Des données expérimentales ajustées par leur modèle sont présentées Fig. 0.4. Les mesures sont très différentes suivant la force normale et la composition des gels. Le modèle fait intervenir 6 paramètres ajustables et montre bien la complexité de la prédiction du frottement des hydrogels lorsque toutes ces sources de dissipation interviennent.

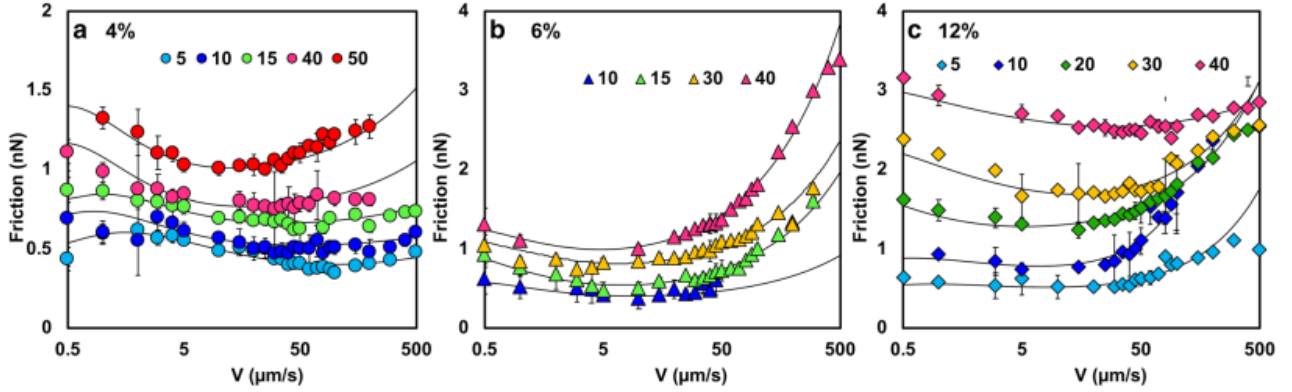


FIG. 0.4 Force de frottement en fonction de la vitesse de glissement d'une bille de rayon $5\ \mu\text{m}$ sur des gels de polyacrylamide de différentes concentrations (désignées en pourcentage massique de monomère). Les différents marqueurs sont des forces normales en nN. Figure extraite de [30].

Isoler la contribution des interactions moléculaires interfaciales

Les différents modèles présentés ici mettent en évidence les phénomènes physiques qui contrôlent le frottement des gels, mais sont surtout qualitatifs. La prédiction exacte du frottement des gels en fonction des conditions de contact et de la structure du gel reste encore difficile. La compréhension individuelle des différents mécanismes de dissipation est freinée par la difficulté d'isoler chacun des mécanismes expérimentalement : dans la plupart des géométries expérimentales (rhéomètre, sphère ou plan rigide en translation...) au moins deux contributions sont présentes et potentiellement couplées. D'autre part, l'observation directe des contacts gel/surface frottante est nécessaire pour évaluer les modèles proposés mais n'est pas triviale car les indices optiques d'un gel gonflé de solvant et du solvant lui même sont très proches.

Dans cette thèse nous nous proposons d'étudier le rôle des interactions moléculaires à l'interface entre le gel et la surface glissante lors du frottement de films minces d'hydrogels par une surface rigide et imperméable, dans l'eau. Etudier ce mécanisme en particulier, en plus d'améliorer notre connaissance du frottement des gels, pourrait permettre d'étudier les phénomènes d'adhésion moléculaire. L'adhésion moléculaire est en général difficile à caractériser car il est souvent impossible de découpler les effets d'interface des effets de volume sur des expériences macroscopiques comme les expériences de contact sphère-plan. Dans cet exemple, un modèle classiquement utilisé est l'approximation JKR (Johnson, Kendall et Roberts [31]) qui permet dans le cas d'un matériau très déformable d'écrire le lien entre la force appliquée et la taille du contact à l'équilibre via une énergie thermodynamique d'adhésion w qui cache le couplage complexe entre les interactions moléculaires et les déformations du matériau. Certaines techniques expérimentales permettent de s'affranchir des effets de volume pour mesurer finement des interactions à l'échelle moléculaire. C'est le cas du SFA (Surface Force Apparatus), qui permet de mesurer directement les forces d'interaction entre

deux surfaces moléculairement planes revêtues de molécules adsorbées ou séparées par un film mince, en conditions statiques ou dynamiques (par exemple en frottement) [32, 33], ou encore de l'AFM qui permet de mesurer par exemple l'adhésion et le détachement d'une molécule unique sur une surface [34]. Dans la même démarche, nous cherchons ici à éliminer les effets de volume dans le gel comme la poroélasticité pour étudier les effets interfaciaux en frottement sur une expérience de contact macroscopique.

Pour isoler la contribution interfaciale, nous mettons au point un nouveau dispositif expérimental dont l'objectif est de limiter à la fois la lubrification hydrodynamique par un film d'eau et le transport poroélastique dans le volume du gel. Le système étudié est schématisé sur la Fig. 0.5.

Pour prévenir la formation d'un film de lubrification entre gel et surface glissante, nous nous limitons à de faibles vitesses de glissement ($V < 5.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$). Nous étudions des films de gel de polydiméthylacrylamide d'épaisseur micrométrique greffés sur un substrat de verre. Nous sollicitons ces couches minces de gel avec des lentilles de silice hémisphériques de grand rayon de courbure : les tailles de contact gel/silice, de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, sont alors très supérieures à l'épaisseur du gel. Dans ces conditions le gel sous le contact est confiné géométriquement et nous appliquons des contraintes normales importantes ($\sigma_n \sim 1 \text{ MPa}$). D'autre part, comme la lentille est sphérique, un gradient de contrainte normale entre le centre et le bord du contact est appliqué. Ces conditions favorisent le drainage d'un éventuel film de lubrification.

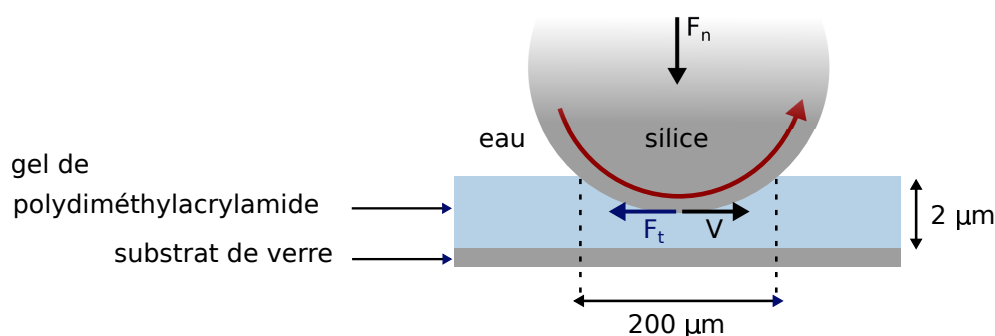


FIG. 0.5 Schéma des systèmes étudiés.

Pour limiter les transports d'eau d'origine poroélastique dans le volume du gel, nous faisons en sorte que la position du contact gel/silice soit stationnaire par rapport au gel. Le gel sous le contact est ainsi toujours à l'équilibre de drainage poroélastique. Pour cela, nous mettons la lentille en rotation sur le gel dans une géométrie particulière sera détaillée dans le Chapitre 3. Elle permet d'appliquer une vitesse uniforme dans le contact et non un gradient de vitesse entre le centre et le bord du contact comme dans un rhéomètre.

L'épaisseur micrométrique de nos films de gel nous permet d'observer le contact en réflexion simultanément aux mesures de frottement, par interférométrie en lumière blanche. En particulier, nous pourrions observer la formation d'un film d'eau d'épaisseur supérieure à en-

CONTEXTE

viron 20 nm et nous pouvons mesurer des variations de taille du contact qui peuvent indiquer la présence d'écoulements poroélastiques. Cette visualisation ne nécessite pas l'ajout de molécules fluorescentes qui pourraient dénaturer l'interface étudiée.

Enfin, sans changer la nature du gel, nous modifions chimiquement la surface de la lentille de silice pour modifier les interactions gel/surface glissante.

Dans cette configuration expérimentale qui privilégie les interactions interfaciales, nous souhaitons caractériser la réponse au frottement des gels en fonction de la vitesse de glissement et de la force normale appliquée. Nous cherchons à étudier l'influence de la modification chimique de la surface de la lentille sur les propriétés frictionnelles. Notre objectif final est d'obtenir un modèle de frottement basé sur les phénomènes d'adsorption/désorption de chaînes polymères sur la surface glissante, en régime stationnaire et en régime transitoire.

Chapitre 1

Transport poroélastique et frottement de films minces d'hydrogel

Dans ce chapitre on s'intéresse au transport d'eau dans les pores du gel induit par les contraintes de contact, le transport poroélastique, et à son effet sur le frottement des films minces de gel. Dans la suite de la thèse (Chap. 3), les choix expérimentaux effectués auront pour but de limiter ces écoulements poroélastiques lors du glissement afin d'étudier seulement les effets interfaciaux sur le frottement : avant cela il nous paraît donc nécessaire de décrire au mieux le frottement d'origine poroélastique et les conditions dans lesquelles il se manifeste.

On décrit d'abord le drainage poroélastique dans le cas où une force normale est appliquée par une sphère rigide sur une couche mince de gel greffée sur un substrat également rigide. On calcule la dynamique d'indentation de la sphère dans le gel par un modèle de contact poroélastique en géométrie confinée. On discute ensuite de l'équilibre d'indentation avec un raisonnement énergétique décrivant l'équilibre thermodynamique de gonflement du gel sous contrainte.

Nous nous intéressons ensuite au cas où la sphère glisse en déplacement rectiligne sur le gel : le contact gel/lentille est mobile par rapport au gel. Dans cette géométrie, J. Delavoipière a montré d'une part que l'enfoncement de la lentille dans la couche de gel -et donc la taille du contact- dépend de la vitesse via un effet de portance d'origine poroélastique. D'autre part, elle décrit le frottement en régime stationnaire par la dissipation visqueuse due aux écoulements poroélastiques dans le gel. Après un résumé de ces travaux, nous réalisons une étude expérimentale de frottement en régime transitoire, juste après la mise en glissement. Pour en rendre compte, nous adaptons le modèle de contact poroélastique au cas du contact glissant en régime transitoire.

1.1 Gonflement et indentation de couches minces de gel

1.1.1 Poroélasticité des gels

Lorsqu'un indenteur rigide s'enfonce dans un hydrogel sous l'effet d'une force ou d'un déplacement imposés, la réponse du gel dépend du temps [35]. La réponse à l'indentation d'un gel par une sphère rigide à déplacement imposé est schématisée Fig. 1.1. Au cours du temps la force due à l'application du contact est progressivement relaxée et un nouvel équilibre s'établit grâce au transport de fluide hors de la zone de contact. La relaxation de la force a un temps caractéristique, le temps de relaxation poroélastique τ .

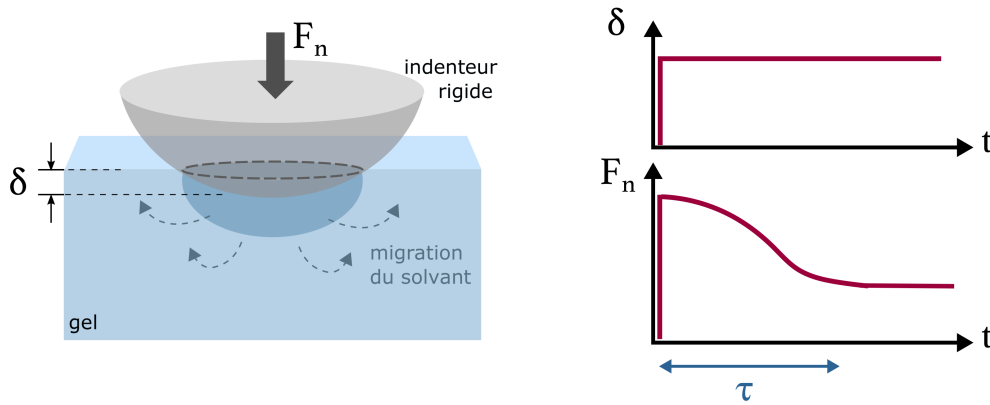


FIG. 1.1 *Gauche : un indenteur rigide sphérique est enfoncé d'une profondeur δ avec une charge F_n à la surface d'un gel. Droite : schéma de la relaxation de la charge F_n caractérisée par un temps τ à profondeur δ maintenue constante. Figure adaptée de [35].*

Cette expérience illustre le caractère poroélastique des gels. Un hydrogel peut être décrit comme un milieu poreux rempli d'eau. L'enfoncement d'un indenteur rigide dans un tel matériau donne lieu à une déformation élastique du réseau polymère couplée à un transport d'eau dans les pores sous l'effet d'un gradient de pression : ce comportement peut être décrit dans le cadre des théories de la poroélasticité.

La description poroélastique des gels est basée sur le modèle de Biot [27] qui décompose la contrainte σ subie par le gel en une composante élastique sur le réseau polymère σ_{el} et une composante de pression transmise au fluide dans les pores σ_p .

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_p \quad (1.1)$$

L'écoulement du fluide est généralement déterminé par la loi de Darcy qui décrit l'écoulement dans un milieu poreux de perméabilité D_p . Le comportement poroélastique des gels se caractérise par une réponse dépendant du temps, distincte de la viscoélasticité du réseau. À temps court le gel apparaît incompressible avec une réponse élastique car le solvant n'a pas le temps de migrer dans le réseau. À temps long, le gel se comporte comme un matériau compressible du fait de l'écoulement du solvant qui relaxe les contraintes de pression.

L'expérience d'indentation montrée sur la Fig. 1.1 est l'approche classiquement utilisée pour caractériser mécaniquement les propriétés poroélastiques d'un gel. Il s'agit d'appliquer un indenteur rigide, le plus souvent sphérique ou cylindrique, au contact d'un gel à une profondeur déterminée ou sous une force imposée. En 2006, Hui et al. [28] développent un modèle de contact poroélastique permettant de déterminer les propriétés élastiques et de perméabilité des gels à partir d'une expérience d'indentation. Dans le cas d'un contact de Hertz entre un indenteur rigide cylindrique et un demi-espace infini de gel, et en considérant l'écoulement de fluide gouverné par la loi de Darcy, Hui montre que le temps poroélastique est lié à la perméabilité du réseau et que la force à l'équilibre dépend des constantes élastiques du réseau. La méthode d'indentation d'un volume de gel par un indenteur rigide permet donc de caractériser les propriétés d'élasticité et de perméabilité des gels tout en étant non destructive et facile à mettre en oeuvre.

Plusieurs travaux ont également montré la possibilité de distinguer réponse viscoélastique et poroélastique des gels avec des tests d'indentation à différentes profondeurs [36] ou en utilisant des indenteurs de taille variable [37]. En effet, la viscoélasticité résulte de réarrangements des chaînes polymères du réseau : le temps caractéristique associé est propre au matériau et ne dépend pas de la taille du contact. Au contraire, le temps poroélastique a une dépendance quadratique au rayon du contact a , $\tau \approx \frac{a^2}{D}$ car il résulte d'un processus de diffusion avec D le coefficient de diffusion du solvant dans le gel.

1.1.2 Modèle d'indentation poroélastique d'un contact confiné

La pratique des tests d'indentation a ensuite été étendue à des couches de gel reposant sur des substrats solides et confinées géométriquement [35, 38–40]. D'après Galli et al. [38], la présence du substrat a deux effets sur la déformation poroélastique du gel. D'une part la

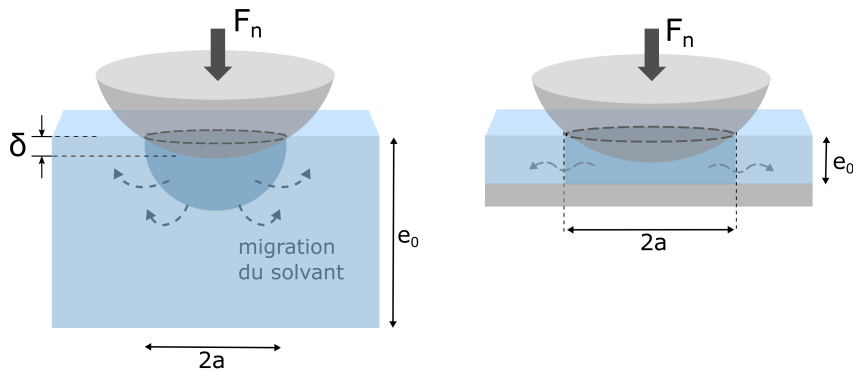


FIG. 1.2 Effet du confinement sur l'indentation. Gauche : gel non confiné $e_0/a \gg 1$, le solvant migre dans toutes les directions sous la sphère. Droite : gel confiné $e_0/a \ll 1$, l'écoulement du solvant est confiné radialement.

pression hydrostatique dans le contact et donc le flux de fluide sous l'indenteur sont plus importants que dans le cas d'un gel semi-infini. D'autre part, ce flux est contraint dans la direction radiale, comme schématisé sur la Fig. 1.2. . Chan et al. [35] quantifient le degré

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

de confinement par la grandeur $\sqrt{R\delta}/e_0$ avec R le rayon de courbure de l'indenteur, e_0 l'épaisseur de la couche de gel et δ la profondeur d'enfoncement de l'indenteur. Pour des degrés de confinement de 0.1 à 3, ils montrent avec des calculs en éléments finis que le temps de relaxation poroélastique diminue quand le confinement augmente c'est-à-dire quand $\sqrt{R\delta} > e_0$ soit $a > e_0$ avec a le rayon du contact gel/indenteur. Ces résultats sont confirmés par des données expérimentales avec des couches minces de PEG ($\approx 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur).

Les systèmes auxquels nous nous intéressons dans cette thèse sont de très fines couches de gel d'épaisseur micrométrique, greffées sur un substrat de verre et indentées par une sphère de verre ou de silice rigide de grand rayon de courbure : les degrés de confinement a/e_0 sont très élevés, de l'ordre de 60. L'expérience se fait sous une force normale imposée constante. Dans ces conditions, avec un modèle d'indentation poroélastique dans l'hypothèse des films minces confinés, J. Delavoipière [40] obtient une solution analytique pour l'évolution de l'enfoncement δ au cours du temps. La situation est schématisée Fig. 1.3. Dans cette approximation de confinement ($a \gg e_0$), les contraintes de cisaillement sont négligées. On considère que les déformations dans le film ne sont non nulles que sous le contact où leur orientation est perpendiculaire au substrat. Le contact est considéré sans frottement et l'élasticité du réseau est traitée dans le cadre de l'élasticité linéaire. Dans ces conditions on utilise un modèle de matelas ou de fondation élastique pour le réseau auquel on attribue un module oedométrique ou de compression uniaxiale $\tilde{E}$.

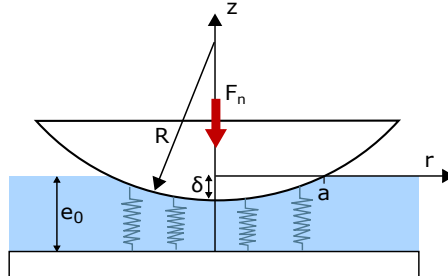


FIG. 1.3 Schéma de l'indentation par une sphère rigide de rayon de courbure R d'une couche de gel d'épaisseur gonflée e_0 greffée sur un substrat rigide, dans un modèle oedométrique. La sphère maintenue sous une force F_n s'enfonce de δ , avec un rayon de contact a .

La force normale F_n est appliquée à $t = 0$ et maintenue constante. La déformation verticale du film s'écrit

$$\varepsilon(r, t) = \frac{e_0 - e(r, t)}{e_0} = \frac{\delta(t) - r^2/2R}{e_0} \quad (1.2)$$

Suivant Biot, on décompose la contrainte en une contrainte élastique sur le réseau polymère et une pression hydrostatique dans les pores p

$$\sigma(r, t) = \tilde{E}\varepsilon(r, t) + p(r, t) \quad (1.3)$$

avec $\tilde{E}$ le module oedométrique du réseau polymère drainé. Nous discuterons dans la partie 1.1.3. de l'utilisation de ce module oedométrique.

1.1. GONFLEMENT ET INDENTATION DE COUCHES MINCES DE GEL

La conservation du volume de fluide dans le gel donne :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (1.4)$$

avec $\vec{J}$ le flux d'eau relié à la pression dans les pores par la loi de Darcy :

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} p \quad (1.5)$$

Dans l'approximation de couche mince confinée seule la composante radiale du flux est non négligeable. On obtient :

$$J_r = -\kappa \frac{dp}{dr} \quad (1.6)$$

avec $\kappa = D_p/\eta$ où D_p est la perméabilité du réseau et η la viscosité du fluide. En combinant les équations [1.4] et [1.6] on a :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad r \leq a \quad (1.7)$$

Puis à partir des équations [1.7] et [1.2] on en déduit l'expression de la variation d'enfoncement due au gradient de pression :

$$\dot{\delta}(t) = -e_0 \kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (1.8)$$

Le profil radial de pression dans les pores s'obtient en résolvant l'équation différentielle [1.8] en prenant comme condition aux limites une pression nulle en $r = a$.

$$p(r, t) = -\frac{\dot{\delta}}{e_0} \frac{1}{4\kappa} (r^2 - a^2) \quad (1.9)$$

La force F_n appliquée doit être égale à l'intégrale de la contrainte normale $\sigma(r, t)$ sur toute l'aire de contact de rayon $a(t) = \sqrt{2R\delta}$ soit :

$$F_n = \int_0^{a(t)} dr \sigma 2\pi r = 2\pi \int_0^{a(t)} dr r (\tilde{E}\varepsilon + p) \quad (1.10)$$

A partir des équations [1.2] , [1.9] et [1.10] on obtient finalement l'équation différentielle décrivant l'évolution temporelle de l'enfoncement à partir de l'application de la force F_n

$$\delta^2 \left(\tilde{E} + \frac{R\dot{\delta}}{2\kappa} \right) = \frac{F_n e_0}{\pi R} \quad (1.11)$$

que l'on peut réécrire en terme de rayon de contact :

$$a^4 \left(\tilde{E} + \frac{a\dot{a}}{2\kappa} \right) = \frac{4F_n e_0 R}{\pi} \quad (1.12)$$

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

Quand $t \rightarrow \infty$, $\dot{a} = 0$ et la valeur du rayon de contact à l'équilibre d'indentation est :

$$a_0 = \left[\frac{4F_n e_0 R}{\pi \tilde{E}} \right]^{1/4} \quad (1.13)$$

L'équation [1.13] peut être écrite de manière adimensionnée en définissant $\tilde{a} = a/a_0$. On obtient

$$\tilde{a}^4 (2\tilde{a}\tilde{a}\tau + 1) = 1 \quad (1.14)$$

où

$$\tau = \frac{a_0^2}{4\kappa \tilde{E}} \quad (1.15)$$

est un temps caractéristique qu'on appellera le temps poroélastique. Ce temps dépend de la taille du contact à l'équilibre (donc des conditions de chargement), des propriétés élastiques et des propriétés de perméation du gel. En intégrant l'équation différentielle [1.14] on obtient finalement l'équation d'évolution du rayon de contact en fonction du temps lors de l'indentation (où $a(t=0) = 0$).

$$\frac{t}{\tau} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \tilde{a}^2}{1 - \tilde{a}^2} \right) - \tilde{a}^2 \quad (1.16)$$

Les évolutions théoriques de la force normale appliquée et du rayon de contact en fonction du temps calculé à partir de l'équation 1.16 sont présentées Fig. 1.4a et 1.4b. Les paramètres choisis ont des valeurs proches de celles de nos expériences.

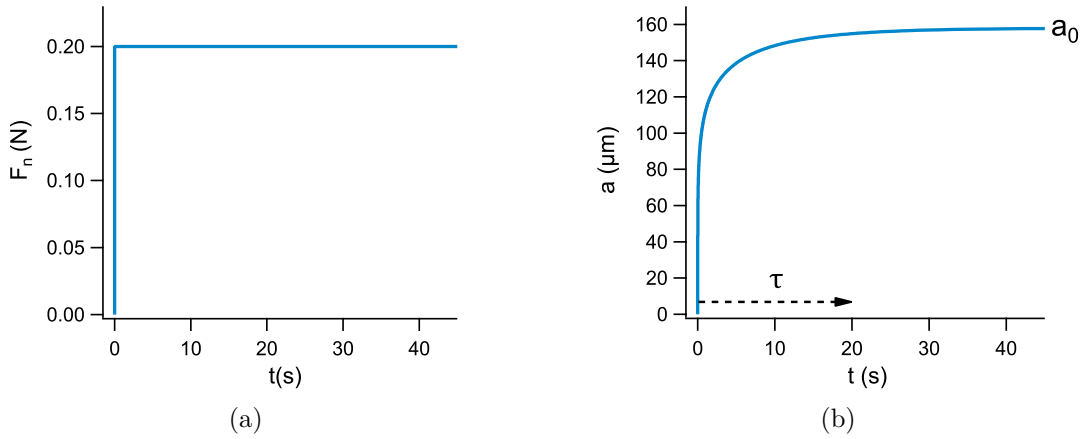


FIG. 1.4 Gauche : force normale appliquée en fonction du temps. Droite : évolution théorique du rayon du contact en fonction du temps pour un gel d'épaisseur $e_0 = 2$ μm, de module $\tilde{E} = 20$ MPa indenté par une sphère de rayon de courbure $R = 25$ mm. Le temps poroélastique τ est de 20 s. Le rayon de contact à l'équilibre est $a_0 = 158$ μm.

L'expérience d'indentation sera utilisée dans la suite de cette thèse comme un moyen de caractérisation des propriétés poroélastiques des couches minces de gel. La valeur du temps de relaxation poroélastique τ donne une valeur de perméabilité D_p du réseau. L'estimation de ces grandeurs dans le cas de nos couches minces de gel est décrite dans le chapitre 2.

1.1.3 Discussion de l'équilibre de gonflement

Nous venons de décrire le modèle de contact poroélastique proposé par J. Delavoipière dans le cadre de sa thèse. Ce modèle est basé sur une hypothèse de fondation élastique c'est à dire qu'un module oedométrique constant $\tilde{E}$ est attribué au gel qui a alors un comportement élastique linéaire. Dans cette partie, nous discutons de la validité de cette hypothèse dans la gamme d'indentation expérimentale qui est la nôtre. Nous décrivons ici l'état d'équilibre d'indentation en calculant le gonflement de l'hydrogel comme résultant d'un équilibre thermodynamique entre le mélange du réseau polymère avec l'eau et la déformation élastique du réseau qui s'oppose au gonflement. Le calcul est adapté de celui de Doi [41] au cas d'un gel en gonflement unidirectionnel. Il est ensuite étendu au cas de l'application d'une contrainte normale au gel et donne une description en élasticité non linéaire de l'équilibre de gonflement du gel sous contrainte.

Le système étudié est schématisé Fig. 1.5. On considère une couche de gel d'épaisseur sèche e_{sec} greffée sur un substrat. Son volume à l'état de référence, l'état sec, est $V_{g,0}$. Ce gel est ensuite immergé dans un volume d'eau $V_{s,0}$. En gonflant, le gel est déformé des facteurs λ_x , λ_y , λ_z dans les directions x , y et z . Le greffage du gel au substrat contraint le gonflement dans la direction verticale : $\lambda_x = \lambda_y = 1$ et $\lambda_z = \lambda$. Le volume du gel gonflé est $\lambda V_{g,0}$ et le volume total du système est $V_{g,0} + V_{s,0}$.

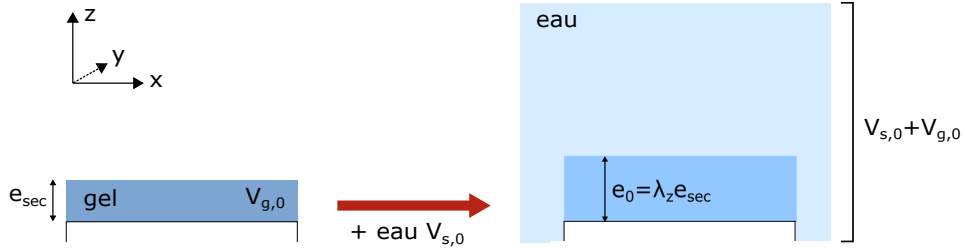


FIG. 1.5 Schéma du gonflement d'une couche de gel greffée. À gauche le gel est dans l'état de référence (ici l'état sec), à droite le gel est à l'état d'équilibre après gonflement dans l'eau.

Pour discuter de l'état d'équilibre, on définit la densité d'énergie libre de déformation du gel $f_{gel}(\lambda)$ qui est la différence d'énergie libre entre les deux états sec et gonflé rapportée au volume $V_{g,0}$. On écrit $f_{gel}(\lambda)$ avec deux contributions :

$$f_{gel}(\lambda) = f_{ela}(\lambda) + f_{mel}(\lambda) \quad (1.17)$$

où $f_{ela}(\lambda)$ est l'énergie élastique nécessaire pour déformer le réseau polymère et $f_{mel}(\lambda)$ est l'énergie nécessaire pour mélanger le polymère et l'eau. Nous prenons pour l'énergie élastique l'expression établie par Valanis et Landel [42] où le terme logarithmique rend compte de la compressibilité du gel liée au transport d'eau et G_0 est le module élastique du réseau de polymère dans l'état de référence :

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

$$f_{ela}(\lambda) = \frac{G_0}{2} (\lambda^2 - 1 - 2\ln\lambda) \quad (1.18)$$

L'énergie libre $f_{mel}(\lambda)$ à considérer est celle du mélange entre une solution de polymère de concentration initiale $\phi_{p,0}$ et de volume $V_{g,0}$ avec un volume $(\lambda - 1)V_{g,0}$ d'eau pure pour donner une solution de concentration ϕ_p et de volume $\lambda V_{g,0}$. Cette énergie s'écrit :

$$V_{g,0}f_{mel}(\lambda) = \lambda V_{g,0}f_{sol}(\phi_p) - V_{g,0}f_{sol}(\phi_{p,0}) - (\lambda - 1)V_{g,0}f_{sol}(0) \quad (1.19)$$

avec $f_{sol}(\phi_p)$ l'énergie libre d'une solution de polymère de concentration ϕ_p . Cette dernière s'écrit d'après Flory comme :

$$f_{sol}(\phi) = \frac{k_B T}{v_c} [(1 - \phi_p) \ln(1 - \phi_p) + \chi \phi_p (1 - \phi_p)] \quad (1.20)$$

où χ est le paramètre de Flory qui décrit l'interaction entre le polymère et l'eau et v_c le volume moléculaire de l'eau. Dans notre cas le film de gel est à l'état sec initialement donc $\phi_{p,0} = 1$, $f_{sol}(0) = f_{sol}(\phi_{p,0}) = 0$ et $\phi_p = 1/\lambda$. Les équations [1.17], [1.18] et [1.19] permettent alors d'obtenir l'expression de la densité d'énergie libre de gonflement du gel en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ_p :

$$f_{gel}(\phi_p) = \frac{G_0}{2} \left(\frac{1}{\phi_p^2} - 1 + 2\ln\phi_p \right) + \frac{1}{\phi_p} f_{sol}(\phi_p) \quad (1.21)$$

L'état d'équilibre de gonflement du gel est obtenu en minimisant l'équation [1.21] par rapport à ϕ_p c'est à dire $\partial f_{gel}/\partial \phi_p = 0$. On obtient :

$$G_0 \left(\frac{1}{\phi_p} - \phi_p \right) = \phi_p f'_{sol} - f_{sol} \quad (1.22)$$

On reconnait à droite l'expression de la pression osmotique $\Pi(\phi_p)$ d'une solution de polymère de concentration ϕ_p . La pression osmotique s'écrit alors à partir de l'équation [1.20] :

$$\Pi_{sol}(\phi_p) = \frac{k_B T}{v_c} \left(-\ln(1 - \phi_p) - \phi_p - \chi \phi_p^2 \right) \quad (1.23)$$

À partir des équations [1.22] et [1.23], l'équation décrivant l'équilibre de la couche mince de gel gonflée dans l'eau écrite en terme de taux de gonflement λ est obtenue :

$$G_0 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) = \frac{-k_B T}{v_c} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} + \frac{\chi}{\lambda^2} \right] \quad (1.24)$$

La partie gauche de l'égalité représente la déformation élastique du réseau qui résiste à l'expansion et la partie droite représente le mélange des chaînes polymères avec l'eau qui favorise l'expansion des chaînes.

Dans le cas où une contrainte de compression σ est appliquée au gel, l'équation [1.24] peut

1.1. GONFLEMENT ET INDENTATION DE COUCHES MINCES DE GEL

être adaptée pour décrire l'équilibre de gonflement d'une couche mince de gel sous contrainte normale, en équilibre avec un réservoir de solvant :

$$G_0 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) + \sigma = \frac{-k_B T}{v_c} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{1}{\lambda} + \frac{\chi}{\lambda^2} \right] \quad (1.25)$$

Cette description, à partir de celle de Treloar [43] pour le gonflement des caoutchoucs sous contrainte, permet de décrire l'équilibre d'indentation d'une couche mince de gel en élasticité non linéaire ce qui n'était pas le cas dans la partie 1.1.2.

Lors d'une expérience d'indentation comme celle décrite en 1.1.2., la compression du film varie radialement en fonction de la géométrie de l'indenteur, de son enfoncement et de l'épaisseur de la couche. La contrainte normale à l'équilibre varie donc radialement : on peut alors déduire l'enfoncement à force normale imposée. Le rayon de contact à l'équilibre a_0 de l'indenteur sphérique de rayon R enfoncé de δ dans le gel vérifie :

$$\delta = \frac{a_0^2}{2R} \quad (1.26)$$

En notant e_{sec} l'épaisseur sèche du film de gel, le gonflement λ sous l'indenteur vérifie :

$$\lambda(r)e_{sec} = \lambda_0 e_{sec} - \delta + \frac{r^2}{2R} \quad (1.27)$$

où λ_0 est le gonflement libre du film obtenu par l'équation [1.24] ($\sigma = 0$). Au gonflement $\lambda(r)$ correspond une contrainte $\sigma(r)$ donnée par l'équation [1.25]. La force normale appliquée sur la sphère est alors :

$$F_n = \int_0^{a_0} \sigma(r) 2\pi r dr \quad (1.28)$$

On peut donc écrire l'expression de la force normale en fonction du gonflement :

$$F_n = 2\pi R e_{sec} \int_{\lambda_0 - \frac{a_0^2}{2Re_{sec}}}^{\lambda_0} \sigma(\lambda) d\lambda \quad (1.29)$$

L'enfoncement est limité par la valeur de l'épaisseur gonflée : si l'enfoncement atteint cette valeur, il y a divergence de la force. Cet effet n'était pas prévu par le modèle de matelas développé dans la partie 1.1.2. bien qu'il ait été observé expérimentalement [40]. Sur la Fig. 1.6, on trace l'évolution de la force normale en fonction du rayon de contact à l'équilibre a_0 prédite par l'équation [1.29] en prenant des paramètres proches des valeurs expérimentales typiques et trois modules G_0 différents. On retrouve une dépendance en a_0^4 comme celle prévue par le modèle de contact poroélastique en partie 1.1.2. (Equation [1.13]) tant que l'enfoncement est suffisamment faible.

On peut le retrouver par le calcul en exprimant le comportement de F_n par son développement de Taylor lorsque a_0^2 tend vers zéro :

$$F_n = 0 + 2\pi R e_{sec} \frac{a_0^2}{2R e_{sec}} \sigma(\lambda_0) - \frac{1}{2} 2\pi R e_{sec} \left(\frac{a_0^2}{2R e_{sec}} \right)^2 \frac{d\sigma}{d\lambda} \Big|_{\lambda=\lambda_0} + o \left(\frac{a_0^2}{2R e_{sec}} \right) \quad (1.30)$$

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

Par définition, $\sigma(\lambda_0) = 0$. De plus, on écrit le module élastique tangent du film gonflé à l'équilibre avec une pression normale σ comme :

$$E_{\text{tang}} = -\frac{d\sigma}{d\lambda} = G_0 \left(1 + \frac{1}{\lambda^2}\right) + \frac{k_B T}{v_c} \left[\frac{1}{\lambda(\lambda-1)} - \frac{1}{\lambda^2} - \frac{2\chi}{\lambda^3} \right] \quad (1.31)$$

Ce module tangent correspond à une expérience dans laquelle on applique de petites variations de déformation autour d'une situation d'équilibre à contrainte (ou déformation) imposée. L'équation [1.30] donne l'expression de la force normale F_n en fonction du rayon de contact à l'équilibre d'indentation a_0 dans la limite de faible déformation :

$$F_n \simeq \frac{\pi a_0^4}{4R e_{\text{sec}}} E_{\text{tang}} \quad (1.32)$$

D'après la Figure 1.6, cette approximation est valable dans nos conditions expérimentales où la valeur du rayon de contact ne dépasse pas 200 μm .

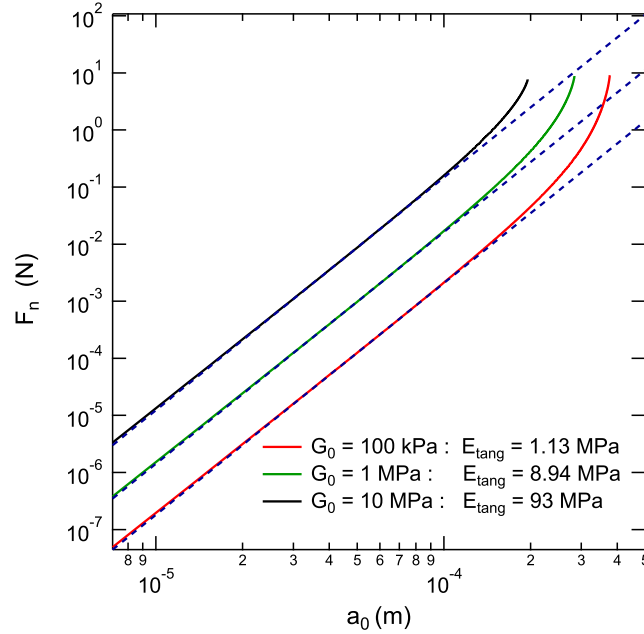


FIG. 1.6 Calcul de la force normale F_n appliquée sur la sphère en fonction du rayon de contact à l'équilibre a_0 pour une lentille de rayon de courbure $R = 25 \text{ mm}$ et sur un film d'épaisseur $e_{\text{sec}} = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $\chi = 0.57$, avec trois modules G_0 différents. La valeur de $k_B T / v_c$ est prise égale à $1.39.10^8 \text{ Pa}$. La ligne en pointillés est un ajustement par l'équation [1.32] avec le module E_{tang} comme paramètre ajustable et une évolution en a_0^4 .

Dans cette partie nous montrons donc qu'il est possible d'interpréter une expérience d'indentation sur un gel gonflé par un modèle de matelas appliqué à une couche purement élastique, comme cela est fait dans le modèle de J. Delavoipière partie 1.1.2., à condition de remplacer le module oedométrique $\tilde{E}$ par le module tangent E_{tang} du gel gonflé libre multiplié par le gonflement λ_0 .

En particulier la mesure de E_{tang} à partir d'une expérience d'indentation et la mesure du

gonflement du gel libre λ_0 par ellipsométrie nous permettront dans le Chapitre 2 de mesurer le module élastique du réseau G_0 et d'en déduire le nombre moyen de monomères entre deux points de réticulation N .

1.2 Conditions expérimentales

Après avoir considéré le cas d'un contact statique, nous nous intéressons maintenant au cas où l'indenteur est en mouvement par rapport à la couche de gel à une vitesse constante et sous force normale imposée. Nous cherchons alors à comprendre le rôle de la poroélasticité sur la réponse au frottement du gel. En effet, nous allons montrer dans les parties 1.3 et 1.4 qu'un transport poroélastique dans le volume du gel est engendré par la déformation du gel sous le contact glissant. Ces écoulements peuvent être source de dissipation visqueuse, et interviennent dans les variations de taille de contact et de force de frottement observées en régime stationnaire et transitoire dans le cas d'une couche mince de gel et dans la géométrie décrite ici.

1.2.1 Montage de frottement en déplacement rectiligne

L'étude du frottement en translation linéaire des films d'hydrogel a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental dédié développé par J. Delavoipière [29], schématisé Fig.1.7. Ce dispositif permet la mesure de la force de frottement d'une lentille de verre sur un film mince d'hydrogel lors d'un déplacement latéral à vitesse imposée et en appliquant une force normale contrôlée. Un montage optique permet une visualisation simultanée des contacts.

L'échantillon (a) est constitué d'un substrat de verre sur lequel est greffé un film mince de polydiméthylacrylamide (PDMA) d'épaisseur sèche de l'ordre de $1\mu\text{m}$ et d'épaisseur $e_0 \approx 2.5\mu\text{m}$ à l'état gonflé. Un mouvement latéral à vitesse imposée (entre 1 et $1000\mu\text{m.s}^{-1}$) est appliqué à l'échantillon fixé sur une platine de translation linéaire (*M.403, Physik Instrument*) (b). En utilisant une lentille sphérique en verre (c) de rayon de courbure $R \sim 25\text{ mm}$, une force normale de valeur comprise entre 50 mN et 500 mN est appliquée à l'échantillon à l'aide d'un actionneur électromagnétique asservi en force (*V.275, Physik Instrument*) (d). Le contact entre l'échantillon et la lentille de silice est entièrement immergé dans une goutte d'eau déionisée. Les forces capillaires dues à cette goutte d'eau ($\sim$ quelques mN) sont négligeables par rapport aux forces normales appliquées. La force normale appliquée est choisie de telle sorte que la teneur en eau ϕ du gel soit toujours supérieure au seuil correspondant à la transition vitreuse décrit dans [40]. Ce seuil est de $\phi \approx 0.2$ ce qui correspond dans nos conditions à une force normale imposée de l'ordre de 800 mN. La force latérale est mesurée avec une précision de l'ordre du mN par un capteur à jauge de contrainte (*1N, FN 3280, Measurements & Specialties*) (e). Les forces normales et latérales sont découplées grâce à un système de lames minces d'acier, souples avec une raideur contrôlée dans une direction et rigides dans les deux autres directions.

Parallèlement aux mesures de force de frottement, des images du contact sont enregistrées

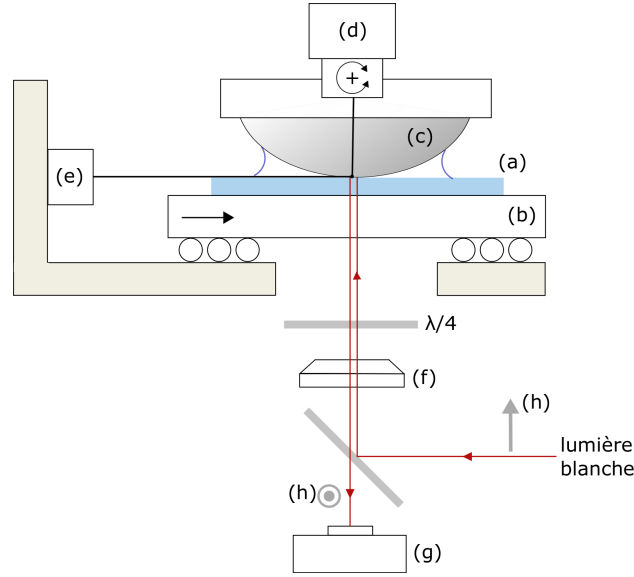


FIG. 1.7 Schéma du dispositif expérimental de frottement. Le substrat de verre recouvert d'un film mince d'hydrogel (a) est fixé sur une platine de translation (b). Le gel est en contact avec une lentille de verre sphérique (c) sous une force normale contrôlée par un actionneur électromagnétique asservi en force (d). La force de frottement est mesurée dans le plan de contact par un capteur à jauge de contrainte (e) relié à la monture de l'indenteur par des lames minces d'acier. Le contact immergé dans une goutte d'eau est éclairé par une source de lumière blanche et les images sont enregistrées à l'aide d'un objectif (f), d'une caméra CMOS (g) et un montage optique constitué d'une lame semi-réfléchissante, de deux polariseurs croisés (h) et d'une lame quart d'onde. Figure à partir de [29].

en continu à travers le substrat de verre avec un objectif et une caméra CMOS (*Sentech* 2448x2048 pixels², résolution sur 12 bits). Du fait de l'immersion du contact dans l'eau, tous les indices de réfraction des matériaux impliqués sont très proches : $n_{\text{verre}} = 1.52$, $n_{\text{eau}} = 1.33$ et $n_{\text{PDMA,eau}} \approx 1.4$. En effet, plus l'hydrogel est gonflé d'eau et plus son indice de réfraction se rapproche de n_{eau} . Les coefficients de réflexion aux différentes interfaces étant alors très faibles, d'éventuelles réflexions parasites au sein du montage diminuent considérablement le contraste, rendant l'observation de contacts dans l'eau difficile. Pour parvenir à visualiser les contacts avec un contraste suffisant, un montage optique de type RICM (Reflection Interference Contrast Microscopy) [44] est utilisé et montré Fig. 1.7. En combinant l'utilisation de polariseurs croisés (h) et d'une lame quart d'onde située après l'objectif (f), ce montage permet d'éliminer toute réflexion parasite sur l'image collectée par la caméra (g).

1.2.2 Observation du contact gel/lentille

L'image d'un contact obtenu avec le dispositif optique décrit plus haut sous un éclairage en lumière blanche est montrée Fig. 1.8 accompagnée d'un schéma des principaux rayons lumineux réfléchis aux différentes interfaces. L'intensité lumineuse est plus faible dans le

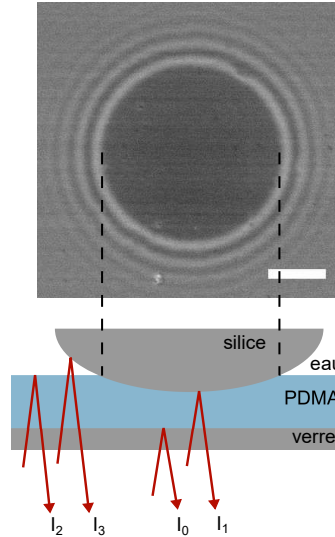


FIG. 1.8 Image d'un contact à l'équilibre sous une force normale imposée de 200 mN et schéma de la situation expérimentale correspondante. Les anneaux sont des franges d'égale épaisseur en interférences en lumière blanche. Echelle : 100 μm .

contact du fait du coefficient de réflexion plus faible à l'interface lentille/gel (I_1) qu'à l'interface lentille/eau (I_3). On note par ailleurs (I_0) et (I_2) l'intensité réfléchie respectivement à l'interface gel/substrat et gel/eau. Sous le contact, les principaux rayons qui interfèrent sont I_0 et I_1 . L'épaisseur de gel étant supérieure au micromètre, un éclairage en lumière blanche entraîne un brouillage des interférences et aucune frange n'est visible dans le contact. En dehors du contact, la contribution principale est celle des rayons I_2 et I_3 : c'est l'épaisseur de la couche d'eau entre le gel et la lentille qui est observée. L'épaisseur d'eau étant faible proche du contact, quelques franges d'interférences sont visibles. Ces spécificités justifient le choix de la lumière blanche pour l'observation du contact dans l'eau : le contact est bien visible malgré les faibles différences de coefficients de réflexions aux interfaces. Un calcul d'interférences détaillé a été fait au cours de cette thèse et est présenté en Annexe A. Il nous a permis notamment d'améliorer le montage optique de J. Delavoipière en ajoutant un filtre passe bas sur le trajet de la lumière incidente qui permet de rapprocher la première frange claire du bord du contact et donc de limiter l'erreur sur la mesure de rayon du contact par seuillage.

Nous extrayons de chaque image un profil radial d'intensité moyenné sur la circonférence du contact. Le rayon du contact est obtenu à 2 μm près par seuillage de ce profil comme montré Fig. 1.9 sur un profil d'intensité typique. Le seuil est fixé à 20 % de la différence entre l'intensité maximale de la première franche claire et l'intensité au centre du contact. Cette valeur est choisie comme un compromis entre la meilleure estimation de la position du

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

bord du contact en comparaison avec les calculs d'interférence présentés en Annexe A, et la meilleure reproductibilité sur une qualité expérimentale des images variable.

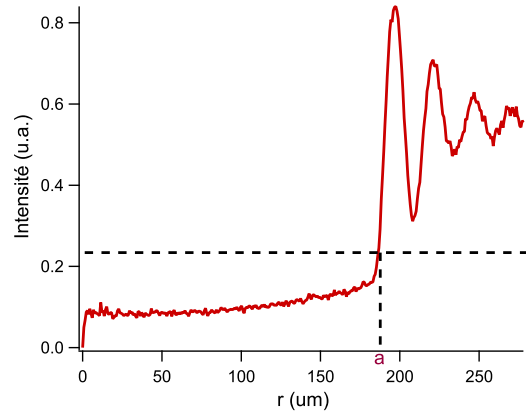


FIG. 1.9 Profil radial d'intensité moyen en unité arbitraire obtenu sur une image expérimentale pour un rayon de contact $a = 185 \mu\text{m}$ sur un film de gel d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$. Le seuil en pointillé permet la détermination du rayon du contact.

1.3 Frottement en régime stationnaire

Le travail décrit dans cette partie a été mené par J. Delavoipière au laboratoire [29], nous résumons ici ses observations nécessaires à la compréhension de notre étude en régime transitoire. Le glissement de la lentille en translation sur le gel est à l'origine de transports poroélastiques dans le volume du gel et ce d'autant plus que le gel est confiné. En effet, à l'avant du contact gel-lentille le gel entrant dans le contact est comprimé et l'eau diffuse hors du contact tandis qu'à l'arrière du contact le gel regonfle et réincorpore de l'eau. Ces transports d'eau dans les pores du gel sont sources de dissipation visqueuse et peuvent expliquer la variation de la taille du contact d'une part et les forces de frottement observées.

Pour traduire les effets poroélastiques, un nombre de Péclet Pe est défini comme le rapport des temps advectif et diffusif du transport du fluide dans le gel. L'advection correspond au glissement à une vitesse v du contact de rayon a . La diffusion vient du flux de fluide sous l'effet d'un gradient de pression dans les pores de l'hydrogel caractérisé par le temps poroélastique τ (calculé Eq. [1.15] partie 1.1.2).

$$Pe = \frac{\tau v}{a} \quad (1.33)$$

Lorsque la vitesse de glissement augmente le nombre de Péclet augmente de sorte que le temps de résidence du gel dans le contact diminue par rapport au temps de drainage poroélastique τ .

1.3.1 Principales observations

J. Delavoipière a étudié le frottement dans l'eau en régime stationnaire d'un film mince de PDMA d'épaisseur sèche $1.65 \mu\text{m}$ et d'épaisseur gonflée dans l'eau $e_0 = 3.1 \mu\text{m}$. La force

1.3. FROTTEMENT EN RÉGIME STATIONNAIRE

de frottement et la taille de contact en régime stationnaire sont mesurées pour différentes vitesses de glissement et forces normales imposées.

Les observations expérimentales font ressortir deux régimes de taille de contact et de force de frottement suivant la valeur du nombre de Péclet ce qui suggère que le drainage poroélastique joue un rôle. L'évolution de la taille du contact en fonction du nombre de Péclet est tracée Fig. 1.10 et est accompagnée d'images de contact dans les deux régimes. Pour $Pe < 1$, le

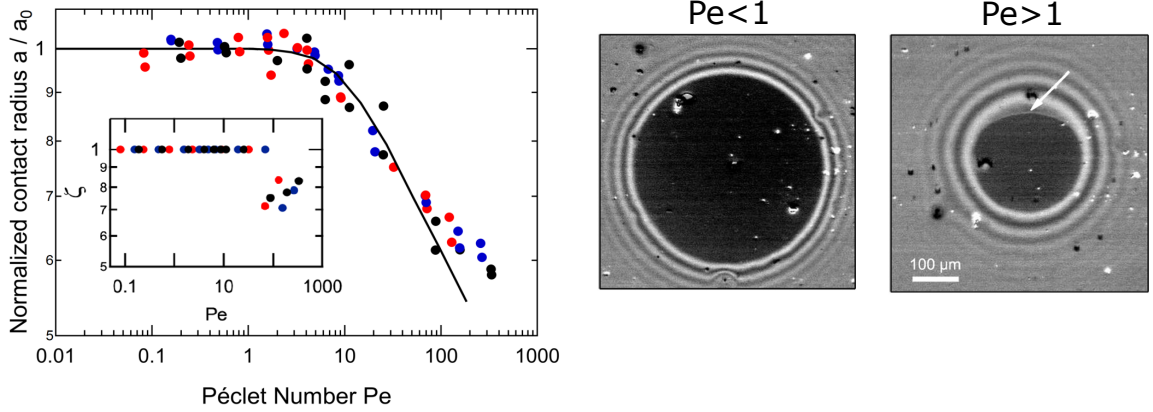


FIG. 1.10 Evolution du rayon de contact a normalisé par le rayon à l'équilibre d'indentation a_0 en fonction du nombre de Péclet pour 3 forces normales : Rouge : $F_n = 50$ mN, bleu : $F_n = 200$ mN, noir : $F_n = 600$ mN. En trait plein, la prédiction par le modèle de contact poroélastique. Encart : changements du paramètre de dissymétrie ζ en fonction de Pe (gauche). Images du contact gel/lentille dans les deux régimes de Pe , la flèche désigne l'arrière du contact (droite).

rayon de contact est égal à sa valeur à l'équilibre d'indentation a_0 : la vitesse de glissement est assez lente pour que le gel sous le contact soit à l'équilibre de drainage poroélastique à tout instant. Pour $Pe > 1$, le rayon du contact diminue lorsque Pe (et la vitesse) augmente. On observe également l'émergence d'une dissymétrie entre l'avant et l'arrière du contact traduite par le paramètre de dissymétrie $\zeta = b/a$ tracé en encart qui diminue à haut Pe , avec b et a les rayons de contact selon les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de glissement. Dans ce régime, le temps de résidence du gel sous le contact est trop court pour laisser au fluide le temps de s'écouler hors du contact. Le drainage poroélastique est trop lent par rapport à l'advection et un déséquilibre de pression s'établit entre l'avant et l'arrière du contact : une force de portance soulève la lentille et la taille du contact diminue, avec un décollement de l'arrière du contact indiqué par la flèche blanche sur l'image à $Pe > 1$ de la Figure 1.10.

Ces régimes de frottement sont aussi différenciés par l'évolution de la force de frottement avec le nombre de Péclet, comme tracé Fig. 1.11. Un maximum de force de frottement est observé à $Pe \approx 1$. En supposant que le frottement est issu de la dissipation visqueuse venant du transport poroélastique dans le gel, ce maximum peut être compris à l'aide de l'évolution de la taille du contact : la dissipation visqueuse augmente avec la vitesse mais à grands Pe la taille du contact diminue, et le volume du gel soumis à l'écoulement poroélastique diminue.

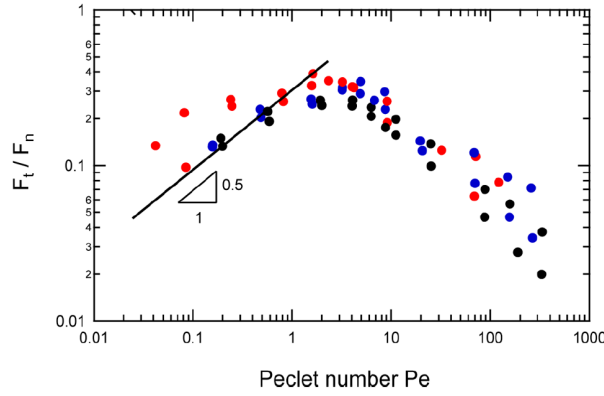


FIG. 1.11 Evolution du coefficient de frottement F_t/F_s en fonction du nombre de Péclet pour 3 forces normales : Rouge : $F_n = 50$ mN, bleu : $F_n = 200$ mN, noir : $F_n = 600$ mN. En trait plein, la pente correspondant au résultat du modèle de contact poroélastique à $Pe < 1$.

1.3.2 Modèle de contact poroélastique en glissement stationnaire

Le modèle de contact poroélastique décrit en partie 1.1.2 a été adapté au frottement en régime stationnaire pour rendre compte de ces observations expérimentales, nous en décrivons ici les étapes principales et davantage de détails peuvent être trouvés à la référence [29]. Ce modèle prédit la taille, la forme du contact et la force de frottement en régime stationnaire. Nous l'étendons ensuite au cas du régime transitoire dans la partie suivante.

La lentille sphérique et le substrat sur lequel est greffé le film sont considérés comme parfaitement rigides. Le modèle est valide dans le cadre d'un fort confinement géométrique du contact ($a \gg e_0$) entre le substrat et la lentille. Comme dans le modèle en contact statique (voir 1.1.2.), on néglige l'effet du cisaillement sur le réseau élastique.

La lentille se déplace sur le gel dans la direction x avec une vitesse constante v comme montré sur la Fig. 1.12. On note (x, y, z) le système de coordonnées attaché au centre du contact, $x = 0$ à l'apex de la lentille. On note X la coordonnée horizontale d'un point du gel par rapport à un système de coordonnées fixe : $X = x + vt$. Le contact entre le gel et la lentille est décrit par une ligne de contact définie par

$$r = \rho(\theta), \text{ avec } \rho(\theta) = \rho(-\theta) \quad (1.34)$$

avec (r, θ, z) le système de coordonnées cylindriques attaché à la lentille correspondant au système (x, y, z) . Dans l'hypothèse de confinement du film la déformation ϵ dans le contact gel/lentille s'écrit :

$$\epsilon(r, t) = \begin{cases} (a^2 - r^2) / (2Re_0) & |r| < \rho \\ 0 & |r| > \rho \end{cases} \quad (1.35)$$

Comme précédemment (Eq. [1.1]), la contrainte normale σ est reliée à la déformation et à la

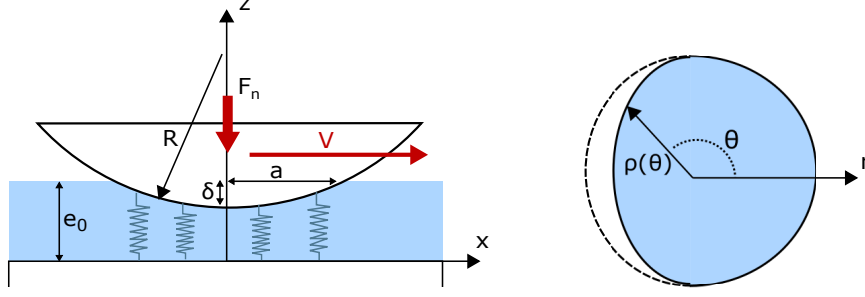


FIG. 1.12 Schéma de la lentille rigide glissant à la vitesse v sur le film d'hydrogel greffé sur un substrat rigide, dans l'eau (gauche). Contact vu de dessus en coordonnées cylindriques (droite). Le bord du contact est défini par $r = \rho(\theta, v)$.

pression dans les pores par la loi de Biot :

$$\sigma(r, \theta) = \tilde{E}\varepsilon(r, \theta) + p(r, \theta) \quad (1.36)$$

On peut réécrire l'équation [1.36] comme :

$$\sigma(r, \theta) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} (a^2 - r^2) + p(r, \theta) \quad (1.37)$$

et le champ de pression dans les pores suit la loi de Darcy :

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} p \quad (1.38)$$

avec $\kappa = D_p/\eta$ le rapport entre la perméabilité du gel D_p et la viscosité du solvant η . La conservation du flux d'eau J dans le volume du gel dans le référentiel du gel s'écrit $\text{div } J - \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \Big|_{X,Y} = 0$. On peut écrire $\frac{\partial}{\partial t} \Big|_{x,y} = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{X,y} + v \frac{\partial}{\partial x} \Big|_{x,y}$. En régime stationnaire, on a donc : $\frac{\partial}{\partial t} \Big|_{x,y} = 0$ et $\frac{\partial}{\partial t} \Big|_{X,y} = -v \frac{\partial}{\partial x}$. L'équation de conservation s'écrit donc :

$$\text{div } J = -v \frac{\partial \epsilon}{\partial x} = -v \cos \theta \frac{\partial \epsilon}{\partial r} \quad (1.39)$$

Ainsi, le flux de drainage poroélastique est ici forcé par le mouvement d'advection poroélastique du gel sous la lentille. En combinant les équations [1.35], [1.38] et [1.39], on obtient l'équation gouvernant le champ de pression dans les pores :

$$\Delta p = -\frac{vr \cos \theta}{e_0 R \kappa} \quad (1.40)$$

La solution générale de l'équation [1.40] où p est une fonction paire de θ est :

$$p = -\frac{v}{8Re_0\kappa} r^3 \cos \theta + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n r^n \cos n\theta \quad (1.41)$$

Pour obtenir la pression dans les pores et la contrainte dans le contact il faut résoudre les

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

équations [1.41] et [1.37] avec comme conditions aux limites une pression nulle au bord du contact

$$p(r = \rho) = 0 \quad (1.42)$$

et la force normale égale à l'intégrale sur l'aire du contact de la contrainte normale

$$F_n = \iint \sigma r dr d\theta \quad (1.43)$$

a) Cas d'un contact circulaire - $Pe < 1$

Dans le cas d'un contact circulaire, $\rho(\theta, v) = a_0$. Les équations [1.41] et [1.42] se simplifient alors pour obtenir le champ de pression dans les pores :

$$p = \frac{vr}{8Re_0\kappa} (a_0^2 - r^2) \cos \theta, \quad r \leq a_0 \quad (1.44)$$

En substituant l'équation [1.44] dans l'expression de la contrainte normale [1.37] et en utilisant la condition aux limites [1.43] on obtient :

$$F_n = \frac{\pi \tilde{E} a_0^4}{4Re_0} \quad (1.45)$$

Cette équation est la même que celle obtenue en indentation statique dans la partie 1.1.2. L'hypothèse de contact circulaire est validée par la condition d'une contrainte $\sigma(r)$ qui reste positive partout dans le contact et qui redonne la condition $Pe < 1$.

Le calcul de la force de frottement est mené à partir d'un argument de mécanique de la fracture. L'avant du contact peut être vu comme une fracture qui se referme et l'arrière du contact comme une fissure qui s'ouvre. L'énergie nécessaire à la propagation de ces fissures est estimée comme venant principalement de l'énergie dissipée par le flux poroélastique dans les pores du gel. Toute interaction adhésive à l'interface gel/sphère est négligée. Cette dissipation poroélastique correspond à la dissipation visqueuse venant des drainages et des regonflements successifs du réseau de gel à l'avant et à l'arrière du contact respectivement. L'énergie dissipée W par incrément Δ de la lentille dans la direction x s'écrit :

$$\frac{W}{\Delta} = \frac{1}{R} \iint_A |p(x, y)x| dx dy \quad (1.46)$$

En utilisant l'expression de la pression dans les pores du gel établie dans l'équation [1.44] on obtient :

$$\frac{W}{\Delta} = \frac{a_0}{6R} F_n Pe \quad (1.47)$$

En prenant πa_0 la longueur du front de fissure, l'énergie dissipée par unité d'aire de fissure $\mathcal{G}_{\text{poro}}$ est :

$$\mathcal{G}_{\text{poro}} = \frac{W}{\Delta \pi a_0} = \frac{1}{6\pi} \frac{F_n}{R} Pe \quad (1.48)$$

Avec une approche de mécanique de la rupture, le taux de restitution de l'énergie élastique doit être de l'ordre de l'énergie nécessaire à l'avancée de la fissure par unité d'aire $\mathcal{G}_{\text{poro}}$. En utilisant un argument dimensionnel, la contrainte de frottement est alors reliée à $\mathcal{G}_{\text{poro}}$ par :

$$\sigma_f \approx \sqrt{\frac{E^*}{e_0} \mathcal{G}_{\text{poro}}} \quad (1.49)$$

en estimant $E^* \approx \tilde{E}/3$. L'expression de la force de frottement en fonction du nombre de Péclet, dans la limite des Pe inférieurs à 1, est donc :

$$F_t \approx \pi a_0^2 \sigma_f = \frac{\sqrt{2}}{3} F_n \sqrt{Pe}, Pe \leq 1 \quad (1.50)$$

On obtient l'évolution en racine de Pe tracée Fig. 1.11. Cependant, bien que l'accord soit assez bon avec les données expérimentales dans ce régime de Péclet, ces mesures ne s'étendent que sur une décade ce qui ne permet pas la validation claire de cette loi de puissance.

b) Cas d'un contact asymétrique - $Pe > 1$

Lorsque le nombre de Péclet est supérieur à 1 le contact n'est plus circulaire et le terme en somme de l'équation de la pression dans les pores [1.41] ne s'annule donc pas. La résolution des équations [1.41] et [1.37] peut être faite numériquement pour prédire la forme du contact et la distribution de pression dans les pores. Pour les grands nombres de Péclet, la résolution numérique met en évidence une dissymétrie du profil de pression qui génère une force de portance et explique la diminution de la taille de contact. L'évolution de taille de contact correspondante est tracée Fig. 1.10 et est en accord avec les données expérimentales. Le calcul numérique permet également une prédiction de la force de frottement F_t par la même démarche que dans le régime $Pe < 1$. Des détails sur la résolution numérique peuvent être trouvés en référence [29].

Le modèle d'évolution du rayon de contact, calculé à partir du champ de pression qui crée une force de portance, est robuste et vérifié par les données expérimentales sur une large gamme de Pe . L'évolution de la taille du contact semble bien réglée par le transport poroélastique. Par contre, la prédiction de la force de frottement est faite uniquement en loi d'échelle et est vérifiée sur une gamme de Pe restreinte.

1.4 Transitoires de frottement

Pour compléter l'étude en régime stationnaire faite dans la thèse précédente de J. Delavoipière, j'ai voulu étudier le régime transitoire au moment de la mise en glissement en reprenant le dispositif expérimental décrit en partie 1.2.1. Nous cherchons à comprendre le rôle du transport poroélastique sur le frottement pendant ce régime transitoire qui s'étend entre l'état statique et le régime stationnaire.

CHAPITRE 1. TRANSPORT POROÉLASTIQUE ET FROTTEMENT DE FILMS MINCES D'HYDROGEL

Nous effectuons des expériences de frottements à différentes forces normales et vitesses imposées. L'expérience s'effectue en deux étapes : une étape statique où la lentille sphérique indente le gel sous une force normale constante pendant un temps de contact statique t_{sta} et une étape de glissement où la force normale est maintenue et la lentille glisse sur le gel à vitesse V constante (voir Fig. 1.13). Nous varions le temps de contact statique pour démarrer le glissement à différents états de drainage du gel. Nous mesurons la force de frottement et la taille du contact à partir de l'application de la vitesse.

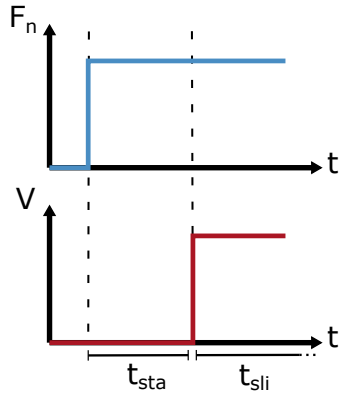


Fig. 1.13 Schéma de la force normale F_n et de la vitesse V appliquées lors d'une expérience de frottement en régime transitoire. La phase d'indentation sans glissement dure un temps t_{sta} et la phase de glissement s'étend à partir de $t_{sli} = 0$.

Ce travail a donné lieu à une publication qui est incluse ci-dessous. En fonction des valeurs de vitesse et de temps de contact statique, nous observons soit une croissance soit une décroissance du rayon de contact et de la force de frottement pendant le régime transitoire. Nous montrons que la relaxation de la force de frottement vers l'état stationnaire est dictée uniquement par la dépendance temporelle du rayon de contact quelle que soit la vitesse ou la force normale appliquée. Nous expliquons ces observations expérimentales par l'extension au cas du régime transitoire du modèle de contact poroélastique glissant décrit plus tôt (partie 1.3). Nous montrons ainsi que dans le cas d'une lentille sphérique rigide en glissement horizontal sur un film mince de gel, la réponse au frottement en régime transitoire est contrôlée par le transport d'eau d'origine poroélastique dans le volume du gel. Nous négligeons pour l'instant tout type d'interaction à l'interface entre le gel et la lentille glissante.

Transient sliding of thin hydrogel films: the role of poroelasticity

Lola Ciapa, Jessica Delavoipière, Yvette Tran, Emilie Verneuil, and Antoine Chateauminois*

*Soft Matter Science and Engineering Laboratory (SIMM), CNRS UMR 7615,
ESPCI Paris, PSL University, Sorbonne Université, F-75005 Paris, France.*

(Dated: July 1, 2020)

We report on the transient frictional response of contacts between a rigid spherical glass probe and a micrometer-thick poly(dimethylacrylamide) hydrogel film grafted onto a glass substrate when a lateral relative motion is applied to the contact initially at rest. From dedicated experiments with *in situ* contact visualization, both the friction force and the contact size are observed to vary well beyond the occurrence of a full sliding condition at the contact interface. Depending on the imposed velocity and on the static contact time before the motion is initiated, either an overshoot or an undershoot in the friction force is observed. These observations are rationalized by considering that the transient is predominantly driven by the flow of water within the stressed hydrogel networks. From the development of a poroelastic contact model using a thin film approximation, we provide a theoretical description of the main features of the transient. We especially justify the experimental observation that the relaxation of friction force $F_t(t)$ toward steady state is uniquely dictated by the time-dependence of the contact radius $a(t)$, independently on the sliding velocity and on the applied normal load.

PACS numbers: 46.50+d Tribology and Mechanical contacts; 62.20 Qp Friction, Tribology and Hardness

Keywords: Friction, gel, poroelasticity, thin films

Introduction

The lubricating properties of polymer hydrogels in aqueous environments are of paramount importance in many biological systems (articular cartilages, mucin layers on the surface of cornea,...) and in biomedical engineering (contact lenses,...) where they can provide very low friction. One emerging issue is the ability of such systems to maintain low friction when sliding is initiated after prolonged static (non sliding) periods. Indeed, some studies dealing with cartilages [1–4] or synthetic hydrogels [5–9] showed that increasing contact times can result in a significant increase in the static coefficient of friction characterizing the transition from rest to steady-state sliding with potential detrimental effects on the wear resistance. For hydrogels, these so-called stiction phenomena have been recognized to involve complex interplay between physicochemical interactions across the contact interface and fluid transport within the stressed hydrogel network. The latter are commonly called poroelastic flows: they result from the balance between elastic deformation of the polymer network and solvent flows in the permeable structure of the network in response to a load [11, 12]. In experimental conditions where poroelastic transport during sliding was avoided, a peak in the friction force at onset of sliding was measured in various hydrogel systems: polyelectrolyte hydrogels [5] or cellulose-based hydrogels [6]. Its amplitude was found independent on sliding velocity and related to molecular interactions across the interface.

In more complex experimental situations where spherical probes slide against various hydrogel substrates [7–9], both interfacial effects and fluid transport are at stake *a priori*. These studies evidence the development of sharp static friction peaks whose magnitude increases with the static contact time preceding the onset of lateral motion. The interpretation is that poroelastic flow during static time induces an increase in both the contact size and in the adhesion of the gel. The latter is not measured directly and instead, is inferred by the authors from measurements of a pull-off force, and attributed to the increase in polymer concentration within the loaded region as a result of the squeeze-out of water. Assumption is made implicitly by the authors that friction results from pinning/depinning mechanisms between polymer chains and the probe, an hypothesis which forms the basis of the classical Schallamach model [10] for rubber friction. Accordingly, the density of pinning sites, i.e. the friction force, should increase with polymer concentration. In these descriptions, stiction remains therefore considered essentially as an interfacial phenomenon where the static friction force at the onset of slippage is defined as the product of a time-dependent contact area by a time-dependent adhesion term.

Along the same lines, the progressive relaxation of the friction force after the stiction peaks [9] was analyzed according to previously developed fracture mechanics descriptions of the stiction of adhesive contacts with rubbers [13–15]. Assumption is made that, upon application of lateral motion, slip is progressively invading the contact from its periphery according to a mechanism which is reminiscent of the propagation of an interface crack. In this model, the occurrence of a stiction peak is interpreted as the consequence of a transition from stable to unstable slip propagation. However, no

*antoine.chateauminois@espci.fr

evidence of heterogeneous slip exists due to the lack of contact images.

In this study, we tackle the stiction problem from a different perspective where we consider the viscous dissipation induced by the poroelastic flows within the bulk polymer network instead of adhesive failure at the interface. Recent numerical simulations have indeed demonstrated that the relaxation dynamics of the friction force on porous hydrogel can be accounted for by poroelastic dissipation when the interface is set to be frictionless. [16] Here, conditions where fluid transport effects dominate over interfacial contributions to the friction were met experimentally by using thin hydrogel layers and rigid substrates. As a result of contact mechanical confinement, we have previously shown that steady-state friction onto thin poly(dimethylacrylamide) (PDMA) gel layers is predominantly driven by poroelastic dissipation [1] with negligible contributions of interfacial interactions.

Here, we offer to describe the contribution of poroelastic flows to the kinetics of transient friction when rigid spheres slide against thin hydrogel films. We show that the transients extend well beyond the occurrence of full sliding at the contact interface, and that it can be accounted for by poroelastic flow in the contact zone.

In a first part, we investigate how the static contact time affects the time-dependent friction force and contact size during transient sliding for various values of the Péclet number defined as the ratio of advective to diffusive contribution to the fluid transport rate. We define the conditions where a stiction peak exists in terms of static contact time values and Péclet number. We further show the existence of a unique, power law, relationship between the friction force and the contact radius whatever the applied contact load and sliding velocity. These results are discussed within the framework of a poroelastic contact model developed in a thin film approximation, where we consider that the friction force arises from dissipation due to the advective component of pore pressure distribution.

Experimental section

All the experiments to be reported were carried out using poly(dimethylacrylamide) (PDMA) hydrogel films covalently grafted onto glass substrates. These films were synthesized by simultaneously crosslinking and grafting preformed ene-functionalized polymer chains onto glass substrates using a thiol-ene click reaction which is fully described elsewhere [18–20]. This procedure ensured that the films are homogeneously crosslinked through their thickness. In order to achieve good adhesion between the hydrogel film and the glass substrate, we carried out thiol-modification of the borosilicate glass surfaces. The resulting covalent bonding between the film and the

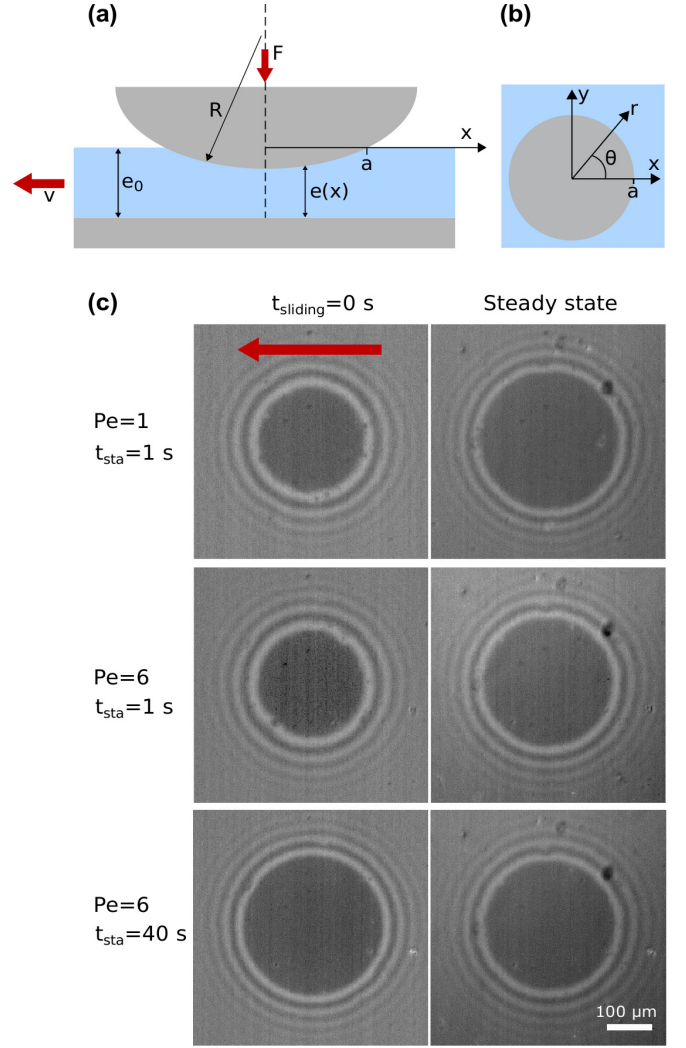


FIG. 1: (a) Schematics of a glass sphere (radius R) sliding under an imposed load F on an hydrogel layer (thickness e_0) immersed in water and grafted to a glass substrate. A lateral displacement with velocity v is imposed to the substrate after a static contact time t_{sta} as indicated by the arrows. The gel thickness in the contact is $e(x)$. The contact radius measured along the x -axis is denoted a . (b) Bottom view of the contact. (c) Contact images under sliding ($F = 200$ mN) for $Pe = 1$ and $Pe = 6$, when sliding is initiated (left) and in steady state (right). Sliding motion is initiated after static contact times $t_{sta} = 1$ s or $t_{sta} = 40$ s. The hydrogel/glass sphere interface appears as a black zone while rings are interference fringes of equal thickness in white light.

glass substrate (through thiol-ene reaction) prevented any interface debonding during swelling and friction. The thickness of the PDMA films was 800 ± 20 nm in the dry state, as measured by ellipsometry. Ellipsometry measurements in water provided a swelling ratio of 1.9 ± 0.1 for the fully hydrated films, i.e. a thickness e_0 of about $1.5 \mu\text{m}$ in the fully swollen state.

Friction experiments were carried out using a spherical borosilicate glass probe (radius of curvature $R =$

25.9 mm) under imposed normal load F (from 40 mN to 600 mN) and driving velocity v (from $1 \mu\text{m s}^{-1}$ to $45 \mu\text{m s}^{-1}$) with the contact fully immersed within deionized water (see Fig. 1a). In addition to lateral force measurements with mN accuracy, Reflection Interference Contrast Microscopy (RICM) [21] images of the immersed contact were continuously recorded through the glass substrate using a CMOS camera (600x600 pixels with 12 bits resolution), a combination of crossed-polarizers and quarter-wave plates, and white light illumination. For a detailed description of the used custom-built device, the reader may refer to our previous work. [1] From the contact images, the contact shape was measured over time. The contact was found to be circular with a radius a as shown in Fig. 1. From the RICM images, the optical contrast measured at the gel/probe interface showed that no lubrication water film is trapped at this interface. This observation is further supported by theoretical considerations on elastohydrodynamic lubrication detailed elsewhere [1]. No damage to the films was evidenced from *in situ* contact visualization. In addition, the contact conditions ensured that the water content ϕ of the gel network during sliding was always above the threshold corresponding to the glass transition of PDMA (i.e. $\phi \approx 0.2$ as detailed in Delavoipière *et al* [11]). In a previous investigation, we have shown from rheology measurements on swollen PDMA films that they are of very low viscoelasticity ($\tan \delta < 0.05$ at 1 Hz). Moreover, the characteristic frequency v/a involved in our friction experiments is less than 10 Hz, which is more than 5 orders of magnitude lower than the estimated glass-transition frequency of the hydrated PDMA network at room temperature. As a consequence, any contribution of viscoelasticity to friction can be neglected.

Experimental results

As mentioned above, the objective is to investigate the contribution of poroelastic flow to friction force and contact shape during transient sliding. For that purpose, the Péclet number Pe is defined as the ratio of advective to diffusive contributions to the fluid transport rate. Here, advection arises from the sliding motion at velocity v of the contact of radius a . The diffusive mechanism is the fluid flow in the hydrogel arising from pore pressure gradients and characterized by the poroelastic time τ . Accordingly, this Péclet number can be expressed as

$$Pe = \frac{\tau v}{a} \quad (1)$$

As detailed elsewhere [11], the poroelastic time τ characterizes the indentation kinetics of the sphere into the gel film under static normal load. It involves the elastic and permeation properties of the hydrogel film, its thickness e_0 together with the contact conditions (normal load F and radius of curvature R of the spherical probe).

In what follows, we first focus on the time-dependence

of the friction force F_t in low Péclet regime, i.e. $Pe \lesssim 1$. In order to vary the initial swelling state of the hydrogel, we varied the static contact time t_{sta} preceding the onset of the imposed motion. Example images of the contact are shown in Fig. 1c (top row) at the onset of sliding (left) and in steady state (right). In Fig. 2, we report data for $F = 200$ mN and a sliding velocity $v = 10 \mu\text{m s}^{-1}$ for a series of experiments with static contact times t_{sta} ranging from 2 to 60 s before the imposed lateral motion is initiated. As detailed below, the characteristic poroelastic time for the considered normal load F is $\tau = 19$ s. The Péclet number is 1. After

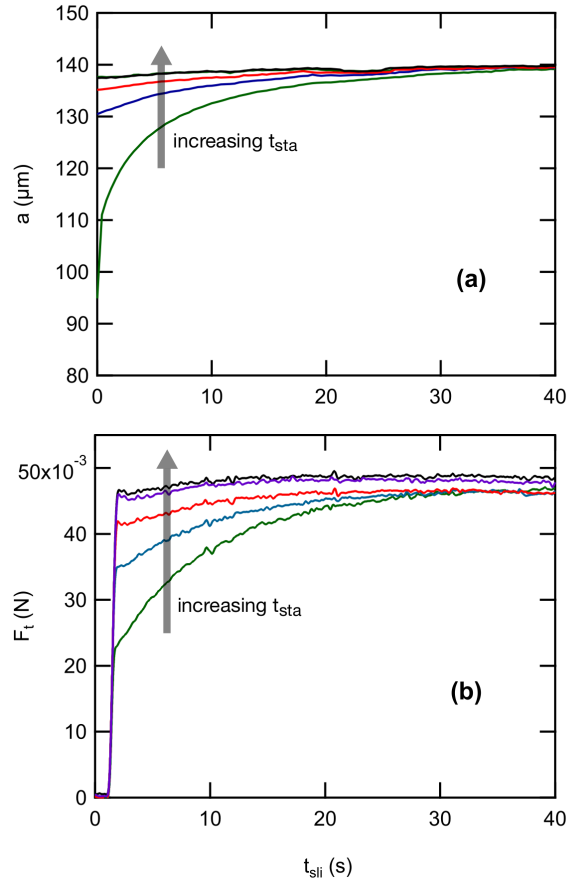


FIG. 2: Contact radius a (a) and friction force F_t (b) as a function of sliding time t_{sli} during lateral motion at imposed velocity $v = 10 \mu\text{m s}^{-1}$ and applied normal force $F = 200$ mN. Sliding motion is initiated after various static contact time t_{sta} . From bottom to top: $t_{sta} = 1.4, 8.9, 19.1, 38.8$ and 58.5 s. For the considered normal load, velocity and poroelastic time ($\tau = 19$ s), $Pe = 1$.

a sharp initial increase in lateral force from rest, both F_t and a increase toward the same steady-state values within a characteristic time of the order of a few tens of seconds. Here, no peak in F_t is detected. As mentioned in the introduction, classical description of incipient sliding often consider the progressive development of interface slip from the periphery of the contact [13, 15, 22]

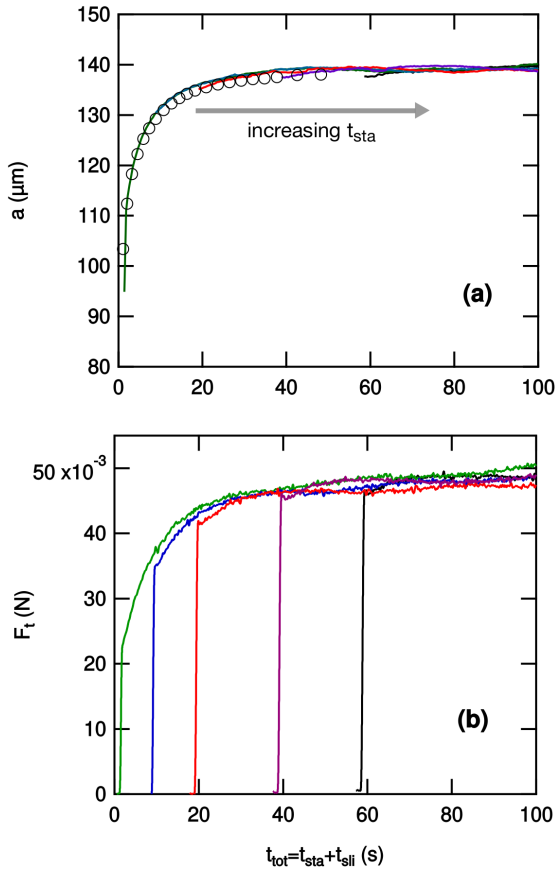


FIG. 3: Same results as in Fig. 2 but as a function of the total contact time t_{tot} defined as the sum of the static contact time t_{sta} and the sliding time t_{sli} . In (a), the open symbols correspond to the measured time dependence of the contact radius a under a static normal indentation load only.

until a full sliding condition is achieved at the contact interface. Here, the occurrence of such a phenomenon should be restricted to a relative lateral displacement d of order e_0 , which corresponds to shear deformations d/e_0 of order 1 before full slip occurs at the interface. A displacement of a few micrometers corresponding to a fraction of a second for the velocity under consideration, such a full slip condition is therefore achieved during the initial sharp increase in F_t . In that respect, the transient regime following the initial increase in F_t in Fig. 2 does not pertain to the classical descriptions of stiction. Instead, poroelastic flow within the gel layer must be considered.

The relevance of such phenomena is evidenced from a consideration of the frictional kinetics as a function of the total contact time defined as the sum of the static contact time and the sliding time. When $F_t(t)$ and $a(t)$ data are reported as a function of this total contact time (Fig. 3), master curves are obtained for all the experiments carried out with varying static contact times. Moreover, the master curve for the contact radius matches the indentation curve $a(t)$ measured in

static conditions, i.e. $v = 0$ (shown as open symbols in Fig. 3a), while a fit (not shown) of these indentation data to a poroelastic contact model developed elsewhere [11] provides a poroelastic time $\tau = 19$ s. This shows that, in the low Pe regime, the transient increase in $a(t)$ is uniquely dictated by the normal loading, independently of the imposed sliding. Hence, the contact relaxes to its steady state value a_0 , which corresponds to the equilibrium indentation at $Pe = 0$, with a kinetics that is independent on both static contact time and sliding velocity, or Péclet number as long as $Pe \leq 1$. These conclusions also apply to friction force relaxation dynamics.

We now turn to transient sliding at Pe larger than unity. Fig. 4 shows the time dependence of a and F_t for $F = 200$ mN and a sliding velocity $v = 45 \mu\text{m s}^{-1}$ which, considering the resulting contact sizes, corresponds to a Pe of about 6. Here again, a varying static contact time is imposed before lateral motion is initiated. As shown in Fig. 4, $F_t(t)$ and $a(t)$ in this Péclet regime are either increasing or decreasing functions towards the steady-state value depending on whether initial contact radius is smaller or greater than steady-state value a_s . The two situations are illustrated in Fig. 1c (last two rows) where images of the contact are shown. For $t_{sta} = 1$ s, the initial contact is smaller than in steady state. For $t_{sta} = 40$ s, the opposite situation is observed. As compared to situations with $Pe \lesssim 1$, the steady state value of the contact radius a_s is decreased from $138 \mu\text{m}$ to $128 \mu\text{m}$. In this high Pe regime, we have previously shown [1] that the poroelastic flow in the gel across the typical length a_0 is slow compared to the sliding motion, which results in a pore pressure imbalance between the leading and trailing edges of the contact. This pressure imbalance due to advection generates a net lift force on the sphere. As a consequence, the contact size a_s in steady state is smaller than the equilibrium contact size a_0 as shown in Fig. 1c (second column). In addition, the contact is no longer symmetric: whereas the leading edge remains circular with contact radius denoted a smaller than a_0 , the trailing edge recedes inward. Such a contact asymmetry was effectively observed [1] during steady state at $Pe > 10$. Here, it was not clearly evidenced within the experimental resolution of the optical observations for the considered Pe range (experiments at Pe greater than about 10 systematically resulted in cavitation processes which fall out of the scope of the present study). Altogether, at Péclet number larger than unity, the transient relaxation of both a and F_t may result in either an undershoot, or an overshoot, that is, a friction peak.

We now examine the relationship between friction force and contact area. In Fig. 5, the friction force F_t has been normalized by its steady-state value F_s and is reported as a function of the normalized contact radius a/a_s , where a_s is the steady state value of the contact radius. The normalization by F_s is chosen to disregard the dispersion of friction force measurements.

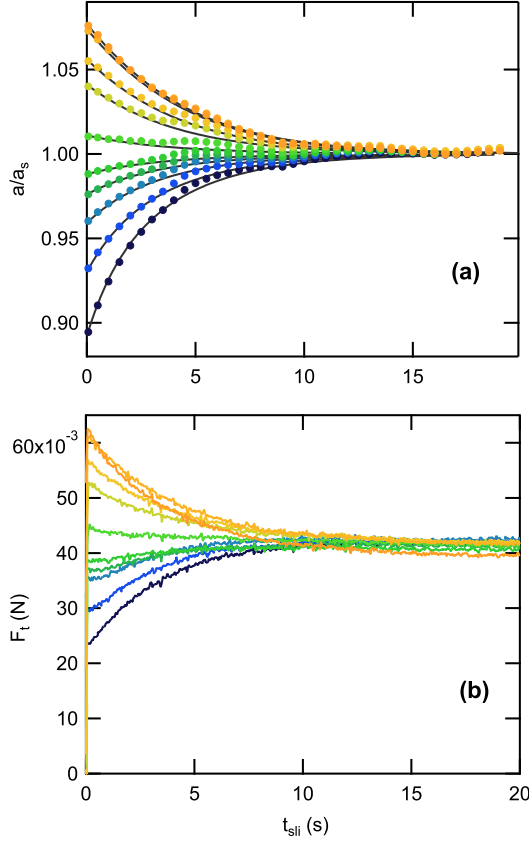


FIG. 4: Contact radius a normalized by steady-state contact radius a_s (a) and friction force F_t (b) as a function of sliding time t_{sli} during lateral motion at imposed velocity $v = 45 \mu\text{m s}^{-1}$ and applied normal force $F = 200 \text{ mN}$. Sliding motion is initiated after various static contact time t_{sta} . From bottom to top: 0.8, 1.8, 3, 4, 4.7, 6.9, 12.1, 16.9, 29.9 and 51.9 s. $Pe \approx 6$. Solid lines in (a) correspond to fits according to Eqn (34) with a characteristic time $\tau_s = 7 \text{ s}$.

Experimental data correspond to normal forces ranging from 100 to 500 mN, sliding velocities ranging from 1 to $45 \mu\text{m s}^{-1}$ and static contact times ranging from 2 to 60 s. In Fig. 5, the regime $Pe < 1$ corresponds to $a/a_s < 1$, in that case $a_s \equiv a_0$, while for $Pe > 1$ a/a_s can be larger than unity. Although the experimentally achievable dynamics in F_t/F_s and a/a_s is restricted, the log-log plots in Fig. 5 tend to indicate that $F_t(a/a_s)$ follows a power law with a velocity- and load-independent exponent close to $9/2$.

In both the high and low Péclet regimes, a striking feature of the transient friction is therefore that the time-dependence of the friction force F_t is entirely dictated by the time-dependence of the contact radius a , independently on the value of the normal force and of the sliding velocity. Moreover, when $Pe < 1$, the kinetics of $a(t)$ is unaffected by the lateral displacement, thus suggesting that poroelastic flows induced by the normal loading and lateral displacement are fully decoupled. In

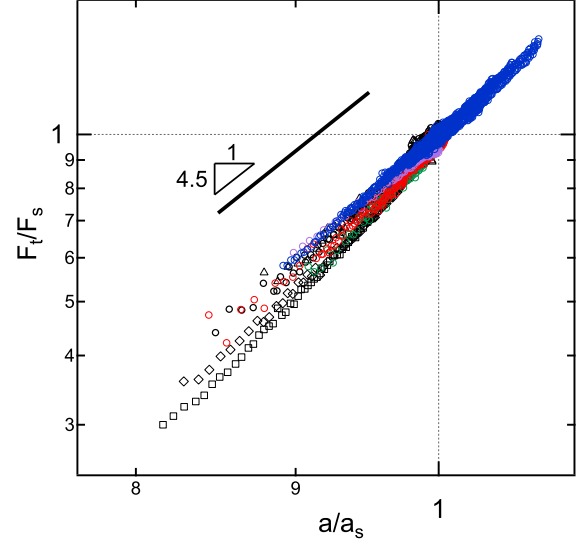


FIG. 5: Normalized friction force F_t/F_s versus normalized contact radius a/a_s , where F_s and a_s are the steady-state friction force and contact radius, respectively. Blue: $v = 45 \mu\text{m s}^{-1}$; purple: $v = 10 \mu\text{m s}^{-1}$; black: $v = 5 \mu\text{m s}^{-1}$; red: $v = 3 \mu\text{m s}^{-1}$; green: $v = 1 \mu\text{m s}^{-1}$. $\square$: $F = 500 \text{ mN}$, $\diamond$: $F = 300 \text{ mN}$, $\circ$: $F = 200 \text{ mN}$, $\triangle$: $F = 100 \text{ mN}$. Associated Pe numbers range from 0.15 to 6. Data correspond to static contact times ranging from 1 s to 60 s.

what follows, we rationalize these observations from the extension of a previously developed poroelastic contact model [1] to transient sliding situations. Within the limits of a thin film approximation, we first derive the expression of the pore pressure distribution during transient sliding. From this equation, the time-dependence of the contact radius can be accounted for. Under the assumption that frictional force arises solely from viscous dissipation within the pore network, an estimate of F_t is also provided.

Contact model

We consider a rigid sphere with radius R indenting a thin layer of hydrogel with initial thickness e_0 resting on a substrate as depicted in Fig. 1a. Both the sphere and the substrate are considered as rigid bodies. A normal force F is imposed to the sphere, as well as a steady velocity v in the direction x parallel to the hydrogel layer. The moving coordinate system attached to the center of the contact is denoted (x, y, z) ($x = 0$ at the apex of the sphere) and X is the position of a material point in the gel with respect to a fixed coordinate system. Along the lines of its steady-state formulation [1], our poroelastic model can account for the development of non circular contact shapes at high Pe . Accordingly, the contact between the

sphere and the gel layer is described by a contact line defined by:

$$r = \rho(\theta), \text{ with } \rho(\theta) = \rho(-\theta) \quad (2)$$

in cylindrical coordinates (r, θ, z) attached to the sphere, corresponding to the (x, y, z) coordinate system. We will next determine the stress field and the friction force in the transient regime where the sphere simultaneously indents the gel layer and slides past it.

The film thickness being much smaller than the contact size, we neglect the shear deformation within the layer, and the normal strain $\epsilon = (e_0 - e)/e_0$ in the film reduces to:

$$\epsilon(r, t) = \begin{cases} (a^2 - r^2)/(2Re_0) & |r| < \rho \\ 0 & |r| > \rho \end{cases} \quad (3)$$

where a is the contact radius at the intercept with the x -axis as shown in Fig.1b. In the frame of the gel with coordinate (X, Y) , the water flux J within the hydrogel layer obeys the volume conservation equation: $\text{div } J - \frac{\partial \epsilon}{\partial t}|_{X,Y} = 0$. The second term also writes $\frac{\partial \epsilon}{\partial t}|_{X,Y} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t}|_{x,y} - v \frac{\partial \epsilon}{\partial x}$ so that, in the frame of the sphere, the conservation equation writes:

$$\text{div } J = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \Big|_{x,y} - v \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \quad (4)$$

$$= \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \Big|_{r,\theta} - v \cos \theta \frac{\partial \epsilon}{\partial r} \quad (5)$$

the strain ϵ within the contact being independent of θ . The first term on the right hand side describes the indentation of the sphere in the gel, and the second term is the advective term. Following the poroelastic theory by Biot [12, 23], the normal stress σ is assumed to be the sum of two terms: the elastic stress in the polymer network and the pressure p of water in the pores:

$$\sigma(r, \theta, t) = \tilde{E}\epsilon(r, \theta, t) + p(r, \theta, t) \quad (6)$$

where $\tilde{E}$ is the uniaxial compression modulus of the drained polymer network

$$\tilde{E} = \frac{2G(1-\nu)}{1-2\nu} \quad (7)$$

where G is the shear modulus and ν is the Poisson's ratio of the drained network. The pore pressure field is governed by Darcy's law:

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} p \quad (8)$$

where $\kappa = D_p/\eta$ with D_p the permeability of the gel network and η the viscosity of the solvent. Combining eqns (3), (5), and (8), the equation ruling the pore pressure field in transient regime writes:

$$\Delta p = -\frac{\dot{a}a}{e_0 R \kappa} - \frac{vr \cos \theta}{e_0 R \kappa} \quad (9)$$

with $\dot{a}$ the time derivative of the contact size. With no advection, namely $v = 0$, we recently showed [1] that the contact radius a_0 at equilibrium ($\dot{a} = 0$) is determined by the normal force F , the hydrogel drained modulus $\tilde{E}$ and the geometrical parameters e_0 and R :

$$a_0 = \left(\frac{4Re_0 F}{\pi \tilde{E}} \right)^{1/4} \quad (10)$$

In addition, starting from an out of equilibrium contact size $a \neq a_0$, the contact relaxes to indentation equilibrium within the poroelastic time τ given by:

$$\tau = \frac{a_0^2}{4\kappa \tilde{E}} \quad (11)$$

From this, all variables can be recast in non dimensional form:

$$\bar{r} \equiv \frac{r}{a} \quad (12)$$

$$\bar{a} \equiv \frac{a}{a_0} \quad (13)$$

$$\bar{a} \equiv \frac{\dot{a}}{a_0} \tau \quad (14)$$

$$\bar{p} \equiv \frac{p}{2F/\pi a_0^2} \quad (15)$$

$$\bar{\sigma} \equiv \frac{\sigma}{2F/\pi a_0^2} \quad (16)$$

$$Pe^0 = \frac{\tau v}{a_0} \quad (17)$$

so that the pore pressure eqn (9) and the contact stress equation (6) become:

$$\frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{r}} \right) + \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial \bar{\theta}^2} + 8\bar{a}^3 Pe^0 \bar{r} \cos \theta = -8\bar{a} \bar{a}^3 \quad (18)$$

$$\bar{\sigma} = \bar{p} + (1 - \bar{r}^2) \bar{a}^2 \quad (19)$$

Eqn (18) is a second order differential equation in (r, θ) with a time-dependent constant on the right hand side. The problem is closed by two conditions : at the contact line, the flux vanishes over a typical distance set by the film thickness, which is small compared to the contact radius. From this, the pore pressure is taken to be zero at the contact edge. Second, the total normal force is equal to the integral of the normal stress over the contact area: $F = \int \int \sigma r dr d\theta$. These boundary conditions write:

$$\bar{p}(r = \rho, t) = 0 \quad (20)$$

$$\int \int_A \bar{\sigma} r dr d\theta = \frac{\pi}{2\bar{a}^2} \quad (21)$$

A solution of the homogeneous equation derived from Eqn (18) verifying the first boundary condition writes:

$$\bar{p}^o(\bar{r}, \theta, t) = \bar{a}^3 Pe^0 \left(\bar{r} \cos \theta (1 - \bar{r}^2) + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\alpha}_n \bar{r}^n \cos n\theta \right) \quad (22)$$

so that the general solution of the differential Eqn (18) is:

$$\bar{p}(\bar{r}, \theta, t) = \bar{a}^3 (Pe^0 \bar{r} \cos \theta + 2\bar{a}) (1 - \bar{r}^2) + \bar{a}^3 Pe^0 \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\alpha}_n \bar{r}^n \cos n\theta \quad (23)$$

The pressure field is simply the superimposition of the pore pressures due to (i) the flow advected by the sliding of the gel with respect to the indenting sphere, and (ii) the flow forced by the indentation of the sphere into the gel layer (or its lifting out of it).

When $v \neq 0$ and $\bar{a} = 0$, eqn (23) reduces to the expression for pore pressure distribution under steady-state sliding which was discussed in a previous publication [1]. When $Pe < 1$, we showed that advection is slow enough so that the degree of indentation of the sphere into the hydrogel film is not modified by advection. The steady-state contact is circular, with a contact radius equal to a_0 and the sum term in eqn (23) vanishes. When $Pe > 1$, the contact radius a_s in steady state is smaller than the equilibrium contact radius a_0 and the contact is no longer symmetric as a result of the lift force generated by the pressure imbalance across the contact. Note that, as depicted in Fig. 1b, a_s is the contact radius along the positive x-axis. In this regime, contact asymmetry is accounted for by the non vanishing $\bar{\alpha}_n$ coefficients in eqn (23).

In what follows, we derive the expression for the friction force under the assumption that frictional energy dissipation arises solely from the viscous dissipation associated with the pressure-driven water flow within the porous gel network. We thus neglect any dissipative mechanisms at the glass/gel interface arising, as an example, from adhesive forces. This assumption is supported by the previous observation that poroelastic indentation of the PDMA hydrogel film is perfectly described by our poroelastic model with no need to incorporate adhesive effects [11]. Moreover, we assume that during sliding, energy is dissipated by the pore pressure term associated to advection, $\bar{p}^o$ (Eq. 22), while the pore pressure term associated to indentation is balanced by the work done by the normal force. As for steady state sliding, the calculation is thus based on the determination of the energy dissipated by the poroelastic flow forced by advection, denoted W , per unit advance Δ of the sphere along the sliding direction x . Dissipation arises from successive squeezing and re-swelling of the gel network at the leading and trailing edges of the contact, respectively, so that the absolute value of the product $|p^o(x, y)x|$ is taken.

$$\frac{W}{\Delta} = \frac{1}{R} \int \int_A |p^o(x, y)x| dx dy \quad (24)$$

Eqn (24) can be rewritten as

$$\frac{W}{\Delta} = I \frac{2Fa_0}{\pi R} Pe^0 \bar{a}^6 \quad (25)$$

where

$$I = \int \int_A \left| \bar{r}^2 \cos \theta \left(\bar{r} \cos \theta (1 - \bar{r}^2) + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\alpha}_n \bar{r}^n \cos n\theta \right) \right| d\bar{r} d\theta \quad (26)$$

and $\bar{A}$ is the contact area normalized by $A_0 = \pi a_0^2$. The prefactor I is a non dimensional factor that depends on the exact shape of the contact but not on its size. For circular contacts, all $\bar{\alpha}_n$ are zero, $\bar{r}$ varies between 0 and 1, and the prefactor I reduces to $I = \pi/12$.

Following a fracture mechanics argument,[1] we assume that most of the poroelastic dissipation occurs close to the trailing and leading edges of the contact which can be viewed as advancing and receding cracks, respectively. The energy $\mathcal{G}_{poro}$ needed to drive these cracks is supposed to arise solely from poroelastic dissipation over the crack length

$$\mathcal{G}_{poro} \equiv \frac{1}{\pi a} \frac{W}{\Delta} \quad (27)$$

Using a scaling argument, the frictional stress σ_f is related to $\mathcal{G}_{poro}$ by

$$\sigma_f \approx \sqrt{\frac{E^*}{e_0} \mathcal{G}_{poro}} \quad (28)$$

Taking $E^* \approx \tilde{E}/3$ and recalling that $F = \pi \tilde{E} a_0^4 / 4Re_0$, we compute the friction force as $F_t = A\sigma_f$ where A is the area of the possibly non circular contact.

$$\frac{F_t}{F} \approx \frac{4}{\sqrt{6\pi}} \frac{A}{A_0} \bar{a}^2 \sqrt{I} \sqrt{Pe^0} \sqrt{\bar{a}} \quad (29)$$

where $A_0 = \pi a_0^2$ is the area of the circular contact area corresponding to $Pe < 1$ or indentation equilibrium with no sliding. Both A and I can be calculated from a knowledge of the actual contact shape.

Discussion

We now discuss the time changes in contact shape in the transient regime for $Pe < 1$ and $Pe > 1$. Then, we describe how the friction force during transient sliding is dictated by the contact size for both Péclet regimes.

Time evolution of contact radius

For $Pe < 1$, contacts remain circular both in the transient regime when the sphere indents the gel layer and in steady state. For circular contacts, the boundary condition Eq. 20 and Eq. 23 imply that $\bar{\alpha}_n = 0$ for all n values. Also, the condition on the total normal contact

stress (eqn (21)) gives the time-dependence of the contact radius in the transient regime when the sliding starts before indentation has come to a halt. The latter writes:

$$\bar{a}^4 (1 + 2\bar{a}\bar{a}) = 1 \quad (30)$$

Solving the differential equation for a yields, with initial condition $a(t=0) = 0$:

$$\bar{t} = -\bar{a}^2 + \text{Argth}(\bar{a}^2) \quad (31)$$

where $\bar{t} = t/\tau$ and $\text{Argth}(x) = 1/2 \ln((x+1)/(x-1))$. This expression corresponds to the indentation equation that was used to fit the experimental data with a zero velocity v in Fig. 3a, in order to compute the poroelastic time τ . The sliding movement at velocity v does not influence the indentation dynamics in the low Péclet regime. In Fig. 3a, contact radius data with different static contact time collapsed on a single master curve corresponding to the indentation curve $a(t)$ measured in static conditions. This observation justifies the expression of the pressure field as the superimposition of the pore pressures respectively due to advection and to indentation of the sphere into the gel. Both theory and experiments thus suggest that the time-dependence of the contact radius in low Péclet regime is only controlled by the normal loading regardless of the imposed lateral displacement.

For $Pe > 1$, the sum term in the expression of pore pressure (eqn (23)) is no longer vanishing as the contact shape is predicted to be non circular. As detailed in Supporting Information (SI), eqns (19,23) still can be solved numerically with the appropriate boundary conditions (Eqns. (20-21) in order to determine the unknown α_n coefficients and the associated contact shape during the transient regime. Consistently with the experimental observations, these numerical simulations indicate that contact asymmetry remains very limited for the Pe range under consideration.

We can take therefore advantage of the observation that, within the investigated Pe range, the contact shape is evolving with very limited asymmetry to derive an approximate solution for $a(t)$ and $F(t)$. For $Pe > 1$, the steady state contact size a_s is smaller than the static size a_0 so that, as a starting point, we consider that an effective load F_{eq} smaller than the imposed normal load F is applied to the contact as a result of the lift force F_{lift} generated by the pore pressure imbalance. In this framework, the effect of the advected flow at velocity v reduces to the lift force and is accounted for in the equivalent normal load. Here F_{eq} will be assumed to be constant over time and immediately reached as soon as sliding starts.

$$F_{eq} = F - F_{lift} \quad (32)$$

Under the assumption that the contact remains nearly circular, F_{eq} can be estimated from the steady state contact radius a_s using eqn (10) as

$$F_{eq} \approx \frac{\pi \tilde{E}}{4Re_0} a_s^4 \quad (33)$$

Further calculations detailed in the appendix show that when normalized by its steady-state value, the contact radius $\tilde{a} = a/a_s$ follows a differential equation similar to the indentation equation eqn (30) provided that the times are normalized by $\tau(a_s) = \tau a_s^2/a_0^2$, yielding $\tilde{t} = t/\tau(a_s)$. In the transient regimes, the sphere may either further indent the gel film, or be lifted out of it depending on the relative values of the contact radius at initial sliding time (a_{ini}) and at steady state (a_s). The initial value of the contact radius a_{ini} is either larger or smaller than the steady state value a_s depending on the static contact time.

The associated poroelastic time $\tau(a_s) = \tau a_s^2/a_0^2$ characterizes the poroelastic drainage towards the new equilibrium contact size a_s . Consistently with the numerical simulations by Qi *et al* [16], this characteristic time associated to the transient regime is thus shorter than that of normal indentation when $Pe > 1$, as $a_s < a_0$. The equation describing the time-dependence of the contact radius is:

$$\tilde{t} - \tilde{t}_{sta} = \tilde{a}_{ini}^2 - \tilde{a}^2 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\tilde{a}^2 + 1}{\tilde{a}_{ini}^2 + 1} \frac{\tilde{a}_{ini}^2 - 1}{\tilde{a}^2 - 1} \right) \quad (34)$$

Eqn (34) was used to fit the experimental data of contact radius presented in Fig. 4 with $\tau(a_s)$ as fitting parameter. Remarkably, a single value of characteristic time τ_{fit} could be used to fit all the data to eqn (34) whatever the initial value of contact radius (see Fig. 4a). The associated characteristic time $\tau_{fit} = 7$ s differs from our prediction giving $\tau(a_s) = \tau a_s^2/a_0^2 = 17$ s. This discrepancy is attributed to the simplifying assumption of constant F_{eq} and circular contact of the model (see SI). Nevertheless, our approximate model captures three attributes of transient sliding at high Péclet numbers in good agreement with experimental data. First, relaxation towards a steady-state is faster than in the low Péclet regime : $\tau(a_s) < \tau$. Then, two behaviors of undershoot ($a_{ini} < a_s$) or overshoot ($a_{ini} > a_s$) are predicted and a unique characteristic time describes both regimes. In addition, except from the value of $\tau(a_s)$, the time-dependence of the contact radius is remarkably described by the model.

Friction force

Friction force was considered to result solely from viscous dissipation within the porous network, neglecting interfacial contributions. For $Pe < 1$, the transient contact shape is circular at all times and the friction force can be easily derived from eqn (29) where the term I reduces to $\pi/12$:

$$\frac{F_t}{F} \approx \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{Pe^0 \tilde{a}^9} \quad (35)$$

This demonstrates that for circular contacts, the friction force is entirely determined by the transient contact ra-

dus $a = \bar{a}a_0$.

The scaling of the friction force with the contact radius was tested for various Péclet values in Fig. 5 where the friction force F_t is normalized by its steady state value F_s and reported as a function of $\tilde{a} = a/a_s$. In this framework, dividing eqn (29) by its steady state expression yields :

$$\frac{F_t}{F_s} \approx \frac{A}{A_s} \frac{a^2}{a_s^2} \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I_s}} \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{a_s}} \quad (36)$$

All the experimental data collapsed on a mastercurve with a slope close to 9/2 for Péclet values below and over 1. This observation was expected for $Pe < 1$ where $a_s = a_0$ and eqn (36) yields:

$$\frac{F_t}{F_s} \approx \left(\frac{a}{a_s} \right)^{9/2} \quad (37)$$

More surprisingly, the scaling of friction force in $\tilde{a}^{9/2}$ still holds when $Pe > 1$. The contact asymmetry at large Péclet, represented by the terms I and A , appear to have little influence on the friction force expression as a function of the contact radius whereas the same slight asymmetry of the contact had a strong impact on the time-dependence of the contact radius. These experimental observations along with theoretical predictions highlight a very singular feature of the transient sliding of a sphere on a hydrogel layer : in either a low or a large Péclet regime, the evolution of the normalized friction force $F_t(t)/F_s$ with time is entirely set by the evolution of the contact radius $a(t)/a_s$ for a given sliding velocity.

Conclusion

Contact experiments on thin hydrogel films in water evidenced the dominant contribution of poroelastic flow to the transient frictional response involved in the onset of sliding. Starting from the contact at rest, poroelastic dissipation within the hydrogel network was observed to result in a transient regime which extends well beyond the achievement of a full sliding condition at the interface. During this transient regime, the dynamics of the frictional force is strongly correlated to the progressive adjustment of the contact radius to its steady-state value as a result of pressure-induced water flow within the hydrogel pores with very limited contribution from interface dissipation. Depending on the relative values of the initial and steady-state contact sizes and thus on the static contact time before sliding, the transient friction force shows either undershoots or overshoots: the latter case only occurs at Péclet numbers larger than 1, where friction peaks can be observed as a result of poroelastic flow.

The development of a poroelastic contact model using a thin film approximation allowed to capture the main features of the transient regime, especially the occurrence of the so-called static friction peaks. Furthermore,

we show that the ratio of the transient to steady state friction force, $F_t(t)/F_s$, uniquely depends on the time-dependence of the normalized contact radius $a(t)/a_s$, through a power law with exponent 9/2, whatever the applied normal force or imposed velocity. This is a very unique and remarkably simple result. Although qualitatively similar transient regimes could be anticipated, as an example, within lubricated contact with viscoelastic substrates as a result of the time-dependent mechanical properties, their description would probably be much complicated by the wide distribution of the relaxation times. Here, a single characteristic poroelastic time can be ascribed to the transient.

Our poroelastic description of frictional transient regime could be straightforwardly extended to many situations relevant to practical applications where, as an example, fluctuations in the sliding velocity or contact load are involved. We also believe that our work sets the basis for studies of transient friction of hydrogels with a higher degree of complexity, where enhanced molecular interactions at the gel/slider interface would result in a coupling between poroelastic flow and interface dissipation.

Acknowledgments

One of us (J. Delavoipière) is indebted to Ekkachai Martwong for his kind support during the synthesis of the hydrogels systems. The authors also wish to thank C.-Y. Hui for stimulating discussions.

APPENDIX

A. Derivation of the approximate $a(t)$ relationship for $Pe > 1$

Depending on the magnitude of the lift force, the pore pressure field p_{eq} associated to F_{eq} can be either a suction term (negative pressure at the contact center) or an overpressure (positive pressure) associated with an decrease or an increase in contact radius, respectively. It writes

$$p_{eq}(r, \theta, t) = \frac{2a\dot{a}}{8e_0R\kappa} (a^2(t) - r^2) \quad (A.1)$$

From eqn (3) and eqn (6), the total equivalent stress writes:

$$\sigma_{eq}(r, t) = \tilde{E}\epsilon(r, t) + p_{eq}(r, t) \quad (A.2)$$

$$\sigma_{eq}(r, t) = \left(\frac{2a\dot{a}}{8e_0R\kappa} + \frac{\tilde{E}}{2Re_0} \right) (a^2(t) - r^2) \quad (A.3)$$

$$\sigma_{eq}(r, t) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} \left(\frac{a\dot{a}}{2\kappa\tilde{E}} + 1 \right) (a^2(t) - r^2) \quad (A.4)$$

The equivalent normal load writes:

$$F_{eq} = \int \int \sigma_{eq} r dr d\theta \quad (\text{A.5})$$

$$F_{eq} = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} 2\pi \frac{a^4}{8} \left(\frac{a\dot{a}}{\kappa\tilde{E}} + 1 \right) \quad (\text{A.6})$$

Using eqn (33), we find that the contact radius should satisfy the following relationship during transient:

$$1 = \frac{a^4}{a_s^4} \left(2 \frac{a}{a_s} \frac{\dot{a}}{a_s} \tau(a_s) + 1 \right) \quad (\text{A.7})$$

where the poroelastic time $\tau(a_s) = \frac{a_s^2}{4\kappa\tilde{E}}$ characterizes the poroelastic drainage towards the new equilibrium contact size a_s .

This differential equation is supplemented with the following initial conditions:

$$a(t = t_{sta}) = a_{ini} \quad (\text{A.8})$$

$$a(t \rightarrow \infty) = a_s \quad (\text{A.9})$$

The problem can be recast in non dimensional form using the reduced contact size $\tilde{a} = \frac{a}{a_s}$ and reduced time $\tilde{t} = \frac{t}{\tau_s}$. It is formally identical to the indentation case, except initial contact size may be larger than steady state contact size.

$$\tilde{a}^4 (2\tilde{a}\dot{\tilde{a}} + 1) = 1 \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{a}(t = t_{sta}) = \tilde{a}_{ini} \quad (\text{A.11})$$

$$\tilde{a}(t \rightarrow \infty) = 1 \quad (\text{A.12})$$

Solving the differential equation for $\tilde{a}$ yields:

$$\tilde{t} - \tilde{t}_{sta} = \tilde{a}_{ini}^2 - \tilde{a}^2 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\tilde{a}^2 + 1}{\tilde{a}_{ini}^2 + 1} \frac{\tilde{a}_{ini}^2 - 1}{\tilde{a}^2 - 1} \right) \quad (\text{A.13})$$

-
- [1] S. Yarimitsu, K. Nakashima, Y. Sawae and T. Murakami, *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 2010, **55**, 489–498
 - [2] G. A. Ateshian, *Journal of Biomechanics*, 2009, **42**, 1163–76
 - [3] N. Sakai, Y. Hagihara, T. Furusawa, N. Hosoda, Y. Sawae and T. Murakami, *Tribology International*, 2012, **46**, 225–236
 - [4] T. Murakami, N. Sakai, T. Yamaguchi, S. Yarimitsu, K. Nakashima, Y. Sawae and A. Suzuki, *Tribology International*, 2015, **89**, 19–26
 - [5] G. Kagata, J. P. Gong and Y. Osada, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 10221–10225
 - [6] G. K. Dolan, G. E. Yakubov, M. R. Bonilla, P. Lopez-Sanchez and J. R. Stokes, *Soft Matter*, 2017, **13**, 3592–3601
 - [7] E. K. Reale and A. C. Dunn, *Soft Matter*, 2017, **13**, 428–435
 - [8] T. Shoaib and R. M. Espinosa-Marzal, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**, 42722–42733
 - [9] G. Han and M. Eriten, *Royal Society Open Science*, 2018, **5**, 172051
 - [10] A. Schallamach, *Wear*, 1963, **6**, 375–382
 - [11] J. Delavoipière, Y. Tran, E. Verneuil and A. Chateauminois, *Soft Matter*, 2016, **12**, 8049–8058
 - [12] C.-Y. Hui and V. Muralidharan, *Journal of Chemical Physics*, 2005, **123**, 154905
 - [13] M. Barquins, D. Maugis and R. Courtel, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Série B*, 1975, **280**, 49–52
 - [14] A. R. Savkoor, in *Fundamental of friction: macroscopic and microscopic processes.*, ed. I. L. Singer and H. M. Pollock, Kluwer Academic Publishing, Netherlands, 1992, ch. Models of friction based on contact and fracture mechanics., pp. 111–133
 - [15] A. Chateauminois, C. Frétnigny and L. Olanier, *Physical Review E*, 2010, **81**, 026106–026117
 - [16] Y. Qi, K. Calahan, M. Rentschler and R. Long, *Mechanics of Materials*, 2020, **142**, 103303
 - [17] J. Delavoipière, Y. Tran, E. Verneuil, B. Hertefeu, C.-Y. Hui and A. Chateauminois, *Langmuir*, 2018, **34**, 9617–9626
 - [18] B. Chollet, L. D'èramo, E. Martwong, M. Li, J. Macron, T. Q. Mai, P. Tabeling and Y. Tran, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 24870–24879
 - [19] B. Chollet, M. Li, E. Martwong, B. Bresson, Frétnigny, P. Tabeling and Y. Tran, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2016, **8**, 11729–11738
 - [20] M. Li, B. Bresson, C. Frétnigny, F. Cousin and Y. Tran, *Langmuir*, 2015, **31**, 11516–11524
 - [21] O. Theodoly, Z. H. Huang and M. P. Valignat, *Langmuir*, 2009, **26**, 1940–1948
 - [22] R. D. Mindlin, *ASME Transactions, Journal of Applied Mechanics, Series E*, 1953, **16**, 327–344
 - [23] M. A. Biot, *Journal of Applied Physics*, 1955, **26**, 182–185

1.5 Conclusions

Nous avons montré dans ce chapitre l'importance des écoulements poroélastiques lorsqu'une sphère rigide est enfoncée dans un film mince d'hydrogel sous une force normale imposée.

Dans le cas statique, pour une expérience d'indentation, le modèle de contact poroélastique de J. Delavoipière permet d'associer le temps de relaxation poroélastique aux propriétés élastiques et de perméation du gel. Nous proposons ensuite un modèle thermodynamique qui décrit la dépendance de la taille du contact gel/sphère à l'équilibre avec la force normale appliquée en lien avec le module élastique du réseau polymère. Ainsi, l'expérience d'indentation permet de caractériser les propriétés physiques de nos films de gel : cette caractérisation sera utilisée dans la suite.

Dans le cas où un déplacement rectiligne est imposé à la sphère par rapport au gel, les flux poroélastiques dus aux drainages et regonflements successifs du réseau à l'avant et à l'arrière du contact sont source de dissipation visqueuse. Ces phénomènes de transport permettent d'expliquer d'une part la taille du contact via un effet de portance, et ce de façon très robuste, et d'autre part le frottement par des lois d'échelles, dans le cadre d'un modèle de contact poroélastique glissé où les interactions à l'interface entre le gel et la lentille sont négligées.

Nous avons effectué des expériences de frottement en régime transitoire sur des films minces de PDMA à différentes vitesses, forces normales et temps de contact statique. Nous montrons que l'évolution de la force de frottement pendant le régime transitoire est complètement déterminée par la relaxation poroélastique de la taille du contact quelles que soient la vitesse et la force normale imposée.

En particulier, nous montrons que la dissipation poroélastique est liée au renouvellement du gel sous le contact, lorsque le contact est mobile par rapport au gel. Cette observation motivera le choix de faire tourner la lentille sur la surface du gel pour limiter le transport poroélastique pendant le glissement, comme détaillé dans le chapitre 3.

Revenons maintenant sur l'hypothèse qui sous-tend les travaux antérieurs du laboratoire sur le frottement de films de gel, à savoir que l'origine du frottement ne met pas en jeu les interactions à l'interface. Pour cela, observons le résultat d'expériences préliminaires réalisées par J. Delavoipière avec une surface en verre greffée par des silanes fluorés. Les mesures de coefficient de frottement et de rayons de contact normalisé sont montrées Fig. 1.14a et Fig. 1.14b en comparaison avec une surface de verre non traité. On observe des différences dans la réponse au frottement du gel lorsque la chimie de surface de la sphère est modifiée : les interactions entre l'indenteur et le film d'hydrogel ont donc également un rôle dans les propriétés frictionnelles. Ceci motive le développement d'une stratégie de contrôle des propriétés physico-chimiques de l'interface gel/sphère ainsi que la conception d'un dispositif expérimental permettant de limiter le transport poroélastique pour étudier plus en détail l'effet des interactions interfaciales sur le frottement de nos hydrogels.

Par ailleurs, cette observation engage à reconsidérer la description purement poroélastique de

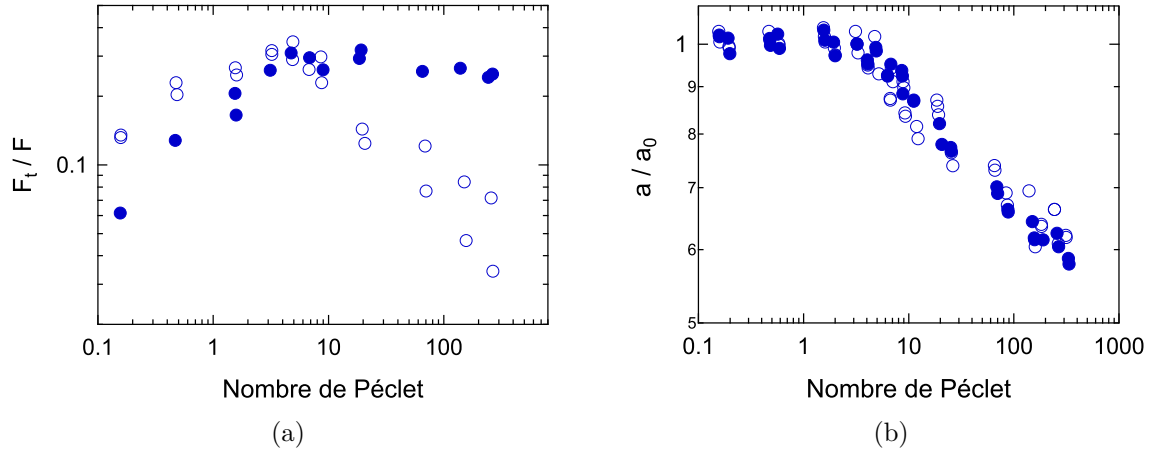


FIG. 1.14 Evolution du coefficient de frottement F_t/F_n (a) et du rayon de contact normalisé a/a_0 (b) en fonction du nombre de Péclet avec une lentille de verre nu en marqueurs creux et une lentille fonctionnalisée par un silane fluoré en marqueurs pleins.

la dissipation mesurée par le frottement, tout en confirmant que la description poroélastique permet, en revanche, de modéliser la taille du contact de façon robuste.

Chapitre 2

Stratégie de contrôle de la physico-chimie du système

Les interactions moléculaires couplent la réponse élastique du gel au déplacement relatif des deux solides frottants via des liaisons "adhésives" de part et d'autre de l'interface qui les sépare. Ainsi, pour mener à bien notre étude de façon quantitative, nous avons utilisé d'une part des réseaux d'hydrogel homogènes et bien caractérisés et d'autre part des surfaces glissantes de physico-chimie variée.

En comparant les résultats de frottement pour un même gel contre des surfaces de physico-chimie différente et à vitesse variée, nous cherchons à décrire les couplages entre le réseau des chaînes du gel et le glissement.

Nous décrivons d'abord la synthèse des films minces de polydiméthylacrylamide simultanément réticulés et greffés sur un substrat de verre. Ces films sont homogènes et d'épaisseur micrométrique contrôlée. Pour modifier l'affinité entre le gel et la surface glissante, nous choisissons de modifier chimiquement la surface de la lentille avec différents silanes tandis que le gel reste inchangé.

L'épaisseur et la structure de la surface des films minces de gel sont caractérisées par ellipsométrie. Nous réalisons des tests d'indentation pour mesurer le module et la perméabilité du réseau. Enfin, nous évaluons de possibles effets d'adhésion entre les différentes surfaces de lentille et les films de gels.

2.1 Films minces de polydiméthylacrylamide

La stratégie de synthèse présentée ici a été développée dans le but d'obtenir des films d'hydrogel d'épaisseur homogène micrométrique, greffés sur un substrat de verre, et avec un taux de réticulation uniforme sur tout le volume du gel.

2.1.1 Principe de la préparation des films : stratégie CLAG

Nous préparons les films minces d'hydrogel en utilisant la stratégie CLAG (CrossLinking And Grafting) développée au laboratoire [45]. Cette méthode repose sur le greffage sur un substrat et la réticulation simultanée de chaînes de polymères préformées. Le principe est schématisé Fig. 2.1. Une solution contenant des chaînes de polymère préalablement fonctionnalisées avec des fonctions "ène" et un réticulant dithiol est étalée sur le substrat couvert de fonctions thiols par "spincoating". La réaction de réticulation et de greffage est une réaction click thiol-ène thermiquement activée.

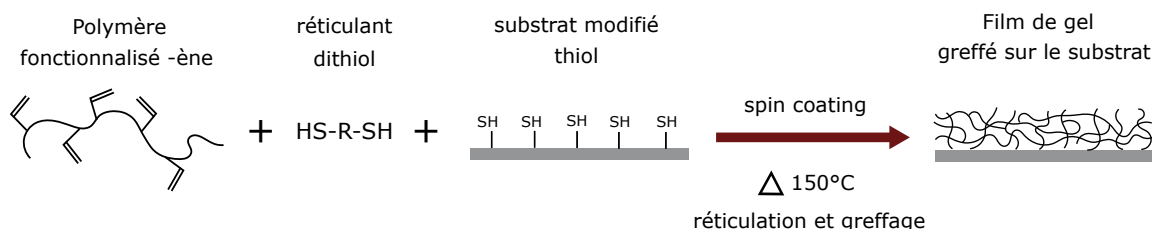


FIG. 2.1 Synthèse de films de gel réticulés et greffés sur un substrat par la méthode CLAG.

Pour synthétiser des films micrométriques, cette approche est préférable à une méthode plus classique de polymérisation radicalaire à partir de monomères où la polymérisation et la réticulation sont réalisées simultanément. En effet, cette dernière méthode est très sensible à la présence d'oxygène qui inhibe la réaction de polymérisation radicalaire ce qui induit d'importants gradients de concentration et de réticulation dans l'épaisseur du film : pour un film mince avec un grand rapport surface sur volume, cet effet serait dramatique. D'autre part, la méthode CLAG ne nécessite pas d'initiateur mais une simple activation thermique : elle permet de travailler dans des conditions relativement douces.

2.1.2 Synthèse des chaînes de polymères fonctionnalisées -ène

Nous choisissons dans cette étude de travailler sur des films de polydiméthylacrylamide (PDMA) dont la synthèse a été développée précédemment au laboratoire [40], et qui présentent une bonne résistance mécanique pour les études en frottement. A température ambiante, ces films sont à l'état caoutchoutique pour des fractions volumiques en eau ϕ supérieures à $\phi_g = 0.16\%$ et à l'état vitreux pour des fractions en eau plus faibles [40]. Les conditions expérimentales des études en frottement seront toujours choisies pour maintenir la fraction en eau supérieure à ϕ_g .

2.1. FILMS MINCES DE POLYDIMÉTHYLACRYLAMIDE

La synthèse du PDMA fonctionnalisé -ène a été réalisée avec l'aide d'Ekkachai Martwong. La synthèse s'effectue dans l'eau à 60°C. Le principe est décrit dans la Figure 2.2. La première étape est une polymérisation radicalaire conventionnelle qui permet de copolymériser le diméthylacrylamide (DMA) avec de l'acide acrylique (AA) avec un ratio 95/5 de PDMA/AA. La polymérisation est amorcée par le couple rédox persulfate d'ammonium/métabisulfite de sodium dont la concentration permet d'ajuster la longueur des chaînes. Le copolymère obtenu est purifié par dialyse pendant 5 jours dans l'eau pure et récupéré par lyophilisation. La fonctionnalisation du copolymère poly(AA-co-DMA) par des groupements alcènes est ensuite mise en oeuvre par amidification des motifs acide acrylique avec de l'allylamine. Cette étape est activée par le couple 1-(3-diméthyl-aminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochlorure (EDC) /N-hydroxysuflo-succinimide (NHS). L'allylamine est introduite en excès. Après la fonctionnalisation, le polymère est purifié par dialyse 3 jours dans l'eau salée et 3 jours dans l'eau pure puis récupéré par lyophilisation.

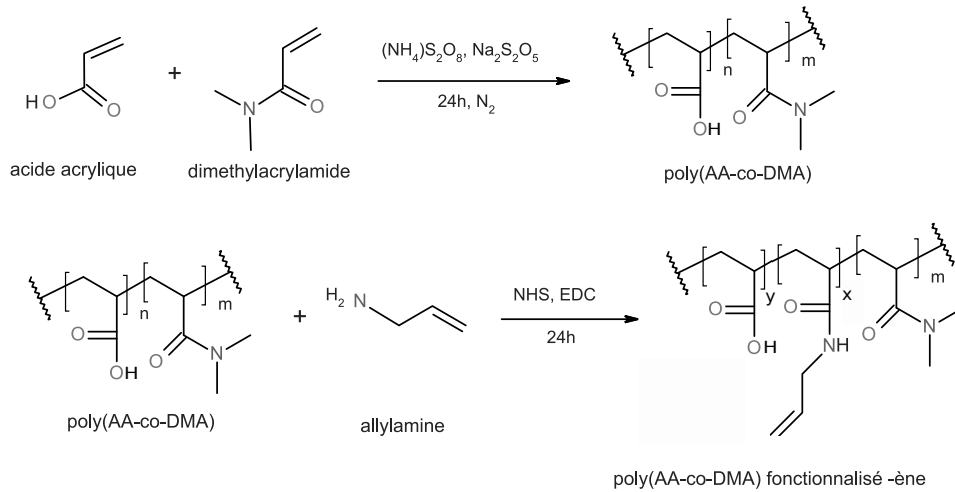


FIG. 2.2 Synthèse du copolymère poly(AA-co-DMA) puis fonctionnalisation par amidification.

Pour déterminer le taux de fonctionnalisation par des groupements alcènes des polymères synthétisés on détermine le ratio molaire de fonction « -ène » par spectroscopie RMN ¹H en solvant oxyde de deutérium (D₂O). Le spectre RMN ¹H d'un PDMA fonctionnalisé -ène est présenté Fig. 2.3. On calcule le taux de fonctionnalisation r à partir des fractions molaires dans le polymère x en acide acrylique modifié ène, y en acide acrylique non modifié et z en DMA calculées à partir de l'intégration des pics :

$$r = \frac{x}{x + y + z} = \frac{\mathcal{A}_d/2}{(\mathcal{A}_b + \mathcal{A}_c)/3} \quad (2.1)$$

avec $\mathcal{A}_i$ l'intégration du pic correspondant au groupe de protons labellisé i sur la Fig. 2.3. On calcule ici $r = 1.1\%$. Les films les plus réticulés utilisés pour les expériences de frottement ont des taux de fonctionnalisation de 2.7%.

C'est ce taux de fonctionnalisation qui fixe le nombre de monomères entre deux points de

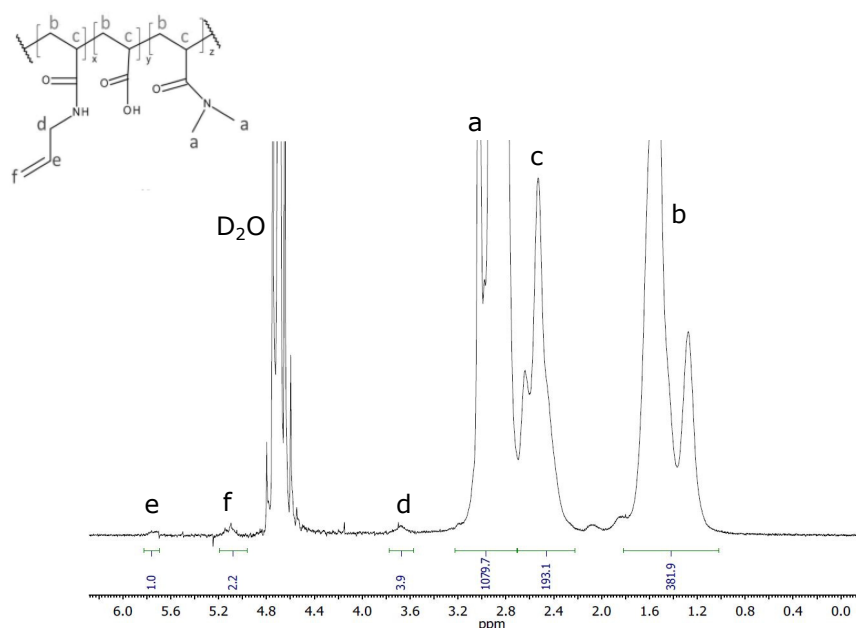


FIG. 2.3 Spectre RMN ^1H d'un PDMA fonctionnalisé -ène dans le D_2O .

réticulation et donc le taux de gonflement mais aussi la longueur typique des chaînes en surface. Un film fonctionnalisé à 2.7% a en moyenne 37 monomères entre deux points de réticulation. Le taux de réticulation élevé des films utilisés dans ce travail de thèse permet d'augmenter leur résistance à l'endommagement par frottement.

2.1.3 Préparation du substrat modifié thiol

Les films de PDMA sont toujours préparés par paire à partir de la même solution de polymère et dans les mêmes conditions de chauffage : un film greffé sur une lame de verre qui sera utilisé lors des expériences de frottement et un film greffé sur wafer de silicium utilisé pour la caractérisation par ellipsométrie, laquelle nécessite un substrat suffisamment réfléchissant. Ces deux substrats présentent le même type de chimie de surface et sont traités par le même procédé schématisé Fig. 2.4.

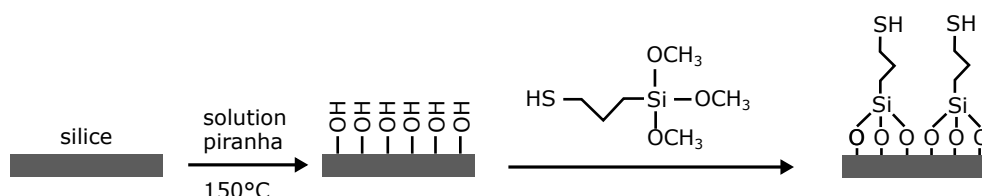


FIG. 2.4 Procédé de fonctionnalisation du substrat par une monocouche de thiols

Une surface de verre ou de silicium oxydé non traitée est polluée par des contaminants variés. La première étape consiste donc en un lavage de la surface, inspiré de la méthode de Brzoska et al. [46], afin d'exposer les groupes hydroxyles qui interviennent dans la réaction de silanisation. Les lames de verre sont d'abord immergées pendant 30 minutes dans une

2.1. FILMS MINCES DE POLYDIMÉTHYLACRYLAMIDE

solution "piranha" : un mélange 70/30 en volume d'acide sulfurique concentré (>95%) et d'eau oxygénée chauffé à 150°C. Les lames sont ensuite rincées dans trois bains successifs d'eau déionisée sous ultrasons pour éliminer tout résidu d'acide. A la fin des rinçages, l'angle de contact entre l'eau et le verre doit être quasi nul sur toute la surface de la lame indiquant une surface hydrophile riche en groupements -OH/-O⁻. Les lames sont séchées sous flux de diazote puis exposées à l'UV-ozone pendant 15 min. Cette dernière étape d'activation hors solvant assure l'absence de contaminants. Les lames sont immédiatement transférées dans un bain de 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (un silane avec un groupe terminal -SH thiol) à 3 % volumique dans le toluène anhydre, dans un réacteur sous atmosphère de diazote. Ces conditions anhydres favorisent la réaction des silanes avec le substrat plutôt que leur polymérisation en volume. Après 3 heures d'immersion dans la solution de silane, les lames sont lavées dans le toluène sous ultrasons puis séchées sous flux de diazote. La présence d'une monocouche de thiols d'épaisseur de l'ordre de 1 nm est caractérisée par ellipsométrie.

2.1.4 Dépôt des films

Le film de PDMA est déposé sur le substrat par spincoating. Cette technique permet d'obtenir une couche micrométrique homogène de polymère sur le substrat tout en étant économe en polymère. L'épaisseur du film peut être contrôlée avec la concentration en polymère de la solution et les paramètres de rotation (vitesse et accélération).

Les chaînes de PDMA préformées sont mises en solution dans le diméthylformamide sous agitation pendant au moins douze heures. Ce solvant est choisi pour obtenir un mouillage total du substrat lors du spincoating avec un étalement homogène, tout en solubilisant à la fois les chaînes préformées et le réticulant. Le réticulant 1,4-dithioerythritol est ajouté à la solution sous agitation environ 20 minutes avant le spincoating pour qu'il soit entièrement dissout. Le réticulant est introduit en excès molaire d'un facteur 30 par rapport aux fonctions -ène réactives pour assurer leur conversion totale. Après spincoating, les films sont immédiatement placés en étuve sous vide à 150°C pendant 24h pour leur réticulation à l'état sec. Ils sont ensuite rincés dans le diméthylformamide sous ultrasons pour éliminer les chaînes de PDMA non réticulées et l'excès de réticulant, puis dans l'eau déionisée et séchés sous N₂(g). L'immersion dans l'eau permet de valider le bon greffage du film sur le substrat : le gonflement ne doit pas entraîner de décollement du film.

2.2 Modification de la surface des lentilles de silice

Pour moduler les interactions entre le gel de PDMA et la lentille de silice glissante, nous choisissons de modifier la surface de la lentille de silice (*Newport, UV fused silica, SPX114*) en la fonctionnalisant avec différents silanes. La procédure de préparation de la surface est identique à celle décrite au paragraphe 2.1.3 pour la modification de lames de verre avec des groupements thiols : activation par une solution piranha à 150°C puis à l'UV/ozone. Trois fonctionnalisations sont ensuite réalisées comme schématisé Fig. 2.5 avec de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), du propyltriéthoxysilane (PTES) ou de l'octadécyltrichlorosilane (OTS).

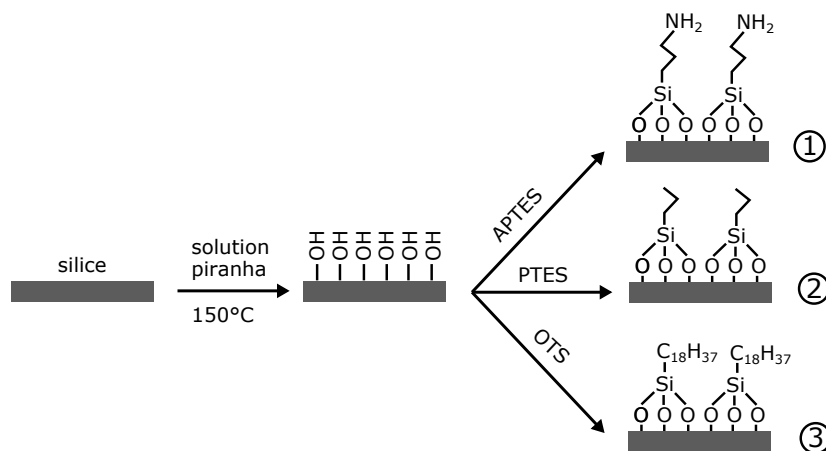


FIG. 2.5 Procédé de fonctionnalisation des lentilles de silice par une monocouche de silanes. 1 : fonctions aminopropyl. 2 : fonctions propyl. 3 : fonctions octadecyl.

Pour les silanes APTES et PTES, le protocole de silanisation est le même que celui décrit en section 2.1.3 : les lentilles sont immergées pendant 3 heures dans une solution de silane dans le toluène anhydre sous atmosphère de diazote. Les concentrations en silane sont respectivement 5%vol. et 3%vol pour l'APTES et le PTES. Dans le cas de l'OTS, la lentille est immergée pendant seulement 15 min dans une solution d'OTS à 0.25 %vol. dans le toluène anhydre. Les conditions sont choisies pour favoriser la formation d'une monocouche dense de silanes sur la surface de la lentille plutôt que la polycondensation des silanes sur eux-mêmes. Plus le silane est réactif, plus il est introduit en faible concentration. Dans tous les cas, les lentilles sont ensuite rincées dans le toluène sous ultrasons puis séchées sous flux de diazote. Dans la suite, ces trois fonctionnalisations de surface seront désignées par "amino" pour APTES, "propyl" pour PTES et "octadecyl" pour OTS.

Ce protocole est effectué par paire avec une lentille de silice et un wafer de silicium oxydé pour la caractérisation.

Les épaisseurs moyennes des couches de silane greffé sur wafers de silicium sont mesurées par ellipsométrie. L'épaisseur de la couche d'oxyde native est de 1.8 nm. Nous obtenons une couche de silane greffée de 0.4 nm pour la surface propyl et 2.3 nm pour la surface octadecyl

2.2. MODIFICATION DE LA SURFACE DES LENTILLES DE SILICE

ce qui correspond aux épaisseurs de monocouches mesurées dans la littérature [47]. Nous obtenons 1.6 nm pour la surface amino, ce qui est supérieur à l'épaisseur attendue de 0.7 nm pour une monocouche mais reste fin en comparaison de multicouches d'épaisseurs de l'ordre de 10 nm obtenues dans la littérature lorsque les surfaces sont immergées pendant 24h dans la solution de silane [48]. Il est également possible de réaliser des cartographies d'épaisseurs par ellipsométrie sur des surfaces de l'ordre du mm^2 pour caractériser l'homogénéité de la surface, ces cartographies sont montrées Fig. 2.6. Les couches de silanes propyl et octadecyl sont

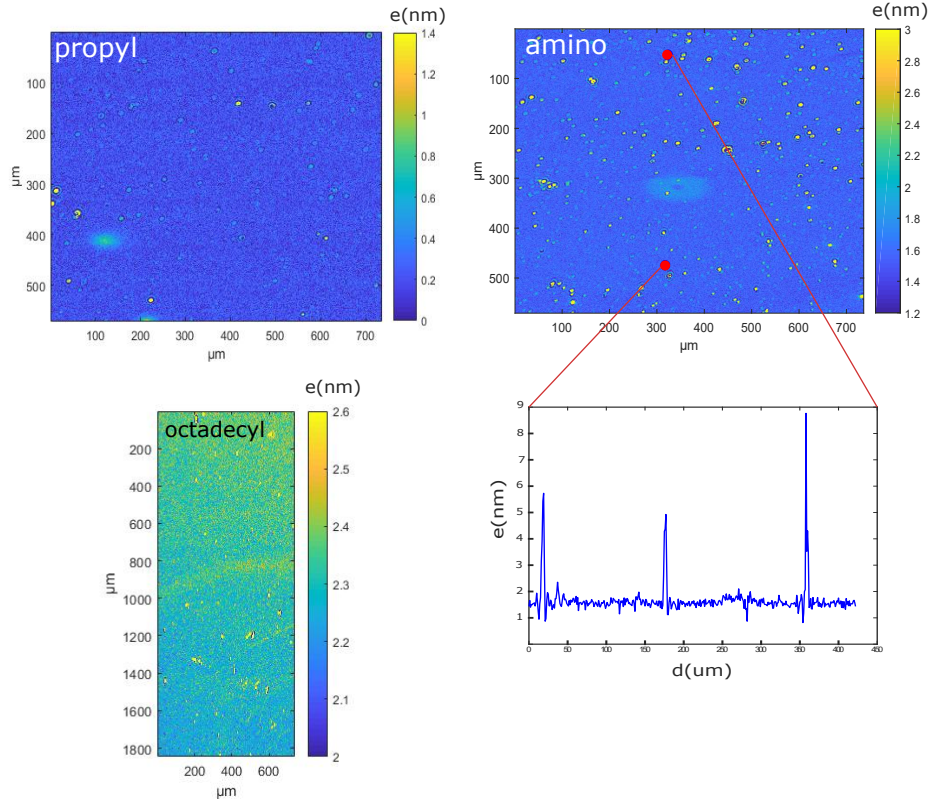


FIG. 2.6 Cartographies d'épaisseurs e mesurées à l'ellipsomètre pour des wafers de silicium silanisés propyl, amino et octadecyl. La résolution spatiale de l'appareil est de l'ordre du μm . Un profil d'épaisseur est tracé entre deux points pour la surface silanisée amino.

homogènes, elles présentent peu de variations d'épaisseur et ces variations restent de l'ordre de la fraction de nm. La couche de silane amino présente des inhomogénéités localisées, de nature inconnue et d'épaisseur de l'ordre de 5 nm. Peut être s'agit-il d'agrégats d'APTES polymérisé. La surface reste cependant majoritairement couverte d'une couche de faible épaisseur (1.6 nm). Notons que l'épaisseur mesurée en ellipsométrie est une épaisseur effective qui tient compte de la densité de surface des molécules ainsi que de leur épaisseur sur la surface. Le silane octadecyl est donc greffé à la fois densément et avec des chaînes carbonées plus longues que le silane propyl. Le silane amino est plus dense que le silane propyl pour la même taille de molécule environ.

Nous réalisons également des mesures d'angles de contact pour des gouttes de quelques μL d'eau sur chacune des surfaces, dans l'air ambiant. Les angles de contact mesurés sont montrés Fig. 2.7. On classe donc par ordre d'hydrophobie croissante : silice non traitée nettoyée (l'angle de contact est quasi nul), silice silanisée propyl, silice silanisée amino et silice silanisée octadecyl.

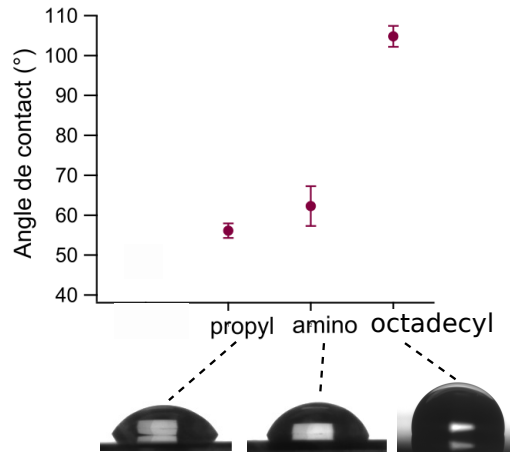


FIG. 2.7 Angles de contact mesurés pour une goutte d'eau déposée sur des wafers silanisé propyl, silanisé amino et silanisé octadecyl. Images des gouttes d'eau déposées vues de côté.

2.3 Caractérisation de l'interface

Nous détaillons ici les différentes méthodes mises en place pour caractériser la surface du film de gel, ses propriétés poroélastiques et l'adhésion entre le gel et les lentilles de silice traitées.

2.3.1 Mesures de l'épaisseur de gel par ellipsométrie

L'épaisseur des films minces de PDMA est mesurée par ellipsométrie spectroscopique (*Horioka, uvisuel*), une technique optique qui a l'avantage d'être non destructive et sans contact. Un faisceau lumineux polarisé est envoyé sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 60° . Le faisceau réfléchi est analysé par l'ellipsomètre qui mesure le ratio ρ des coefficients de réflexion des polarisations p et s , que l'on peut écrire $\rho = R_p/R_s = \tan(\Psi) \times e^{i\Delta}$, avec Δ et Ψ les angles ellipsométriques. En pratique, notre ellipsomètre renvoie les grandeurs $I_c = \sin(2\Psi) \sin(\Delta)$ et $I_s = \sin(2\Psi) \cos(\Delta)$ en fonction de la longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm. Une cellule étanche permet de réaliser des mesures dans l'eau.

Un film de PDMA greffé sur un wafer de silicium au contact de l'air ou immergé dans l'eau peut être schématisé comme Fig. 2.8. Il est alors possible de calculer les valeurs théoriques des intensités I_c et I_s dans notre gamme de longueurs d'ondes à partir des épaisseurs et des indices optiques de chacune des couches. En comparant ces prédictions aux mesures expérimentales

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE

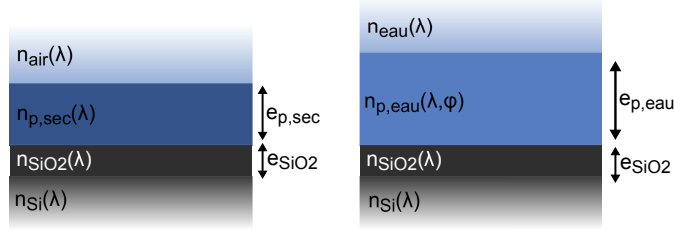


FIG. 2.8 Couches de matériaux considérées lors des calculs d'ellipsométrie pour les films de PDMA secs (gauche) et gonflés dans l'eau (droite).

obtenues en faisant varier la longueur d'onde du faisceau incident entre 400 nm et 800 nm, nous pouvons déterminer l'indice optique du PDMA sec ainsi que l'épaisseur des films secs et gonflés d'eau.

a) Films secs

Nous écrivons la loi de dispersion pour l'indice du PDMA $n_{p,sec}$ comme celle d'un milieu transparent suivant une loi de Cauchy :

$$n_{p,sec}(\lambda) = A + \frac{10^4 \cdot B}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot C}{\lambda^4} \quad (2.2)$$

avec λ la longueur d'onde en nm et A , B et C des paramètres dépendant du matériau. Les valeurs de A , B et C sont adaptées à partir de celles du PMMA [49] pour obtenir le meilleur accord possible avec les données expérimentales sur l'ensemble des échantillons à l'état sec. On obtient $A = 1.495$, $B = 0.551$ et $C = -0.164$ et la loi de dispersion est tracée Fig. 2.9. Connaissant $n_{p,sec}(\lambda)$, l'épaisseur à l'état sec d'un film individuel de PDMA est l'épaisseur

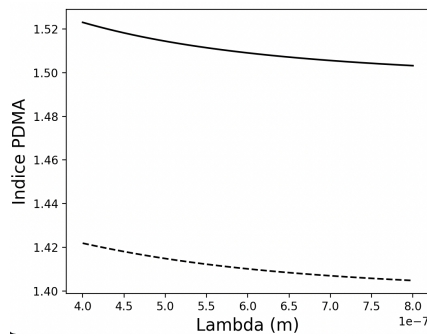


FIG. 2.9 Indice optique du PDMA sec (trait plein) et gonflé d'eau avec une fraction en eau de 0.56 (trait pointillé) en fonction de la longueur d'onde.

pour laquelle l'écart entre le modèle et les données expérimentales est minimisé avec un calcul de χ^2 . Des données expérimentales et leur ajustement avec les valeurs théoriques sont montrées Fig. 2.10 pour deux films d'épaisseurs dans l'air $e_{p,sec} = 1220$ nm (film n°1) et $e_{p,sec} = 776$ nm (film n°2).

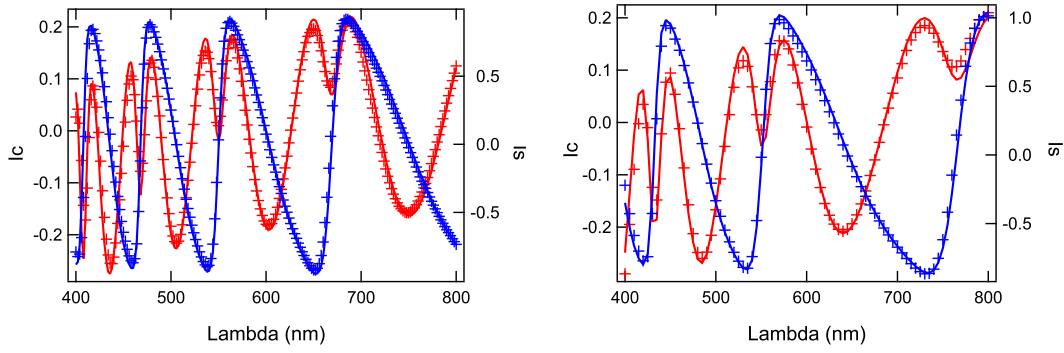


FIG. 2.10 Intensités I_c (rouge) et I_s (bleu) expérimentales –croix– et prédites par le modèle après ajustement de l'épaisseur –trait plein– dans l'air. A gauche : film n°1 de 1220 nm d'épaisseur. A droite : film n°2 de 776 nm d'épaisseur.

b) Films gonflés dans l'eau

On considère d'abord un film de PDMA gonflé dans l'eau avec une fraction en eau ϕ homogène sur toute son épaisseur. Par conservation et en supposant une relation linéaire entre l'indice et la concentration en polymère et en eau, l'indice du PDMA gonflé d'eau $n_{p,eau}(\lambda, \phi)$ s'écrit :

$$n_{p,eau}(\lambda, \phi) = n_{eau}(\lambda) \times \phi + n_{p,sec}(\lambda) \times (1 - \phi) \quad (2.3)$$

avec $\phi = \frac{e_{p,eau} - e_{p,sec}}{e_{p,eau}}$ la fraction volumique en eau dans le film. L'épaisseur de film de PDMA gonflé $e_{p,eau}$ et sa fraction en eau ϕ sont donc obtenues en accordant le modèle théorique aux données expérimentales avec $e_{p,eau}$ comme paramètre ajustable. On obtient $e_{p,eau} = 2790$ nm pour le film n°1 avec une fraction en eau moyenne $\phi = 0.56$ et un gonflement moyen $\lambda_0 = 2.3$ et pour le film n°2 l'épaisseur $e_{p,eau} = 2780$ nm avec $\phi = 0.72$ et $\lambda_0 = 3.5$. Comme montré

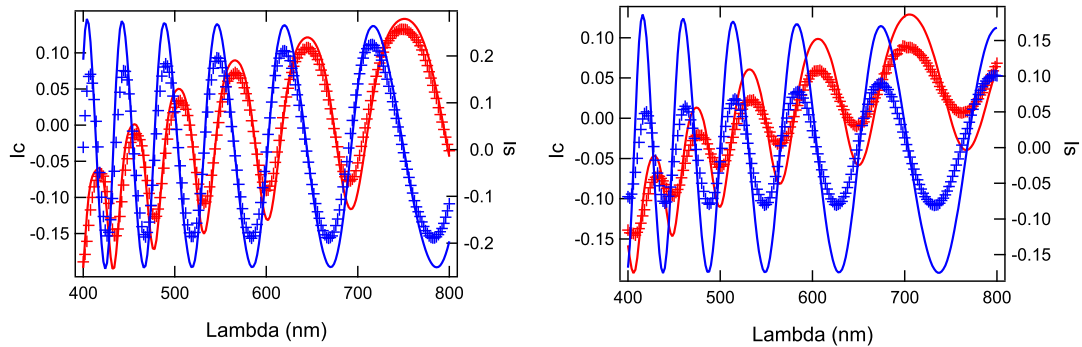


FIG. 2.11 Intensités I_c (rouge) et I_s (bleu) expérimentales –croix– et prédites par le modèle après ajustement de l'épaisseur –trait plein– dans l'eau. A gauche : film n°1 de 2790 nm d'épaisseur. A droite : film n°2 de 2780 nm d'épaisseur.

Fig. 2.11 pour les deux films de gonflements différents, l'accord entre le modèle théorique et les grandeurs expérimentales reste imparfait même après minimisation. Nous allons donc

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE

raffiner le modèle en considérant un film de fraction en eau non homogène sur l'épaisseur.

Plusieurs travaux [50–52] suggèrent une structure non-uniforme des gels avec un taux de réticulation et une densité de polymère plus faible en surface que dans le volume du gel. Pour des gels macroscopiques, cette hétérogénéité de surface dépend du matériau contre lequel le gel a été moulé. Dans notre cas, c'est peut être la diffusion de l'oxygène à la surface du film avec l'air qui serait responsable d'un gradient de réticulation en inhibant la réaction thiol-ène.

Nous modélisons donc dans un premier temps nos films de gel comme schématisé Fig. 2.12a : une couche principale d'épaisseur e_{bulk} et de fraction en eau moyenne ϕ_{bulk} et une couche supérieure moins dense d'épaisseur e_{surf} et de fraction en eau ϕ_{surf} avec $\phi_{surf} > \phi_{bulk}$. Les deux couches sont considérées homogènes. Ce modèle simple améliore déjà grandement l'accord avec les données expérimentales : pour le film n° 2, $\chi^2 = 0.23$ contre 2.58 pour le modèle à une seule couche homogène. Cependant, une variation aussi brutale de la fraction en eau dans le film paraît peu physique.

Nous raffinons alors le modèle en considérant une transition plus douce entre la couche de surface et le volume du gel. Comme schématisé Fig. 2.12b, on décrit le film comme constitué d'une couche principale d'épaisseur e_{bulk} et de fraction en eau moyenne ϕ_{bulk} et d'une couche supérieure moins dense d'épaisseur e_{surf} et de fraction en eau $\phi_{surf}(z)$ telle que :

$$\phi_{surf}(z) = (\phi_{surf}(z = e_{surf}) - \phi_{bulk}) \left(\frac{z - e_{bulk}}{e_{surf} - e_{bulk}} \right)^n + \phi_{bulk} \quad ; \quad e_{bulk} < z < e_{surf} \quad (2.4)$$

avec n une puissance positive. La forme du profil de concentration est donc différente suivant le rapport de n à 1. La couche supérieure homogène de la Fig. 2.12a correspond au cas $n = 0$. L'indice optique $n_{p,eau}(\lambda, \phi(z))$ est alors variable dans l'épaisseur du gel et s'obtient à partir

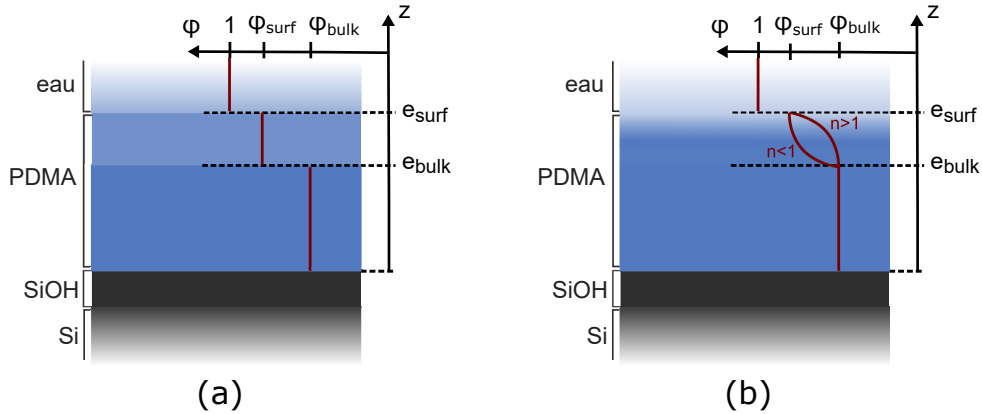


FIG. 2.12 Couches de matériaux considérées lors des calculs d'ellipsométrie pour un film de PDMA gonflé dans l'eau. Le profil de fraction en eau $\phi(z)$ sur l'épaisseur du film est tracé : ϕ est décrite par une loi de puissance n sur la couche supérieure moins dense du gel. (a) Cas $n = 0$, (b) cas $n \neq 0$.

des équations [2.3] et [2.4]. Par conservation, on peut écrire :

$$\int_0^{e_{surf}} (1 - \phi(z)) dz = e_{p,sec} \quad (2.5)$$

d'où

$$e_{surf}(1 - \phi_{bulk}) - \frac{(\phi_{surf}(z = e_{surf}) - \phi_{bulk})}{n + 1} (e_{surf} - e_{bulk}) = e_{p,sec} \quad (2.6)$$

Pour réduire le nombre d'inconnues, on fait l'approximation que la valeur de ϕ_{bulk} est celle obtenue avec un modèle de film homogène. Nous pouvons donc calculer les signaux ellipsométriques avec trois paramètres ajustables n , $\phi_{surf}(z = e_{surf})$ et e_{surf} en utilisant les équations [2.3], [2.4] et [2.6]. Le calcul des coefficients de réflexions dans la couche d'indice variable est discrétisé en une succession de couches avec un incrément d'indice. On peut alors minimiser l'écart χ^2 entre les données expérimentales et le calcul dans un espace à trois dimensions. Les résultats sont montrés Fig. 2.13a. Considérer une couche moins réticulée en surface améliore donc considérablement l'ajustement des données expérimentales par le modèle : pour le film n° 2, $\chi^2 = 0.18$ contre 2.58 pour le modèle homogène.

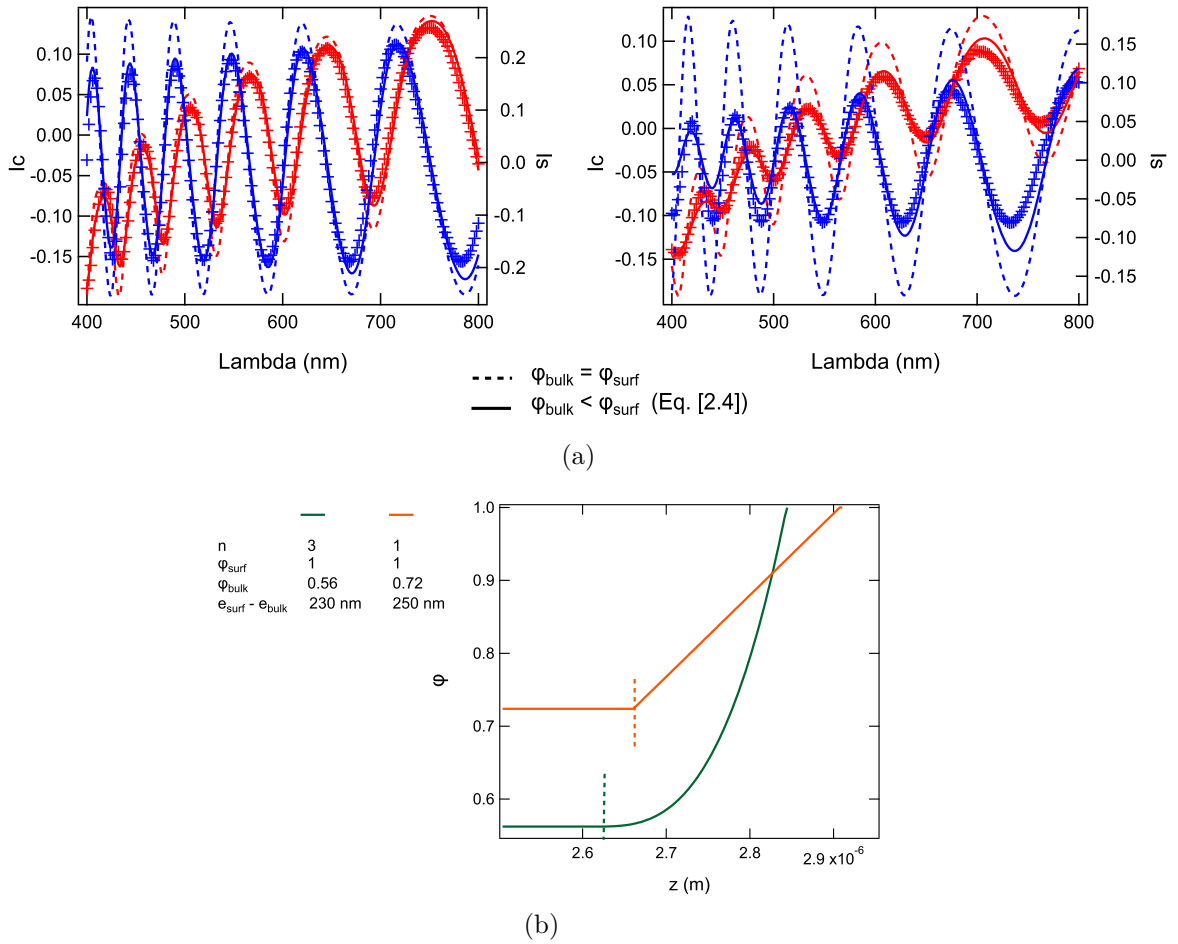


FIG. 2.13 (a) Intensités I_c et I_s expérimentales (+) et prédites par le modèle avec gradient de réticulation (—) après ajustement de l'épaisseur dans l'eau. L'ajustement avec le modèle de couche homogène est montré pour comparaison (- - -). À gauche : film n° 1, à droite : film n° 2. (b) Profil de fraction en eau sur l'épaisseur $\phi(z)$ pour le film n° 1 en vert et le film n° 2 en orange. Les traits pointillés marquent la frontière $z = e_{bulk}$ entre la couche de surface et la couche de volume dans laquelle $\phi(z)$ est constante.

Les profils de concentration obtenus pour les deux films sont tracés Fig. 2.13b. Nous mettons

en évidence la présence d'une couche moins dense en polymère à la surface du gel d'environ 230 nm d'épaisseur (respectivement 250nm) pour le film n° 1 d'épaisseur totale 2840 nm (respectivement pour le film n° 2 d'épaisseur totale 2910 nm). On remarque que bien que les puissances n choisies ne soient pas les mêmes (3 et 1), la fraction en eau tend vers 1 à la surface du gel dans les deux cas : l'interface eau/gel est très peu marquée. Cette couche de surface représente environ 5% de l'épaisseur sèche pour les deux films.

Certains films synthétisés dans les mêmes conditions ne présentent aucun gradient de densité en surface. Les conditions expérimentales donnant lieu à la présence ou non d'un gradient de densité dans l'épaisseur des films restent inconnues.

2.3.2 Indentation : caractérisation du réseau

Nous avons montré dans le Chapitre 1 que la mesure de la dynamique et de l'équilibre d'indentation d'un film mince d'hydrogel avec une sphère rigide sous une force normale contrôlée permettait la mesure de grandeurs physiques telles que la perméabilité du réseau et le module tangent du gel. Nous réalisons donc systématiquement des mesures d'indentation sur les hydrogels préparés avant de les solliciter en frottement. Le montage expérimental est celui décrit dans la partie 1.2.1. Les mesures d'évolution temporelle du rayon de contact a en fonction du temps et les mesures de rayon de contact a_0 à l'équilibre en fonction de la force normale F_n appliquée sont ajustées avec le modèle de contact poroélastique décrit dans la partie 1.1. pour obtenir la perméabilité du réseau D_p et le module tangent E_{tang} . On suppose ici que le film est homogène dans l'épaisseur, on néglige l'effet de la couche superficielle mentionnée plus tôt : autrement dit, on mesure une perméabilité et un module effectif.

Nous présentons sur la Fig. 2.14 l'évolution de la force appliquée F_n et du rayon du contact a en fonction du temps lors d'une expérience d'indentation effectuée à une force de 200 mN sur un film de PDMA d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$, l'un des films utilisés lors des expériences de frottement menées dans la suite de cette thèse. Les données de rayon de contact sont

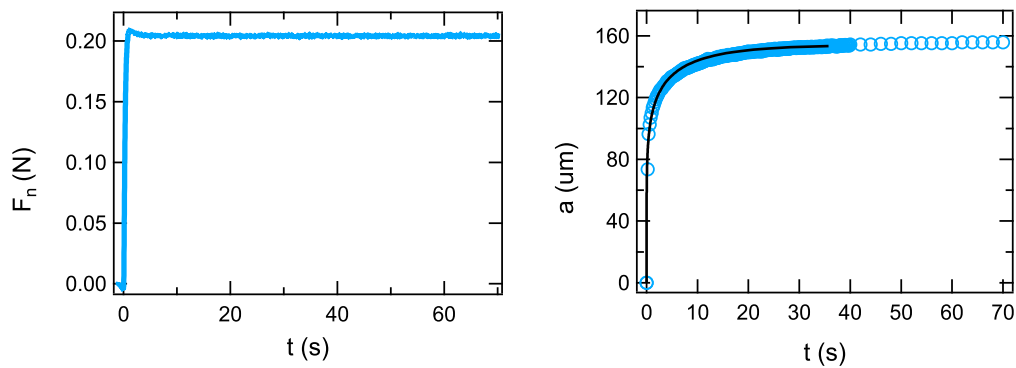


FIG. 2.14 Force normale appliquée F_n et rayon de contact mesuré a en fonction du temps lors d'une expérience d'indentation sur un film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ sous une force de 200mN. En trait plein : ajustement des données par le modèle d'indentation Eq. [1.16].

ajustées avec le modèle de l'équation [1.16]. Le temps poroélastique obtenu est $\tau = 21 \pm 1$ s et le rayon de contact à l'équilibre d'indentation est $a_0 = 152 \pm 2$ μm ce qui correspond à un enfoncement $\delta_0 = 502$ nm dans le film de gel.

Nous déterminons le module tangent E_{tang} des films de gel à partir d'une série d'expériences d'indentation sous différentes forces normales entre 1 et 500 mN. Le rayon de contact à

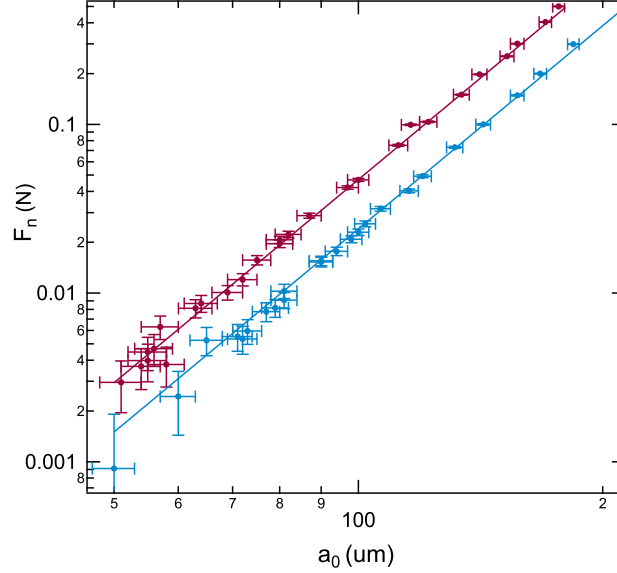


FIG. 2.15 Force normale appliquée en fonction du rayon de contact à l'équilibre d'indentation pour deux films d'épaisseurs gonflées $e_0 = 2.8$ μm (bleu) et $e_0 = 2.3$ μm (bordeaux). Echelle logarithmique. En trait plein : ajustement par l'équation [1.13].

l'équilibre mesuré pour chaque force est tracé sur la Fig. 2.15 pour deux films de gels d'épaisseurs sèches respectives $e_{sec} = 1.2$ μm et $e_{sec} = 1.3$ μm et de gonflements respectifs $\lambda_0 = 2.3$ et $\lambda_0 = 1.8$, mesurés par ellipsométrie. Les données sont ajustées avec l'équation [1.32] :

$$F_n \simeq \frac{\pi a_0^4}{4 R e_{sec}} E_{tang}$$

et les modules tangents correspondants sont respectivement $E_{tang} = 9 \pm 1$ MPa et $E_{tang} = 17 \pm 2$ MPa. Nous en déduisons la perméabilité du réseau polymère D_p à partir de l'équation [1.15] sur le temps poroélastique :

$$\tau = \frac{a_0^2}{4 D_p \eta \lambda_0 E_{tang}}$$

On obtient respectivement $D_p = (1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-20}$ m^2 et $D_p = (0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-21}$ m^2 . En comparant cette valeur à la perméabilité d'un tube cylindrique de diamètre d_p , c'est-à-dire $D_p = d_p^2/32$, nous obtenons une estimation de la taille de pores d_p du réseau de l'ordre de 0.7 et 0.5 nm. Nos films sont très réticulés et ont des modules très élevés afin d'éviter leur endommagement lors des expériences de frottement.

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE

Les mesures indépendantes de λ_0 et E_{tang} nous permettent en particulier de déterminer G_0 le module élastique du réseau de polymère, et d'en déduire une taille typique de maille du réseau en nombre de monomères N . En utilisant le modèle thermodynamique développé dans la partie 1.1.3 et en particulier les équations [1.24] et [1.31], on obtient le système d'équations :

$$\frac{RT}{V} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{\lambda_0} \right) + \frac{1}{\lambda_0} + \frac{\chi}{\lambda_0^2} \right] + G_0 \left(\lambda_0 - \frac{1}{\lambda_0} \right) = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{RT}{V} \left(\frac{1}{\lambda_0(\lambda_0 - 1)} - \frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{2\chi}{\lambda_0^3} \right) + G_0 \left(1 + \frac{1}{\lambda_0^2} \right) = E_{tang}. \quad (2.8)$$

où les deux inconnues sont $\frac{RT}{V}$ et G_0 . On considère connue la valeur de $\chi = 0.57$ qui a été mesurée par J. Delavoipière pour le PDMA [53]. On trouve :

$$G_0 = \frac{\lambda_0^2 \left(\ln \left(\frac{\lambda_0 - 1}{\lambda_0} \right) \lambda_0^2 + \chi + \lambda_0 \right) E_{tang.}}{\lambda_0^2(1 + \lambda_0^2) \ln \left(\frac{\lambda_0 - 1}{\lambda_0} \right) + 3\chi\lambda_0^2 + \lambda_0^3 - \lambda_0^2 - \chi} \quad (2.9)$$

$$\frac{RT}{V} = - \frac{(\lambda_0 + 1) \lambda_0^3 (\lambda_0 - 1) E_{tang.}}{\lambda_0^2(1 + \lambda_0^2) \ln \left(\frac{\lambda_0 - 1}{\lambda_0} \right) + 3\chi\lambda_0^2 + \lambda_0^3 - \lambda_0^2 - \chi} \quad (2.10)$$

Pour les deux films considérés sur la Fig. 2.15, on obtient :

	Film 1	Film 2
λ_0	2.3	1.8
$E_{tang.}$ (Pa)	9×10^6	1.7×10^7
G_0 (Pa)	1.9×10^6	4.0×10^6
$\frac{RT}{V}$ (Pa)	1.3×10^8	6.4×10^7

A partir du volume V d'une mole d'eau $V = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, on estime $\frac{RT}{V}$ à $1.4 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ ce qui est proche des valeurs calculées ici. Les valeurs de G_0 obtenues permettent de calculer la masse molaire entre deux points de réticulation M_c :

$$G = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2.11)$$

avec $\rho = 962 \text{ kg.m}^{-3}$ la densité du PDMA. On obtient respectivement pour les films 1 et 2 $M_c = 1.25 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_c = 0.6 \text{ kg.mol}^{-1}$ et un nombre moyen de monomères entre points de réticulation $N = 13$ et $N = 6$ à partir de la masse molaire du diméthylacrylamide. A partir du taux de fonctionnalisation mesuré par RMN on calculait $N = 37$ en partie 2.1.2. Pour les calculs en ordre de grandeur menés dans la discussion du Chapitre 4, on prendra $N \sim 10$.

Nous avons également effectué des expériences d'indentation en changeant la chimie de surface de la lentille sphérique sans changer le gel ni la géométrie du contact (force normale appliquée et rayon de courbure de la lentille). Nous n'observons aucune différence notable sur la mesure du temps poroélastique et du rayon de contact à l'équilibre entre les lentilles silanisées amino,

CHAPITRE 2. STRATÉGIE DE CONTRÔLE DE LA PHYSICO-CHIMIE DU SYSTÈME

propyl et octadecyl : l'indentation ne dépend que des propriétés de volume du gel et non de la chimie de l'interface comme on peut s'y attendre.

2.3.3 Adhésion

Pour caractériser l'affinité des surfaces silanisées amino, propyl et octadecyl avec les gels de PDMA, nous réalisons des expériences de retrait de la lentille sphérique du gel. A partir d'un équilibre d'indentation à force imposée, la sphère est retirée du gel soit partiellement par application d'un échelon de force plus faible, soit complètement par retrait à vitesse imposée (expérience de "pull-off"). Ce travail sur l'adhésion des couches minces d'hydrogel a été effectué dans le cadre du stage de master de Claire Raulin que j'ai encadré. Le film de gel utilisé ici a une épaisseur gonflée $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$ et un gonflement de 3.5. Le film choisi a un gonflement plus important que les films utilisés lors des expériences de frottement, son module élastique est plus faible, ce qui permet d'observer des effets d'adhésion amplifiés.

a) Dynamique de retrait partiel

Nous nous intéressons tout d'abord à la dynamique de retrait de la lentille du gel, comme schématisé sur la Fig. 2.16. Partant de l'équilibre à une force normale imposée F_{retrait} , nous appliquons instantanément une force plus élevée F_{indent} . La lentille s'enfonce alors dans le gel jusqu'à atteindre l'équilibre d'indentation poroélastique décrit en partie 1.1.2. . Nous appliquons ensuite instantanément la force F_{retrait} : la lentille se soulève jusqu'à atteindre un nouvel équilibre. On mesure la relaxation de l'enfoncement δ en fonction du temps jusqu'à

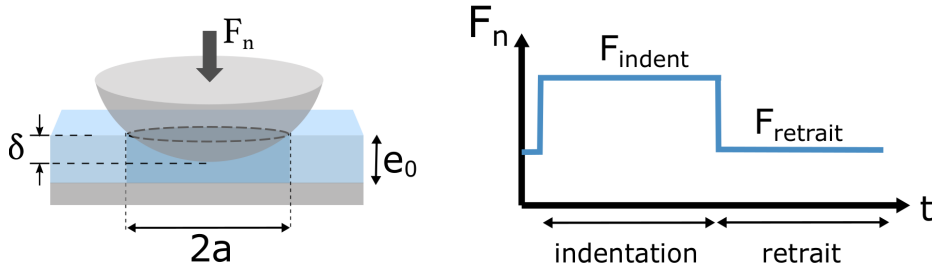


FIG. 2.16 Schéma de l'expérience d'indentation-retrait d'une lentille de silice dans une couche mince de gel de PDMA, dans l'eau, sous une force normale imposée F_n . Un premier palier est effectué jusqu'à atteindre l'équilibre d'indentation sous une force F_{indent} . La force est ensuite diminuée à la valeur F_{retrait} jusqu'à atteindre l'équilibre.

ce qu'un équilibre soit atteint, et ce pour différentes fonctionnalisations de surface de la lentille. L'enfoncement est mesuré par interférométrie en lumière monochromatique verte (voir détails en Annexe B). Cette méthode permet de mesurer un différentiel d'enfoncement en mesurant un décalage de frange d'interférences entre deux instants, mais elle ne permet pas l'obtention de la valeur absolue de l'enfoncement. Nous choisissons donc de fixer $\delta = 0$ sur l'image prise juste avant l'application de F_{indent} . L'évolution temporelle de l'enfoncement pour chaque lentille est tracée Fig. 2.17a pour l'indentation et Fig. 2.17b pour le retrait, et ce pour les trois lentilles silanisées ainsi que pour une lentille non silanisée mais nettoyée. Nous connaissons déjà la phase d'indentation qui a été détaillée en partie 1.1.2. . Comme mentionné plus tôt, on observe que quelle que soit la chimie de la surface, la dynamique d'enfoncement

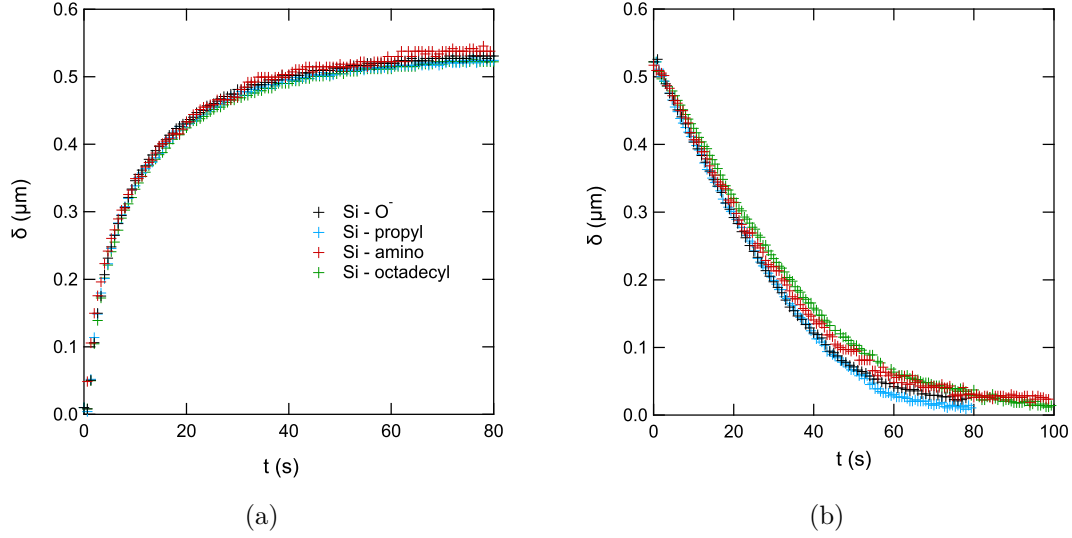


FIG. 2.17 Profondeur d'indentation entre $F_n = 30 \text{ mN}$ et $F_n = 250 \text{ mN}$ (a) et de retrait entre $F_n = 250 \text{ mN}$ et $F_n = 30 \text{ mN}$ (b) en fonction du temps pour des lentilles de silice nettoyée sous UV/O^3 30 min, silice silanisée propyl, amino et octadecyl.

est la même avec le même temps caractéristique qui est le temps poroélastique τ . Lors du retrait, on voit une très faible différence de temps caractéristique entre les différentes lentilles, les lentilles propyl et silice nue permettent d'atteindre l'équilibre légèrement plus rapidement qu'amino et octadecyl. Si des différences entre les surfaces de lentilles sont observées, il ne peut s'agir que d'un effet d'interface, le film étant le même pour les quatre surfaces testées. Nous essayons d'appliquer notre modèle de contact poroélastique à cette expérience de retrait entre deux paliers de force afin de savoir si la dynamique observée résulte seulement du transport poroélastique de l'eau qui doit rentrer dans le contact à mesure qu'il se soulève, ou si il faut considérer également l'adhésion entre les surfaces qui s'oppose au retrait de la ligne de contact. Nous allons essayer de quantifier cet effet par comparaison à un retrait purement poroélastique en l'absence d'interactions interfaciales.

Lors de la phase d'indentation, l'évolution de l'enfoncement est gouvernée par l'équation différentielle obtenue en partie 1.1.2. :

$$\delta^2 \left(\tilde{E} + \frac{R\dot{\delta}}{2\kappa} \right) = \frac{F_{\text{indent}} e_0}{\pi R} \quad (2.12)$$

avec $\tilde{E}$ le module oedométrique du gel, R le rayon de courbure de la lentille, e_0 l'épaisseur du film de gel gonflé et $\kappa = D_p/\eta$ le rapport entre perméabilité du réseau et viscosité du solvant. A priori cette équation peut aussi être appliquée au retrait de la lentille, seule change la force appliquée :

$$\delta^2 \left(\tilde{E} + \frac{R\dot{\delta}}{2\kappa} \right) = \frac{F_{\text{retrait}} e_0}{\pi R} \quad (2.13)$$

On choisit d'écrire ces deux équations de manière adimensionnée par rapport à l'état final de

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE

la phase d'indentation sous F_{indent} qui est l'état initial de la phase de retrait :

$$\begin{aligned} \text{indentation : } \Delta^2(1 + \tau\dot{\Delta}) &= 1 & \text{retrait : } \Delta^2(1 + \tau\dot{\Delta}) &= \Delta_\infty & (2.14) \\ \Delta(t=0) &= \Delta_{ini,i} & \Delta(t=0) &= \Delta_{ini,r} = 1 \end{aligned}$$

avec $\Delta = \delta/\delta_{\infty,indent}$, $\delta_{\infty,indent} = \left(\frac{F_{indent}e_0}{\pi RE}\right)^{1/2}$, $\Delta_\infty = \lim_{t \rightarrow +\infty} \Delta$ pour le retrait et $\tau = \frac{1}{2\kappa} \left[\frac{Re_0 F_{indent}}{\pi E^3} \right]^{1/2}$. Dans tous les cas, l'instant initial $t = 0$ est choisi dès l'application de la nouvelle force normale.

En intégrant les équations [2.14] entre $t = 0$ et t on obtient les équations d'évolution temporelle de l'enfoncement lors de l'indentation et du retrait de la lentille :

$$\text{indentation : } \frac{t}{\tau} = \Delta_{ini,i} - \Delta + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \Delta}{1 - \Delta} \cdot \frac{1 - \Delta_{ini,i}}{1 + \Delta_{ini,i}} \right) \quad (2.15)$$

$$\text{retrait : } \frac{t}{\tau} = \Delta_{ini,r} - \Delta + \frac{1}{2} \cdot \Delta_\infty \cdot \ln \left(\frac{\Delta + \Delta_\infty}{\Delta - \Delta_\infty} \cdot \frac{\Delta_{ini,r} - \Delta_\infty}{\Delta_{ini,r} + \Delta_\infty} \right) \quad (2.16)$$

La comparaison des données expérimentales avec les équations [2.15] et [2.16] est montrée sur les Fig.2.18a et Fig.2.18b pour une lentille silanisée propyl. Notre modèle prédit le même

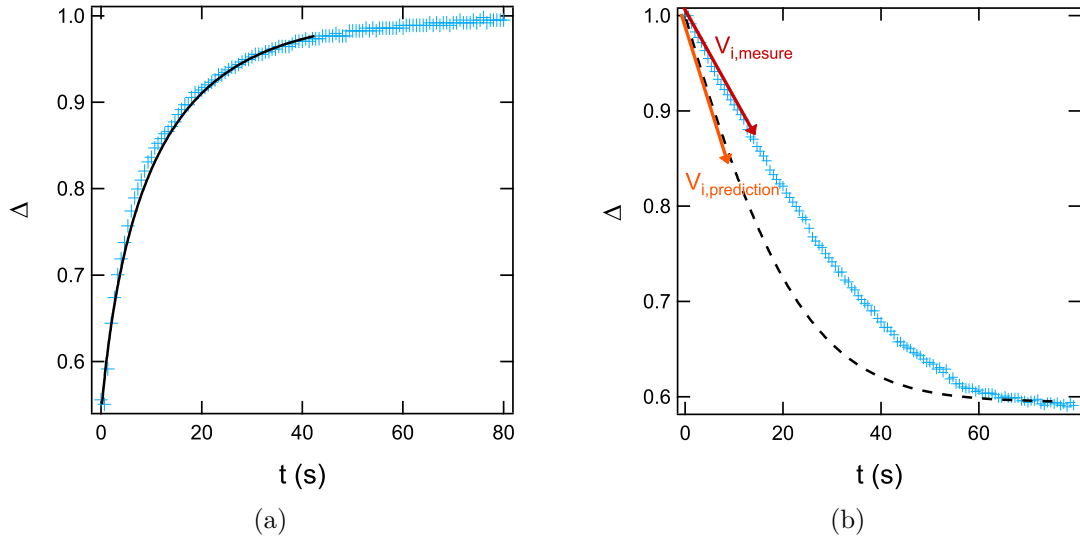


FIG. 2.18 Enfoncement adimensionné Δ pour une lentille silanisée propyl en indentation entre $F_n = 30$ mN et $F_n = 250$ mN (a) et en retrait entre $F_n = 250$ mN et $F_n = 30$ mN (b) en fonction du temps. En trait plein : ajustement des données d'indentation par l'Eq. [2.15] avec $\tau = 36$ s. En trait pointillé : prédiction du retrait par l'Eq. [2.16] en fixant $\tau = 36$ s. Les vitesses initiales prédite $V_{i,prediction}$ et mesurée $V_{i,mesure}$ sont indiquées par des flèches.

temps caractéristique τ pour le retrait et l'indentation, or le temps poroélastique τ obtenu par ajustement des données d'indentation ne permet pas la prédiction des données expérimentales de retrait : le retrait de la lentille du gel a lieu sur un temps plus long que celui prévu par le modèle de contact poroélastique qui néglige tout effet d'adhésion à l'interface gel/lentille.

Ces observations sont valables pour toutes les surfaces de lentilles testées.

Pour quantifier cet écart au modèle poroélastique, nous comparons la vitesse initiale de soulèvement de la lentille prédite par le modèle $\dot{\Delta}(t=0) = \left(\frac{\Delta_{\infty}^2}{\Delta_{ini,r}^2} - 1 \right) \frac{1}{\tau}$ et la vitesse initiale expérimentale pour toutes les surfaces de lentilles et avec différents paliers de force. Les données sont tracées sur la Fig. 2.19. La vitesse augmente quand l'écart entre les forces

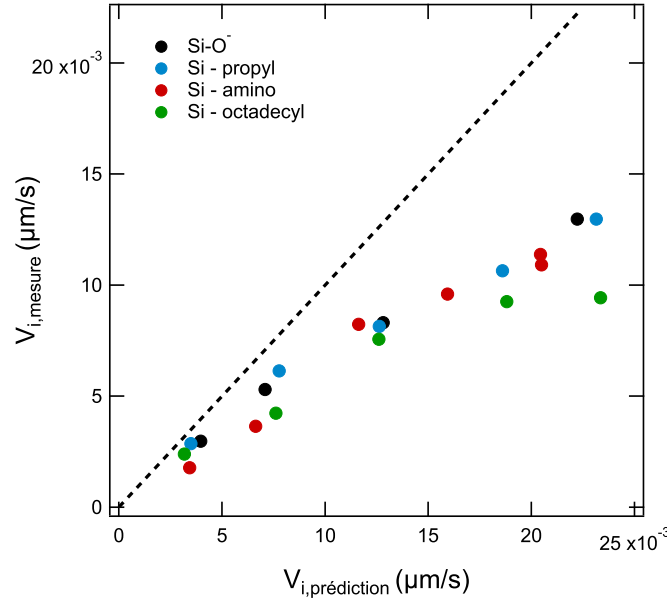


FIG. 2.19 Vitesse initiale de soulèvement de la lentille du gel mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse prédite par le modèle de contact poroélastique, pour des lentilles de silice nettoyée, silice silanisée propyl, amino et octadecyl. Les vitesses prédites sont associées à des écarts de forces appliquées entre l'indentation et le retrait compris entre 50 mN et 220 mN. En pointillés la droite $y = x$.

F_{indent} et $F_{retrait}$ augmente. Ici les écarts sont compris entre 50 mN et 220 mN. On observe que le modèle de contact poroélastique surestime toujours la vitesse de retrait et que cet écart augmente quand la vitesse attendue augmente c'est-à-dire quand le palier de force augmente. On voit peu d'effet de la chimie de surface de la lentille. La lentille silanisée octadecyl donne des vitesses de retrait légèrement plus faibles pour les grands paliers de force.

Le soulèvement de la lentille du gel semble donc mettre en jeu d'autres phénomènes que le transport poroélastique de l'eau vers le centre du contact. Ce soulèvement est plus lent qu'attendu ce qui peut indiquer l'implication d'effets adhésif dans le décollement du gel de la surface de la lentille. Il est néanmoins difficile de mettre en évidence un effet clair de la chimie de surface dans cette expérience.

b) Retrait quasi-statique

Afin de mettre en évidence l'effet de la chimie de surface de la lentille sur l'affinité avec le gel de PDMA, nous nous plaçons ici en situation quasi-statique pour s'affranchir des effets poroélastiques. Pour cela, dans la même géométrie que pour la partie précédente, nous appliquons dix paliers de force normale croissante entre 30 mN et 300 mN puis décroissante entre 300 mN et 30 mN, comme montré Fig. 2.20, et nous comparons les différentes chimies de surface et les approches/retraits. Un palier dure 140 s ce qui laisse le temps d'atteindre l'équilibre poroélastique à chaque palier (le temps poroélastique vaut 36 s).

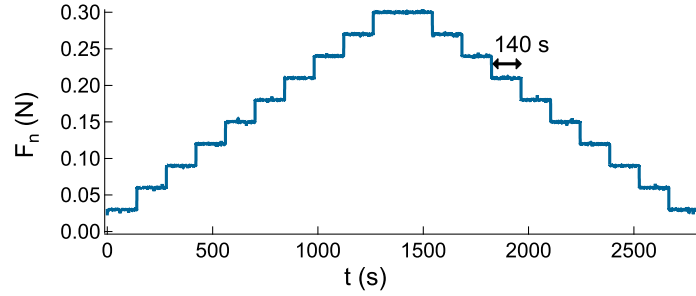


FIG. 2.20 Paliers de force normale F_n en fonction du temps. Force croissante : indentation. Force décroissante : retrait.

Nous avons mis au point une méthode expérimentale d'interférométrie à trois longueurs d'onde permettant de mesurer la valeur absolue de l'épaisseur de gel sous le contact, au contraire de la méthode par interférométrie monochromatique utilisée précédemment (voir Annexe B). Nous pouvons ainsi comparer à quel point les lentilles sphériques de différentes chimies de surface sont enfoncées dans le gel sous une même force normale, à l'équilibre d'indentation ou de retrait. Nous espérons ainsi évaluer l'affinité des différentes surfaces avec les gels de PDMA.

Nous traçons sur la Fig. 2.21 l'épaisseur de gel sous le contact à l'équilibre en fonction de la force normale appliquée, en indentation et en retrait, pour cinq surfaces de lentilles différentes : silice non traitée, silice nettoyée sous UV/O³ 30 min, silice silanisée propyl, amino et octadecyl. On constate d'abord que quelle que soit la surface de la lentille, l'épaisseur de gel sous la lentille est plus faible au retrait qu'en indentation : il semble plus difficile de retirer la lentille du gel que de l'enfoncer dans le gel. On retrouve ainsi à l'équilibre le comportement hystérétique, une marque de l'adhésion, entre l'indentation et le retrait que nous avons observé en dynamique dans la partie précédente. On remarque également une différence importante entre la lentille de silice nettoyée et la lentille de silice non traitée : la lentille de silice nettoyée a plus d'affinité avec le gel ce qui n'est pas surprenant car le nettoyage permet de dégager les groupes hydroxyles à la surface pouvant interagir avec le PDMA. Les lentilles silanisées amino et propyl ont une affinité similaire avec le gel. La lentille octadecyl est encore plus enfoncée dans le gel surtout à la phase de retrait : c'est la lentille la plus hydrophobe qui a le plus d'affinité avec le gel de PDMA dans cette expérience.

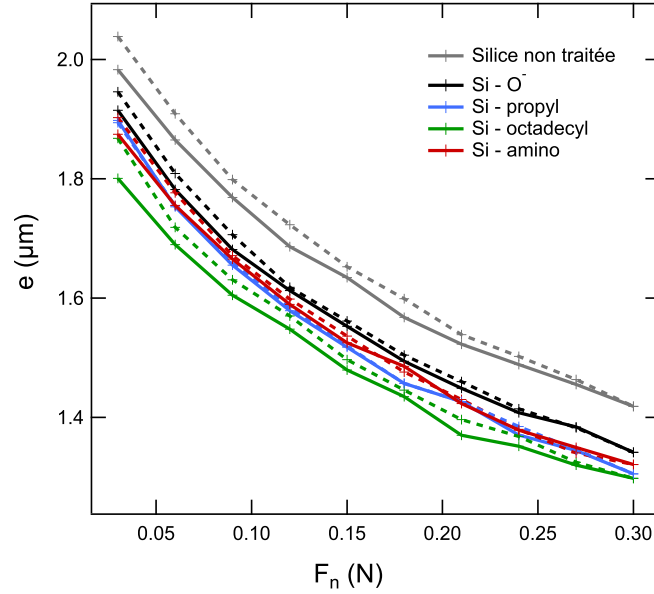


FIG. 2.21 *Épaisseur de gel sous le centre du contact $e = e_0 - \delta$ à l'équilibre en fonction de la force normale appliquée pour des surfaces de silice non traitée, silice nettoyée sous UV/O³ 30 min, silice silanisée propyl, amino et octadecyl. Ligne en pointillés : indentation, la lentille s'enfonce. Ligne pleine : retrait, la lentille se soulève.*

Dans le cas de la lentille octadecyl, nous observons au retrait uniquement une modification du profil d'interférence en bord de contact observé en lumière blanche : la première frange marquant le bord du contact s'affine, son intensité décroît et l'ensemble des franges se rapproche du bord du contact. Cet effet est à peine visible à l'oeil nu sur une image de

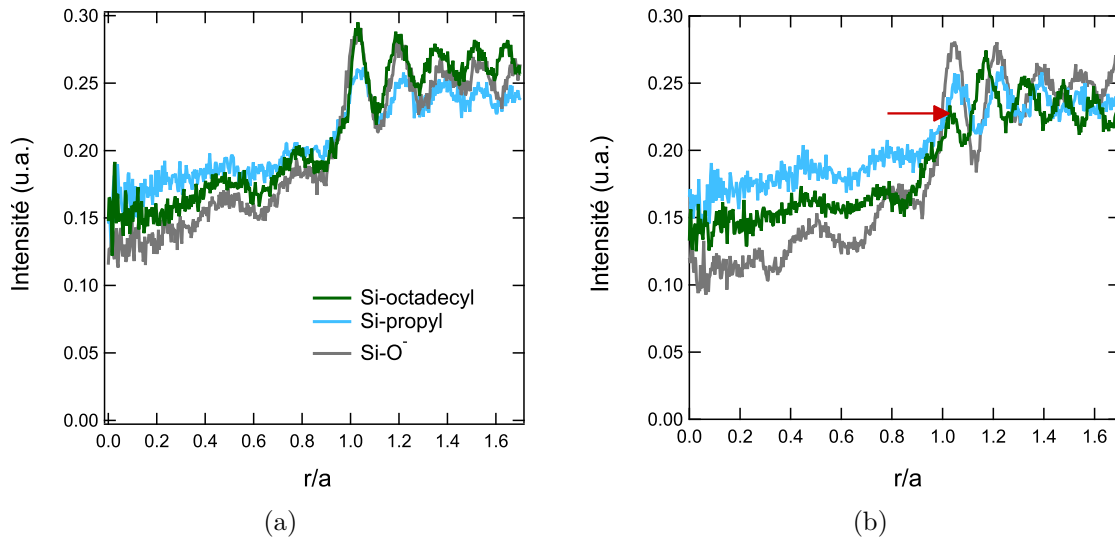


FIG. 2.22 *Profils radiaux d'intensité du contact en lumière blanche, en indentation (a) et en retrait (b) sous une force normale de 30 mN, pour des lentilles de silice nettoyée sous UV/O³ 30 min, silice silanisée propyl et octadecyl. Le rayon r à partir du centre du contact est normalisé par le rayon du contact a . La flèche indique la première frange au bord du contact pour la surface octadecyl.*

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE

contact, mais peut être facilement observé sur un profil radial d'intensité moyenné sur la circonférence du contact comme tracé Fig. 2.22a et 2.22b en fonction de la coordonnée radiale r normalisée par la taille a du contact. Nous pouvons comparer les profils obtenus pour différentes surfaces entre l'indentation et le retrait, et le profil obtenu pour la lentille silanisée octadecyl en retrait se distingue effectivement des autres profils. De telles différences ont été qualitativement rapportées par Barquins et al. pour des contacts verre/caoutchouc avec ou sans adhésion [54].

Pour comprendre l'effet d'une adhésion éventuelle sur le profil d'interférences observé, nous avons simulé l'allure du profil d'épaisseur du gel en contact avec la sphère à partir d'un modèle de contact adhésif sur une couche mince d'élastomère développé par Mary et al. [55]. Ce modèle est développé dans le cadre d'une approximation JKR [31] justifiée pour une couche molle de gel. En choisissant les paramètres reproduisant au mieux les conditions expérimentales, et en choisissant une énergie d'adhésion w soit nulle soit égale à 10 mJ/m^2 (ordre de grandeur typique), nous comparons des profils d'épaisseur non adhésif et adhésif sur la Fig. 2.23a. Dans le cas non adhésif, le raccordement de la surface libre du gel à la surface de la lentille se fait selon une ligne horizontale (comme attendu d'un modèle oedométrique) tandis que dans le cas adhésif un ménisque de gel se forme au bord du contact. A partir de ces profils d'épaisseur simulés pour différentes énergies d'adhésion w , nous pouvons obtenir la forme du profil radial d'interférences théorique en lumière blanche grâce au calcul présenté en Annexe A. Les profils d'intensité sont tracés Fig. 2.23b. Quand l'énergie d'adhésion augmente,

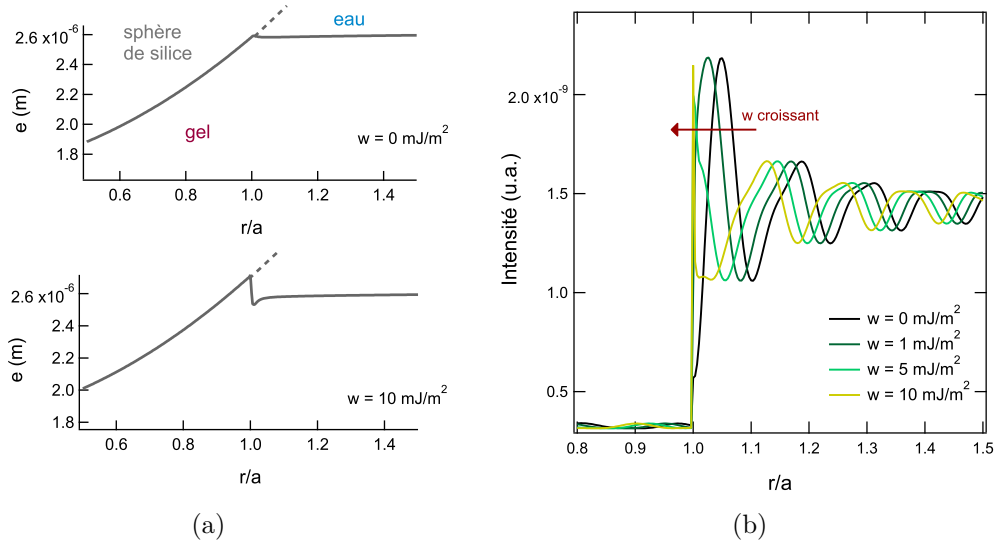


FIG. 2.23 (a) Prédiction du profil radial d'épaisseur d'une couche mince élastique en contact avec une lentille de silice pour des énergies d'adhésion $w = 0 \text{ mJ/m}^2$ et $w = 10 \text{ mJ/m}^2$ à partir du modèle de Mary et al. [55]. Le trait pointillé montre l'interface eau/sphère. (b) Profils d'intensité radiaux théoriques à partir des profils d'épaisseurs modèles pour différentes énergies d'adhésion w . Le rayon r à partir du centre du contact est normalisé par le rayon du contact a .

l'épaisseur d'eau entre la lentille et le gel en bord de contact augmente ce qui entraîne un

décalage des franges d'interférences qui se rapprochent du bord du contact. La première frange s'affine jusqu'à disparaître pour les grandes énergies d'adhésion. Cette tendance ressemble à celle que nous observons pour le retrait de la lentille silanisée octadecyl. Bien que modélisant des couches minces d'élastomères et non des gels, ce modèle nous donne une idée de l'effet qu'aurait l'adhésion sur les figures d'interférences que nous observons. Nous pouvons penser qu'un ménisque adhésif se forme lorsque du retrait de la lentille silanisée octadecyl du gel : cette observation va dans le sens des mesures d'enfoncement qui suggéraient une affinité plus grande entre le gel et la surface octadecyl qu'avec les autres surfaces.

c) Retrait total

Enfin, nous avons mis en évidence l'effet du temps de contact lentille/gel sur l'affinité entre ces deux surfaces. Pour cela, nous avons effectué des expériences de retrait total ("pull-off") de la lentille du gel, schématisées Fig. 2.24a. . A partir d'un état d'indentation sous une force normale de 200 mN maintenu pendant un temps t_{sta} , nous appliquons un déplacement vertical soulevant la lentille du gel à vitesse constante $V = 1 \mu\text{m.s}^{-1}$. On mesure la force normale appliquée à la lentille. La valeur de la force au moment où le contact se détache, $F_{pull\ off}$, est une force négative. C'est la force nécessaire pour séparer complètement la lentille du gel. Nous faisons varier le temps d'indentation t_{sta} avant de retirer la lentille et réalisons l'expérience avec les lentilles silanisées propyl, octadecyl et amino. Les valeurs de force de détachement $F_{pull\ off}$ sont présentées Fig. 2.24b en fonction du temps d'indentation t_{sta} .

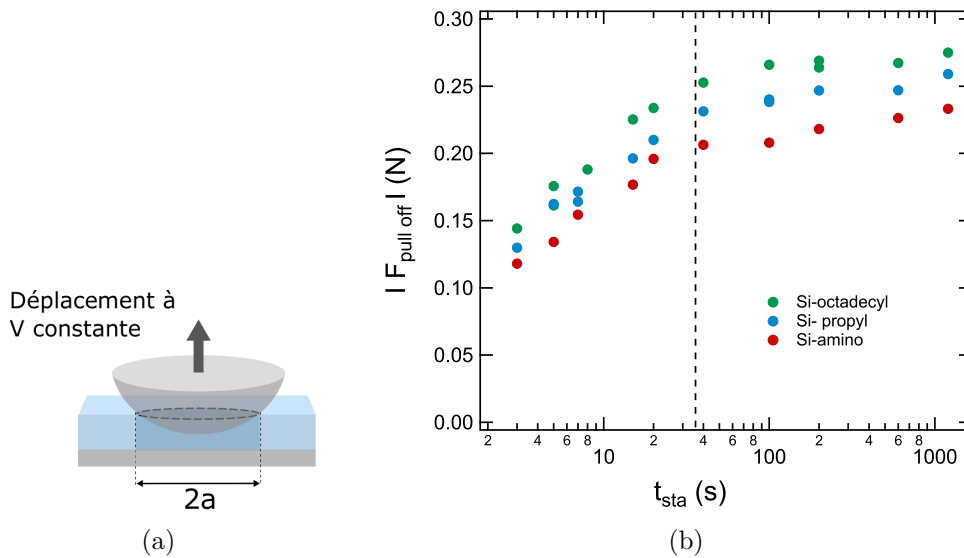


FIG. 2.24 Schéma de l'expérience de retrait total (a). Force de détachement en valeur absolue $F_{pull\ off}$ en fonction du temps de contact statique t_{sta} pour des lentilles silanisées octadecyl, propyl et amino . Les pointillés marquent le temps poroélastique $\tau = 36$ s (b)

On observe que la force de détachement augmente avec le temps de contact statique lorsque celui-ci est inférieur au temps poroélastique $\tau = 36$ s. Pendant ce temps poroélastique,

la taille du contact gel/lentille (avant l'expérience de retrait) augmente et la fraction en polymère sous le contact augmente du fait du drainage de l'eau : l'augmentation de la force de détachement pendant cette période n'est donc pas surprenante. Au delà de $t_{sta} = \tau$, la force de détachement est faiblement croissante avec $\ln(t_{sta})$. Pour toutes les surfaces de lentilles le comportement en temps de contact statique est le même. On observe une légère différence d'amplitude de forces de détachement entre les chimies de surface. On classe par affinité croissante entre le gel et la surface dans cette géométrie amino, propyl et octadecyl. Cependant, il nous est difficile d'interpréter plus en détail cette expérience qui met sans doute en jeu à la fois de la dissipation visqueuse due au transport poroélastique et des problématiques de propagation de fracture (également en présence de dissipation poroélastique) lors du détachement de l'interface gel/lentille.

Sur l'ensemble des expériences effectuées dans cette partie, l'omniprésence des effets poroélastiques rend difficile la caractérisation des interactions PDMA/lentille de silice. L'affinité des surfaces silanisées avec l'eau semble jouer un rôle important ici puisque nous observons que la surface la plus hydrophobe, silanisée octadecyl, est celle qui paraît avoir l'adhésion la plus importante avec le gel. On peut imaginer qu'il soit plus favorable pour une surface couverte de groupements octadecyl de rester au contact du polydiméthylacrylamide qui a un squelette carboné plutôt que de le remplacer par de l'eau.

2.4 Conclusions

Nous avons mis au point une stratégie de physico-chimie permettant d'obtenir des gels de polydiméthylacrylamide modèles qui seront sollicités par des lentilles de différentes chimies de surface : silice silanisée amino, propyl et octadecyl. Nous caractérisons systématiquement l'épaisseur, le gonflement, le module et la perméabilité des films de gels synthétisés.

Par des expériences visant à caractériser l'adhésion des films d'hydrogels avec les différentes surfaces fonctionnalisées, nous mettons en évidence une hystérésis entre l'indentation et le retrait de la lentille sphérique du gel quelle que soit la chimie de surface de la lentille : le retrait est ralenti par rapport à la prédiction donnée par le modèle de contact poroélastique. Nous mettons en évidence une affinité légèrement plus importante entre la lentille silanisée octadecyl et le gel de PDMA, avec l'émergence d'une forme d'interface en bord de contact ressemblant à celle d'un ménisque adhésif lors du retrait. Le caractère poroélastique du gel rend difficile une meilleure caractérisation des propriétés adhésives du réseau.

Nous sommes maintenant en mesure de faire varier les propriétés physico-chimiques de l'interface gel/lentille. Reste à développer un système expérimental permettant de limiter le transport poroélastique pour déceler la contribution interfaciale au frottement des films minces d'hydrogel.

Chapitre 3

Frottement d'origine interfaciale : observations expérimentales

Dans ce chapitre, nous mettons au point un nouveau dispositif expérimental de frottement de films minces de gel en contact avec une lentille sphérique de silice en rotation, permettant de maintenir la position du contact gel/silice fixe par rapport au gel. De cette façon, les écoulements poroélastiques sont limités et nous nous plaçons de plus dans des conditions qui défavorisent la formation d'un film de lubrification entre la silice et le gel. Le frottement mesuré lors de ces expériences vient donc principalement des interactions moléculaires à l'interface entre le gel et la silice glissante.

Nous réalisons des expériences de frottement en régime stationnaire à vitesse tangentielle et force normale imposées. Nous évaluons l'effet de la modification de la chimie de surface de la lentille glissante sur la dépendance en vitesse des forces de frottement et des tailles de contact. Nous mettons en évidence un effet de la force normale sur la réponse frictionnelle du gel.

Nous nous intéressons ensuite au régime transitoire mesuré juste après l'application du mouvement. Nous mettons en évidence des comportements différents suivant la fonctionnalisation de la surface glissante. Nous étudions les influences respectives du temps de contact statique qui précède la phase de glissement et de la vitesse sur le régime transitoire observé.

3.1 Dispositif expérimental

L'étude des effets interfaciaux sur le frottement des films minces d'hydrogel a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental développé au cours de cette thèse. Le but de ce montage est de minimiser les écoulements poroélastiques en faisant en sorte que la position du contact gel/surface glissante soit fixe par rapport au gel. Nous justifions ici la géométrie particulière du montage : une lentille de silice en contact avec le gel est mise en rotation autour d'un axe légèrement incliné par rapport à la normale au gel. Les trajectoires obtenues sont quasi linéaires et à vitesse constante au sein du contact. Le glissement de la lentille sur le gel s'effectue à force normale et vitesse imposée. Nous mesurons la force de frottement ainsi que la taille du contact gel/lentille.

3.1.1 Réduire le transport poroélastique

Nous avons détaillé dans le Chapitre 1 l'effet important du transport poroélastique sur le frottement. Ces écoulements poroélastiques ont lieu lorsque le contact gel/lentille se déplace par rapport au gel c'est à dire lorsqu'une nouvelle zone de gel est drainée en entrant dans le contact et qu'une zone de gel drainée regonfle en sortie de contact. Nous cherchons donc à réaliser une situation de frottement où le gel en contact avec la lentille n'est pas renouvelé : le contact doit rester fixe dans le référentiel lié au film de gel. C'est le cas si la lentille de silice est en rotation sur le gel autour d'un axe fixe, une situation analogue à celle d'un rhéomètre. Dans ces conditions la composante poroélastique du frottement devrait être grandement diminuée et la composante interfaciale deviendrait dominante. Cependant, une simple rotation de la lentille sur un axe orienté selon la normale au film de gel comporterait plusieurs défauts : un gradient de vitesse du centre vers l'extérieur du contact et un couple de frottement délicat à mesurer car très faible ($\sim 10^{-5}$ N.m), ainsi que des difficultés pratiques d'alignement. Nous choisissons alors d'incliner légèrement l'axe de rotation de la lentille par rapport à la normale au film de gel. La géométrie du dispositif est schématisée Fig. 3.1a.

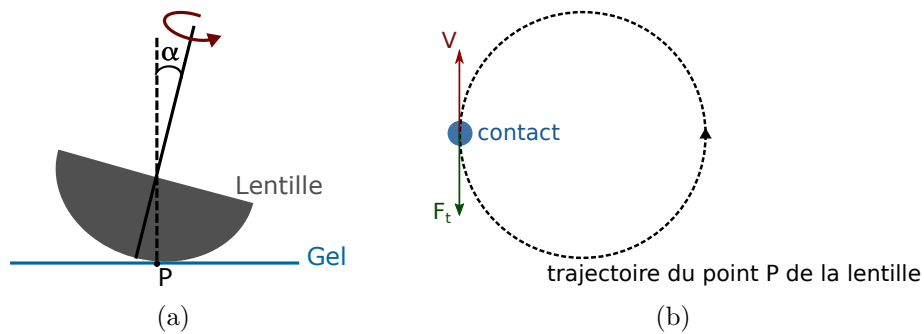


FIG. 3.1 Schéma de la lentille inclinée en rotation sur le gel (a). Trajectoire du point P de la lentille projetée sur le plan du gel. Les tailles relatives du contact gel/lentille et de la trajectoire sont à l'échelle (b).

L'axe de rotation de la lentille de rayon de courbure R est incliné d'un angle α par rapport à la normale au gel. La trajectoire du point P à l'apex de la lentille (point passant

par le centre du contact gel/lentille) projetée sur le plan du gel est alors une ellipse de demi petit axe $R \sin(\alpha) \cos(\alpha)$ et de demi grand axe $R \sin(\alpha)$. Pour un angle α faible ($\alpha < 10^\circ$), la trajectoire de P est quasi circulaire. Nous choisissons un angle $\alpha = 5^\circ$. La trajectoire correspondante est schématisée Fig. 3.1b. Dans ces conditions, le rayon de la trajectoire de P est de 2 mm soit dix fois supérieur au rayon du contact de l'ordre de 200 μm . Ainsi on peut approximer la trajectoire de P à l'échelle du contact comme rectiligne, avec une vitesse V uniforme dans le contact et une force de frottement F_t dans une seule direction. La position du contact gel/lentille sur le gel est fixée mais la surface de la lentille en contact avec le gel est renouvelée.

3.1.2 Conditions expérimentales

Le dispositif expérimental est schématisé Fig. 3.2. L'échantillon est un film mince de polydiméthylacrylamide (PDMA) d'épaisseur $e_0 \sim 1 \mu\text{m}$ à l'état gonflé. Le film de gel (a) est en contact avec une lentille de silice sphérique (b) de rayon de courbure $R = 23 \text{ mm}$ sous une force normale F_n comprise entre 20 et 500 mN. La force normale maximale est choisie telle que la fraction en eau ϕ du film de gel soit toujours supérieure au seuil de transition vitreuse ($\phi \approx 0.2$). La lentille est fixée par l'intermédiaire d'une pièce de centrage à une platine de

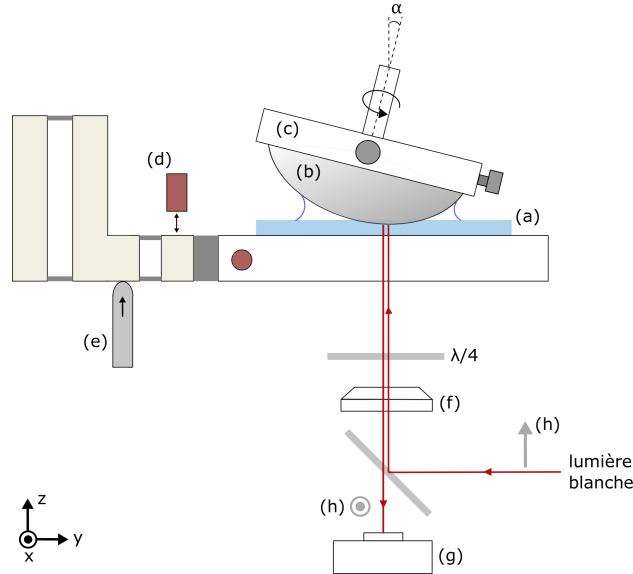


FIG. 3.2 Schéma du dispositif expérimental de frottement en rotation. Le substrat de verre recouvert d'un film mince d'hydrogel (a) est en contact avec une lentille de silice sphérique (b) fixée sur une pièce de centrage et montée sur une platine de rotation (c). L'axe de rotation est incliné d'un angle $\alpha = 5^\circ$ par rapport à l'axe z à l'aide d'une platine goniométrique. Le support de l'échantillon est monté sur des lames d'acier perpendiculaires aux axes x et z . Les forces normale et de frottement sont mesurées à partir de la déformation des lames par des capteurs capacitifs de déplacement (d). La force normale est asservie par un actionneur piézoélectrique associé à un système à lames (e). Le contact immergé dans une goutte d'eau est éclairé par une source de lumière blanche et les images sont enregistrées à l'aide d'un objectif (f), d'une caméra CMOS (g) et un montage optique constitué d'une lame semi-réfléchissante, de deux polariseurs croisés (h) et d'une lame quart d'onde.

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

rotation (*M060-DG, PI*) (c) permettant d'imposer des vitesses de rotation V_{rot} entre 0.01 et $13^\circ/s$ soit des vitesses de glissement $V = R \sin(\alpha) V_{rot}$ entre 0.4 et $450 \mu\text{m.s}^{-1}$. La platine de rotation est montée sur une platine goniométrique imposant un angle $\alpha = 5^\circ$ à l'axe de rotation par rapport à la normale au film de gel.

Les expériences sont réalisées dans l'eau en immergeant le contact dans une goutte d'eau déionisée. Les forces normales et tangentielles sont mesurées par un double système de cantilevers assurant le découplage des forces. Pendant toute la durée de l'expérience, la force de frottement et la force normale sont enregistrées avec une précision de l'ordre du mN à partir de la déflexion des lames mesurée par deux capteurs capacitifs (*CS02 et CS05, Microepsilon*) (d). Les raideurs des lames mesurées avec des poids sont $k_{\perp} = 1.01.10^5 \text{ N.m}^{-1}$ et $k_{\parallel} = 1.13.10^5 \text{ N.m}^{-1}$. Un actionneur piézoélectrique (*84060, PI*) (e) permet l'asservissement de la force normale, ceci pour compenser les légères variations d'enfoncement dues au décentrage résiduel de la lentille sur l'axe de rotation. Simultanément aux mesures de forces, des images du contact gel/lentilles sont enregistrées par une caméra CMOS (*SVS Vistek EXO250 MU3*) (g) avec une résolution sur 12 bits ($2048 \times 2448 \text{ pix}^2$). Le montage optique est identique à celui décrit dans le Chapitre 1 ainsi que la méthode de mesure de la taille du contact par interférométrie en lumière blanche. En particulier, la visualisation du contact nous assure de l'absence de film de lubrification entre la lentille et la surface du gel : un changement d'intensité moyenne dans le contact serait détecté pour un film d'eau d'épaisseur supérieure à 20 nm.

Une expérience typique comporte une phase d'indentation pendant laquelle la lentille s'enfonce dans le gel sous une force normale constante, sans glisser, pendant un temps supérieur au temps de relaxation poroélastique. Dans une seconde phase, la force normale est maintenue et une vitesse de rotation constante est appliquée à la lentille.

Pour éviter les écoulements poroélastiques, il faut empêcher tout déplacement du contact sur le gel et toute variation de l'enfoncement pendant l'expérience en dehors de la période d'indentation. Pour cela il est crucial que l'apex de la lentille soit confondu avec l'axe de rotation de la platine le plus précisément possible. En effet, un écart entre l'apex et l'axe de rotation se traduirait par une rotation de l'apex autour de l'axe : avec l'inclinaison de l'axe, cette rotation de l'apex se manifesterait par une variation sinusoidale de l'enfoncement de la lentille dans le gel pendant la rotation. Nous avons donc développé une méthode de centrage de la lentille sur l'axe. La lentille est montée sur une pièce de centrage conçue pour pouvoir ajuster finement la position de la lentille dans les deux directions perpendiculaires à l'axe de rotation tout en étant la plus raide possible une fois la position fixée. La première phase de centrage de la lentille sur son axe de rotation tire parti des propriétés optiques de la lentille : c'est un montage d'autocollimation (Fig. 3.3, 1). La lumière éclaire un réticule placé dans le plan focal objet de la lentille. Après passage à travers la lentille, les rayons sont réfléchis sur un miroir placé derrière la lentille : l'image du réticule se forme alors également dans le plan focal objet. Si la lentille tourne et que son centre optique n'est pas sur l'axe de rotation, l'image du réticule tourne également. Les vis de la pièce de centrage sont ajustées jusqu'à obtenir une image du réticule fixe. Après cette étape, la lentille est centrée à environ

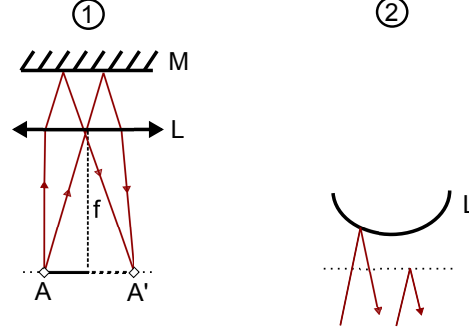


FIG. 3.3 Procédures de centrage de la lentille L sur son axe de rotation. 1) Auto-collimation : réticule A et son image A' 2) Interférences en anneaux de Newton

50 μm près. La seconde phase de centrage consiste à rapprocher la lentille de la surface du gel sec afin d'obtenir une figure d'interférences en anneaux de Newton par réflexion de lumière monochromatique sur la lentille (Fig. 3.3, 2). En faisant tourner la lentille, la figure d'interférence tourne aussi si l'apex n'est pas centré sur l'axe de rotation. Les vis sont ajustées pour obtenir une figure d'interférence fixe, le centre des anneaux d'interférences étant alors confondu avec l'axe de rotation. Après cette étape, la lentille est centrée à environ 3 μm près. Enfin, nous avons choisi d'asservir le montage en force normale pour compenser la légère variation d'enfoncement 2π -périodique de la lentille dans le gel subsistant après les étapes de centrage une fois l'axe de rotation incliné. Le contact est alors pratiquement fixe sur le gel lors des expériences de frottement.

3.1.3 Evaluation de l'effet d'un flux advecté par la rotation de la bille

La lentille est mise en mouvement par rapport à la surface du gel à la vitesse V , elle est immergée dans l'eau et enfoncée dans le film sur une profondeur d'indentation δ . L'eau dans laquelle la lentille et le film de gel sont immergés est donc advectée autour du contact. Nous allons examiner ici si ce flux d'advection peut conduire à une force de portance sur la bille et à une force de trainée. Dans ce qui suit, nous allons montrer que celles-ci sont nulles ou négligeables. Nous examinons ensuite si ce flux d'advection entre dans le film de gel qui est poreux.

La lentille enfoncée dans le film forme un coin d'eau autour du contact qui peut être assimilé à un dièdre avec un angle d'ouverture $\theta = a/R = 5.10^{-3}$ pour des valeurs typiques de $a = 100 \mu\text{m}$ et $R = 20 \text{ mm}$. En amont du contact, le flux advecté entraîne l'eau située au voisinage de la lentille vers le contact, tandis qu'en aval, l'eau proche de la lentille est entraînée loin du contact. Il peut donc y avoir une surpression en amont et une dépression en aval. Si on examine maintenant la géométrie de notre expérience "par le dessus", on observe que l'écoulement d'eau peut contourner la zone de contact, ce qui permet de régulariser toute divergence de la pression. La situation est schématisée sur la Fig. 3.4 de côté (a) et de dessus

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

(b), (c). Compte-tenu des vitesses typiques ($V = 0.1$ mm/s), de la taille R de la sphère et des

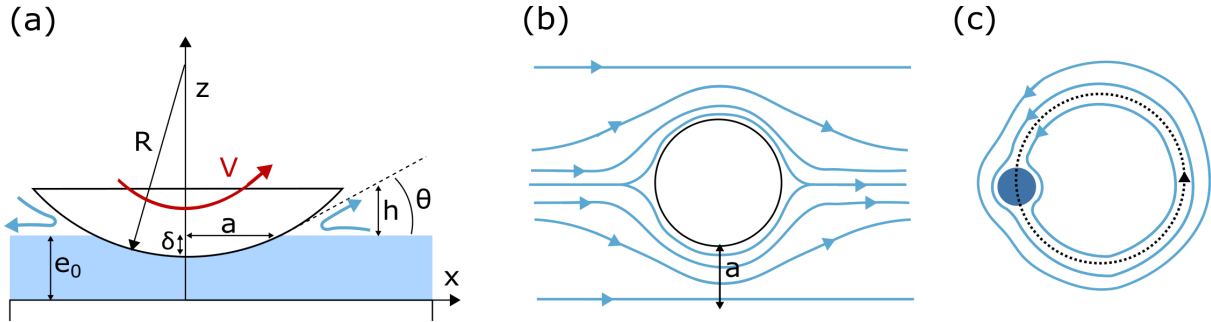


FIG. 3.4 (a) Schéma des coins d'eau formés par la lentille tournant sur le gel. Les flèches bleues schématisent le mouvement de l'eau. (b) Schéma du contact vu de dessus : les lignes de courant suivies par l'eau sont tracées en bleu. L'effet de la présence du contact sur les lignes de courant s'étend sur une zone de taille de l'ordre du rayon du contact a . (c) Vue d'ensemble de la trajectoire de l'eau (bleu) qui suit la trajectoire de la lentille (pointillés). Le contact est indiqué par un rond bleu foncé.

propriétés physiques de l'eau, l'écoulement est visqueux : il obéit à l'équation de Stokes avec les propriétés de symétrie et d'additivité qui en découlent. D'autre part, l'angle d'ouverture θ du coin est faible, si bien que l'extension latérale du coin d'eau est grande devant son épaisseur h , et les écoulements ont lieu en régime de lubrification. On sait dans ce cas que la force de portance varie comme $F_p \sim \eta V / \theta^2$ et celle de trainée comme $F_T = \eta V / \theta$ [56]. Ainsi, la force de trainée est θ fois plus faible que celle de portance, qui, elle, est positive.

Expérimentalement, nous avons évalué les effets du cisaillement visqueux de l'eau sur les forces normale et tangentielle dans la situation où la lentille affleure le film de gel sans le toucher ($\delta \simeq 0$). Au moment où la lentille est mise en glissement, nous ne mesurons pas de variation de F_t ni de l'enfoncement de la lentille dans la limite de la précision de nos mesures. Nous en déduisons que les effets visqueux de l'eau sur la lentille sont négligeables. Ils n'introduisent ni effet de portance ni de trainée.

Nous examinons maintenant la possibilité qu'un flux d'eau soit forcé dans le gel par le flux d'advection, c'est-à-dire que le gradient de pression qui s'établit dans le coin d'eau induise un écoulement dans le film de gel. Ce cas a été traité dans la littérature [57] dans un canal de hauteur h dont l'une des parois est un poreux et dans lequel un gradient de pression ∇p est appliqué. L'expression du rapport entre la vitesse de l'écoulement entraîné à la surface du poreux et la vitesse dans le canal est $\sqrt{D_p}/h$ où $\sqrt{D_p}$ est la taille caractéristique des pores. Le flux forcé dans le gel dans le coin d'eau est donc négligeable tant que h est supérieur à la taille de pore. Pour nos gels :

3.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

$$\eta = 10^{-3} Pa.s \quad (3.1)$$

$$\kappa = 5.10^{-16} SI \quad (3.2)$$

$$D_p = 5.10^{-19} m^2 \quad (3.3)$$

$$\sqrt{D_p} = 0.7nm \quad (3.4)$$

donc la vitesse d'entraînement à la surface du gel est toujours négligeable.¹

On considérera donc dans la suite que les écoulements visqueux autour du contact n'influencent ni force sur la lentille ni écoulement dans le film de gel.

1. On évalue le flux j_0 forcé sous le contact par la différence de pression entre les dièdres en amont et en aval (Fig. 3.4(a)). Dans le cas du dièdre, par souci de simplicité, nous considérons la ligne de courant médiane du contact ($y = 0$). Pour un gradient de pression donné $\frac{dp}{dx}$, la résistance hydraulique du coin d'eau s'écrit $12\eta/h^3$ où h est l'épaisseur locale du coin d'eau et η la viscosité. La résistance hydraulique du film de gel s'écrit $1/(e_0\kappa)$ où κ est la perméabilité du gel, avec $\kappa = D_p/\eta$. Les résistances du coin d'eau et du film deviennent égales lorsque l'épaisseur du coin d'eau s'amincit à h_0 avec $h_0^3 = 12D_p e_0$. Cette hauteur h_0 correspond à une distance au bord du contact $\lambda = h_0/\theta$ dans l'hypothèse du dièdre. Pour nos gels, nous avons les ordres de grandeur typiques suivants :

$$e_0 = 2.5\mu m \quad (3.5)$$

$$h_0 = (12\eta\kappa e_0)^{1/3} = 20nm \quad (3.6)$$

$$\lambda = \frac{h_0}{\theta} = 4\mu m \quad (3.7)$$

La surpression - ou la dépression en aval - est de l'ordre de $p_0 \sim \eta V/\theta h_0 = 10^{-4}$ Pa et la vitesse dans le gel s'écrit $j_0 = VD_p/h_0^2 = 5.10^{-3}V \ll V$: le flux forcé sous le contact est négligeable. Par ailleurs, la distance λ est négligeable devant la dimension latérale typique prise comme le rayon a du contact et la surpression p_0 peut être négligée devant le module élastique du film $\tilde{E} = 10^7$ Pa, le film n'est donc pas déformé.

3.2 Frottement en régime stationnaire

Nous réalisons tout d'abord des mesures de force de frottement et de rayon du contact en régime stationnaire, c'est-à-dire quand la force de frottement et le rayon du contact sont constants avec le temps. Nous faisons varier la vitesse, la chimie de surface de la lentille de silice ainsi que la force normale appliquée. Chaque mesure est moyennée sur 200 s environ à partir de la fin du régime transitoire. Les mesures sont réalisées sur un film de PDMA d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et de gonflement 1.8.

3.2.1 Effet de la physicochimie de l'interface

Nous nous intéressons ici à l'évolution de la force de frottement en fonction de la vitesse. Sur la Fig. 3.5a on trace la force de frottement F_t en fonction de la vitesse de glissement V sous une force normale de 100 mN pour trois surfaces fonctionnalisées : propyl, amino et octadecyl.

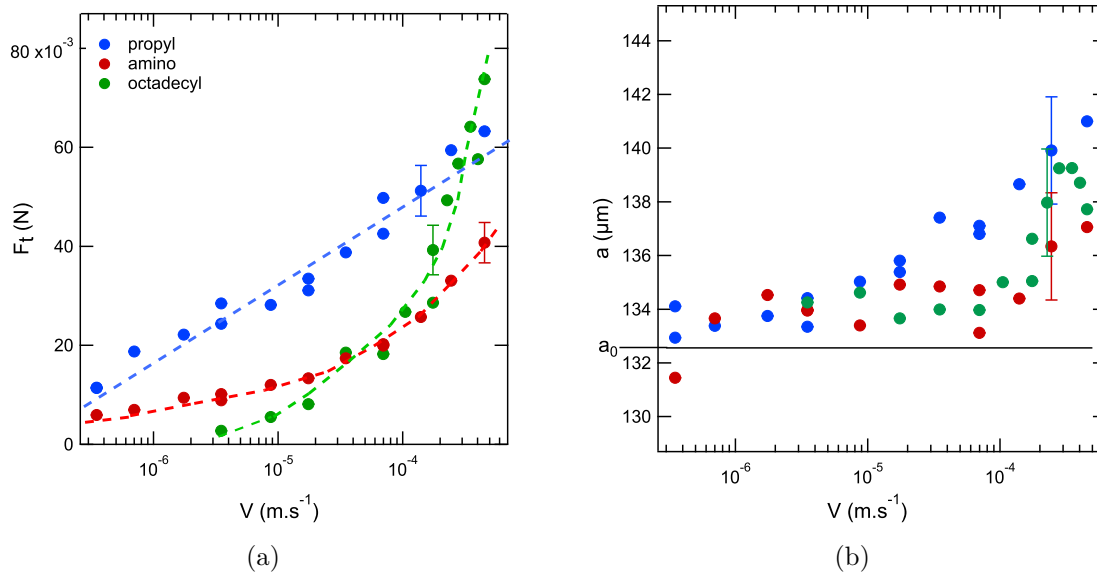


FIG. 3.5 Force de frottement F_t (a) et rayon du contact a (b) en fonction de la vitesse de glissement V sous une force normale $F_n = 100 \text{ mN}$ pour des lentilles silanisées propyl, amino et octadecyl. Echelle lin-log. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux. Le rayon du contact à l'équilibre d'indentation a_0 est marqué par un trait horizontal.

Les barres d'erreur en force représentent la variabilité sur un tour de lentille et l'incertitude sur la raideur des lames du montage. On mesure des amplitudes de force de frottement différentes selon la fonctionnalisation de la surface dans la gamme de vitesses étudiée. Pour la lentille silanisée propyl, la force de frottement augmente avec la vitesse avec une allure logarithmique. Pour les lentilles silanisées amino et octadecyl, on mesure également une force de frottement croissante avec la vitesse mais les allures sont différentes. L'effet important de la chimie de surface de la lentille sur les propriétés de frottement confirme l'importance des interactions interfaciales dans ces conditions expérimentales.

3.2. FROTTEMENT EN RÉGIME STATIONNAIRE

La Figure 3.5b représente les valeurs de rayon du contact en fonction de la vitesse pour chacune des surfaces. On constate une augmentation de la taille du contact avec la vitesse, avec une forme légèrement différente quand la chimie de surface est modifiée. À vitesse très faible, le rayon du contact tend vers a_0 le rayon à l'équilibre d'indentation. L'effet de la chimie de surface sur la taille du contact est inattendu car a ne devrait a priori dépendre que des propriétés du gel, et rester constant égal à a_0 car la force normale appliquée est constante : le contact étant stationnaire sur le gel, nous n'attendons pas d'effet poroélastique.

En fait, nous mesurons ici un ré-enfoncement de la lentille dans le gel qui débute dès l'application d'une vitesse non nulle. L'évolution temporelle du rayon de contact pour les trois chimies de surface de lentille est tracée sur la Fig. 3.6, à vitesses et forces normales identiques. Pendant la phase d'indentation, le rayon atteint la valeur d'équilibre a_0 et ce quelle que soit la physico-chimie de l'interface. Quand la vitesse est appliquée, le rayon croît jusqu'à atteindre une nouvelle valeur d'équilibre différente suivant la physico-chimie de la lentille. Ce ré-enfoncement se produit sur un temps de l'ordre du temps poroélastique τ qui est de 20 s pour ce film de PDMA sous une force normale de 100 mN : la variation de rayon ressemble à celle que l'on obtiendrait si une force normale supplémentaire était appliquée sur le film, entraînant un drainage poroélastique. Ici, une augmentation de rayon d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$ à partir de $a_0 = 132\text{ }\mu\text{m}$ correspond à une augmentation d'enfoncement δ d'environ 30 nm à partir de $\delta_0 \approx 410\text{ nm}$. Nous vérifions que cette force n'est pas due à un couplage mécanique

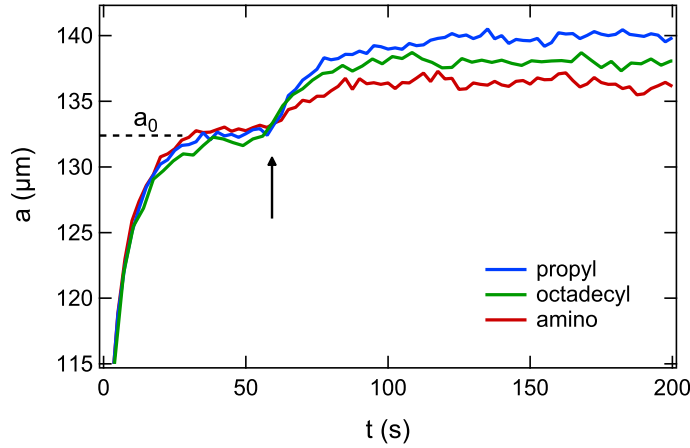


FIG. 3.6 Rayon de contact a en fonction du temps t . Le temps $t = 0$ est pris à l'application de la force normale $F_n = 100\text{ mN}$ et la flèche indique le début du glissement à $V = 240\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. Le rayon à l'équilibre d'indentation statique a_0 est indiqué en pointillés.

entre la force tangentielle et la force normale venant du montage expérimental. Par ailleurs, en améliorant le montage optique utilisé dans le dispositif de frottement en déplacement rectiligne décrit dans le Chapitre 1, notamment en augmentant la résolution de la caméra utilisée et en ajoutant un filtre optique passe-bas, nous avons également mesuré un léger ré-enfoncement dans le régime de basses vitesses ($Pe < 1$) dans la géométrie de glissement

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

en translation linéaire que nous n'avons pas détecté jusqu'à présent (à grandes vitesses le rayon de contact diminue à cause de la force de portance).

Dans cette partie, nous mettons en évidence un effet important de la chimie de surface de la lentille sur les forces de frottement mesurées et sur leur variation avec la vitesse. La sollicitation du gel en frottement cause un enfoncement supplémentaire de la lentille dans le gel qui se traduit par une augmentation de la taille du contact. Ce ré-enfoncement dépend de la chimie de surface, augmente avec la vitesse de glissement et est observé dans les deux géométries expérimentales (contact migrant ou stationnaire).

Remarquons que nous nous sommes limités ici à des surfaces de silice fonctionnalisées. Nous avons aussi effectué des expériences avec une lentille de silice non fonctionnalisée, nettoyée par immersion dans une solution piranha, rincée dans l'eau puis placée 30 min sous UV/O₃ en comparaison avec une lentille fonctionnalisée propyl. Les données de force de frottement et de rayon de contact en fonction de la vitesse sont présentées sur les Fig. 3.7a et 3.7b sur un film de PDMA d'épaisseur $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$ et de gonflement 2.3. Nous obtenons les mêmes forces de frottement et la même évolution de la taille du contact avec la vitesse pour les deux surfaces, lorsque l'expérience est réalisée sur la surface de silice fraîchement nettoyée. Nous discuterons dans le Chapitre 4 de cette similarité de comportement entre propyl et silice nue : nous l'attribuons à la présence de groupes hydroxyles non silanisés et accessibles sur la surface propyl. Cependant, les forces de frottement mesurées sur la surface de silice

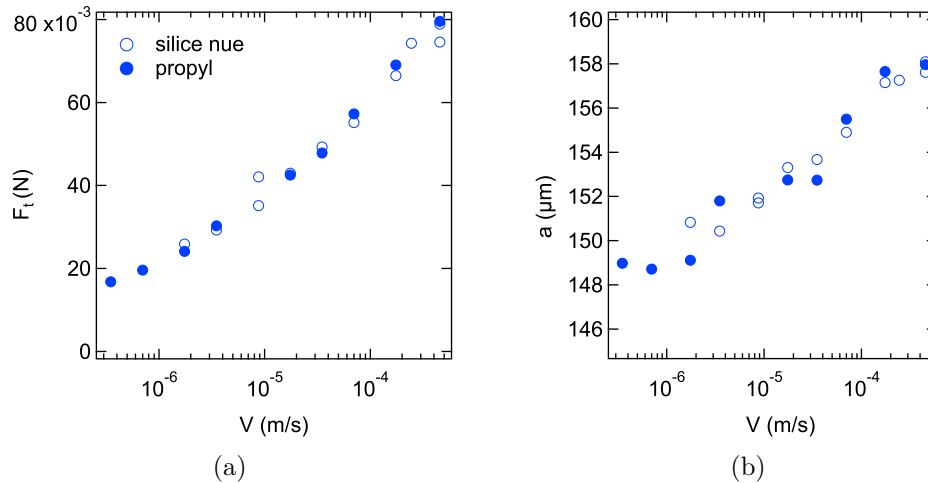


FIG. 3.7 Force de frottement F_t (a) et rayon de contact a (b) en fonction de la vitesse de glissement V en lin-log sous une force normale $F_n = 100 \text{ mN}$, pour une surface silanisée propyl et une surface de silice nue nettoyée.

nue ne sont pas stables dans le temps : elles diminuent de moitié en l'espace d'une journée tandis que les surfaces fonctionnalisées sont stables pendant plusieurs mois. C'est pourquoi nous travaillons dans la suite uniquement sur des surfaces fonctionnalisées.

3.2.2 Effet de la force normale

Nous testons ensuite la dépendance en force normale des forces de frottement. Sur les Fig. 3.8a et 3.8b, on trace les évolutions respectives de la force de frottement et du rayon de contact en fonction de la vitesse de glissement sous des forces normales de 50, 100 et 200 mN avec une lentille fonctionnalisée propyl.

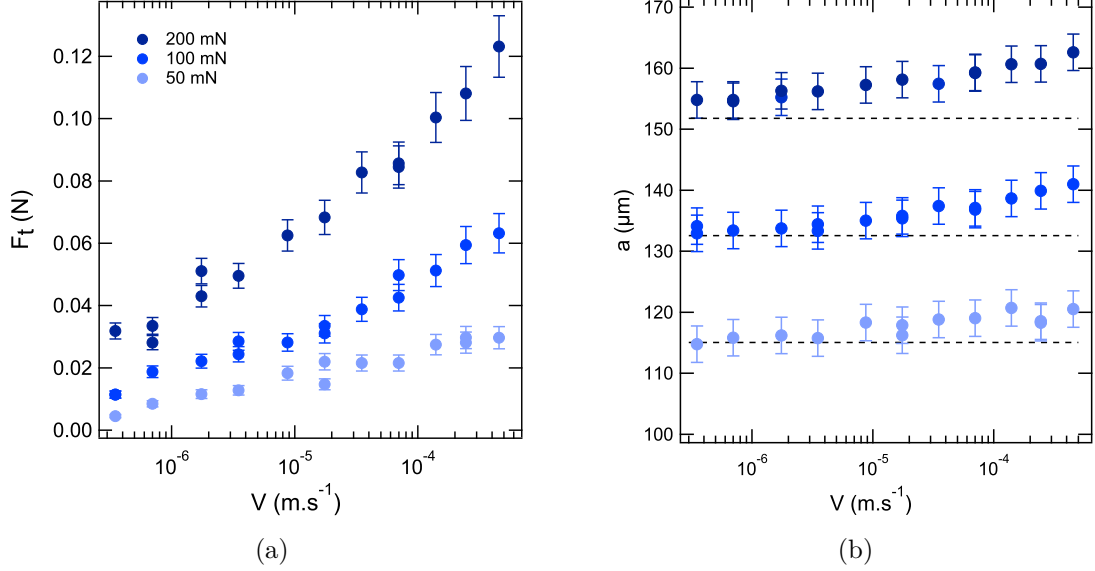


FIG. 3.8 Force de frottement F_t (a) et rayon de contact a (b) en fonction de la vitesse de glissement V en lin-log. Forces normales appliquées : 50, 100 et 200 mN. Lentille silanisée propyl. Les lignes pointillées indiquent le rayon d'équilibre d'indentation a_0 pour chacune des forces normales.

On constate que l'évolution logarithmique de la force de frottement avec la vitesse est maintenue. Quand la force normale augmente, la force de frottement est plus importante sur toute la gamme de vitesse explorée. Le rayon de contact augmente toujours avec la vitesse et ce d'autant plus que la force normale est importante. L'effet est le même dans le cas des lentilles fonctionnalisées amino et octadecyl : l'augmentation de la force normale augmente les forces de frottement mesurées tout en gardant la même allure de courbe $F_t(V)$, et le ré-enfoncement augmente quand la force normale augmente.

La force de frottement en fonction de la force normale appliquée à vitesse fixée est tracée Fig. 3.9, pour trois vitesses de glissement entre 0.6 et 240 μm.s⁻¹. La force de frottement a une dépendance quasi-linéaire en force normale. Cependant, tracer la force de frottement normalisée par la force normale en fonction de la vitesse ne permet pas d'obtenir une courbe maîtresse sur toute la gamme de vitesse.

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

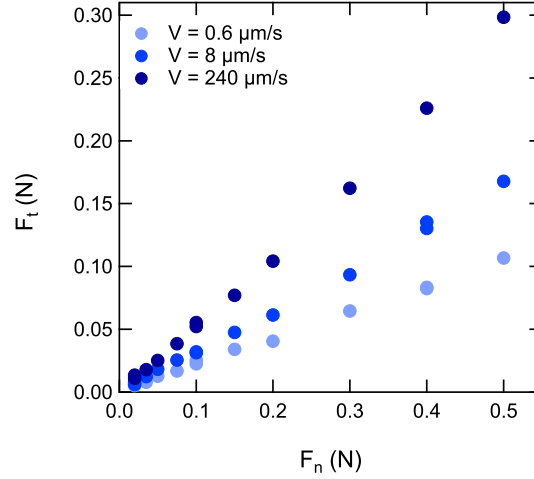


FIG. 3.9 Force de frottement mesurée F_t en fonction de la force normale appliquée F_n pour trois vitesses de glissement V . Lentille fonctionnalisée propyl.

Nous explorons alors la dépendance en taille de contact. La Fig. 3.10a représente la force de frottement en fonction de la taille de contact pour la lentille fonctionnalisée propyl à trois vitesses différentes. Sur la Fig. 3.10b, nous comparons les données de $F_t(a)$ pour les lentilles silanisées propyl et amino. On observe une dépendance proche d'une loi de puissance en a^4

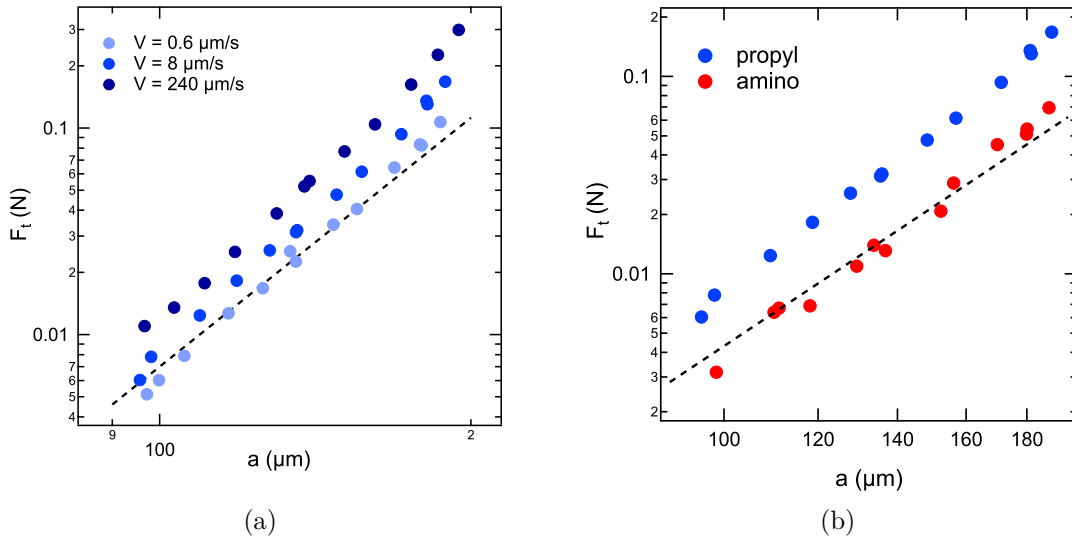


FIG. 3.10 (a) Force de frottement F_t en fonction du rayon de contact a pour trois vitesses de glissement V en échelle log-log. Lentille fonctionnalisée propyl. La ligne pointillée est en a^4 . (b) Force de frottement F_t en fonction du rayon de contact a à la vitesse $V=8 \mu\text{m.s}^{-1}$ en échelle log-log pour des lentilles silanisées amino et propyl. La ligne pointillée est en a^4 .

de la force de frottement, et ce pour les différentes chimies de surface. Dans le Chapitre 1, nous montrions qu'à vitesse nulle, la force normale appliquée est proportionnelle à a_0^4 où a_0 est le rayon du contact à l'équilibre de drainage poroélastique. Ici, lorsque la vitesse est non nulle, on mesure $a > a_0$ et la force de frottement semble proportionnelle à une "force normale

3.2. FROTTEMENT EN RÉGIME STATIONNAIRE

effective” variant en a^4 .

On trace sur la Fig. 3.11a la force de frottement en fonction de la vitesse pour des forces normales comprises entre 20 mN et 200 mN et pour les chimies de surfaces propyl, amino et octadecyl. La Fig. 3.11b est constituée des mêmes données de F_t normalisées par a^4 . Nous obtenons une courbe maîtresse pour chaque fonctionnalisation de surface : diviser F_t par a^4 permet de prendre en compte l’effet de la force normale, il reste alors un effet de la physicochimie de l’interface.

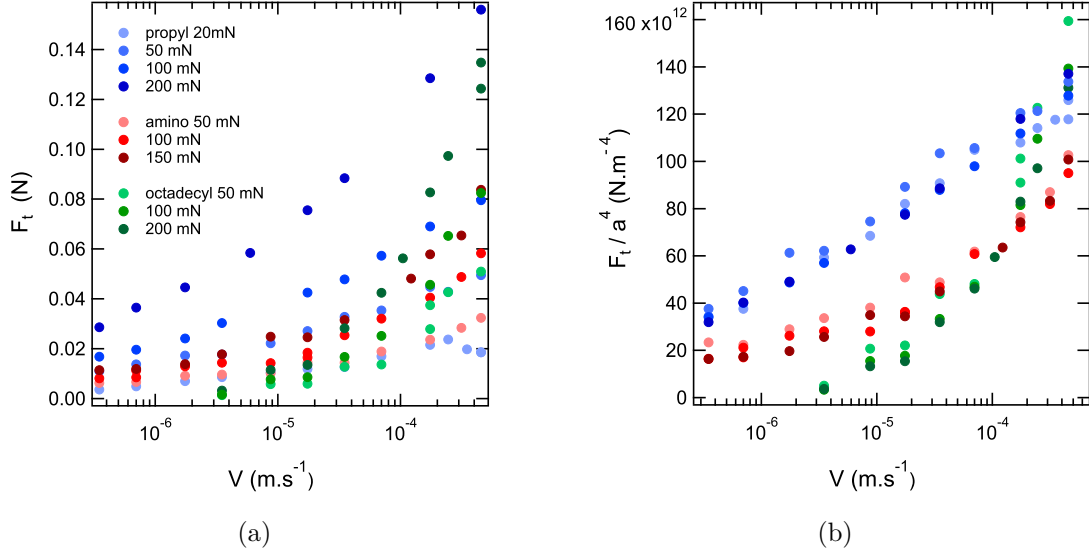


FIG. 3.11 (a) Force de frottement F_t en fonction de la vitesse de glissement V pour différentes forces normales appliquées et différentes surfaces de lentilles. (b) Force de frottement F_t divisée par a^4 en fonction de la vitesse de glissement V .

Dans cette partie, nous avons mis en évidence un effet important de la force normale imposée sur les forces de frottement mesurées. Nous montrons que les forces de frottement F_t évoluent en puissance environ égale à 4 de la taille du contact et ce pour toutes les vitesses et physico-chimies de surface considérées. Nous utiliserons cette loi empirique pour nous affranchir des effets de taille du contact lors de l’étude du régime transitoire, cependant l’origine de cette dépendance en force normale reste à discuter.

3.2.3 Discussion des expériences de déplacement rectiligne

Revenons maintenant sur les expériences discutées dans le Chapitre 1, dans lesquelles un déplacement rectiligne était imposé à la lentille par rapport au gel. Dans cette géométrie, nous avons vu que l'évolution du rayon du contact était expliquée de façon robuste par les phénomènes de transport poroélastique, entraînant l'émergence d'une force de portance se traduisant par une diminution des tailles de contact à grande vitesse. L'estimation des forces de frottement était faite à partir de la dissipation visqueuse prédite par le modèle de contact poroélastique en loi d'échelle, en négligeant toute interaction moléculaire à l'interface de glissement. Nous revoyons ici cette hypothèse en testant les différentes fonctionnalisations de surface de lentilles dans cette géométrie en déplacement rectiligne.

On trace sur les Fig. 3.12a et Fig. 3.12b les évolutions respectives de la force de frottement et du rayon de contact avec la vitesse de glissement mesurées sur les deux expériences (déplacement rectiligne et rotation) à la même force normale imposée de 100 mN. Les trois chimies de surface propyl, amino et octadecyl sont testées pour des lentilles de rayon de courbure $R = 23$ mm identique et sur le même film de gel. Pour chaque chimie de surface, en

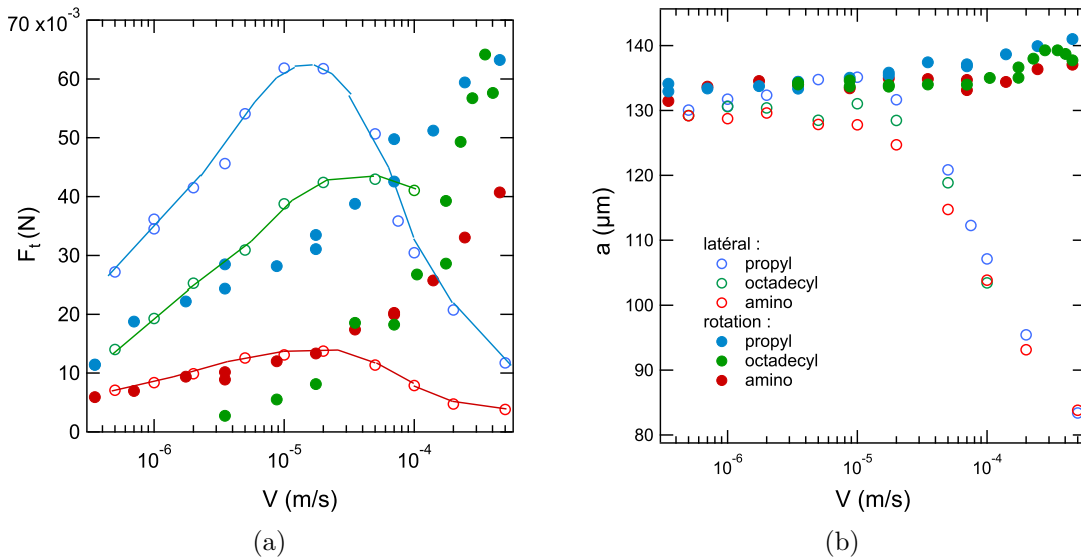


FIG. 3.12 Force de frottement F_t (a) et rayon de contact a (b) en fonction de la vitesse de glissement V sous une force normale de 100 mN sur l'expérience de frottement en déplacement rectiligne (marqueurs creux) et sur l'expérience de frottement en rotation (marqueurs pleins). Trois fonctionnalisations de surfaces sont testées. Les traits sont ajoutés pour faciliter la lecture.

déplacement rectiligne, la force de frottement décroît à grande vitesse de façon synchronisée avec la décroissance du rayon de contact : ce comportement a été discuté dans le Chapitre 1. Les forces de frottement sont différentes suivant la chimie de surface de la lentille ce qui signifie que le frottement n'est pas simplement dû à la dissipation visqueuse d'origine poroélastique mais également à une contribution interfaciale qui avait été négligée jusqu'alors. D'autre part, pour la même chimie de surface, les niveaux de frottement mesurés sont du même ordre de grandeur dans les deux géométries de frottement : si le frottement en déplacement recti-

3.2. FROTTEMENT EN RÉGIME STATIONNAIRE

ligne est la somme d'une contribution poroélastique et d'une contribution interfaciale, cette dernière est non négligeable.

A la lumière des observations faites sur l'expérience de frottement en rotation où le frottement est dominé par les phénomènes d'interaction moléculaire, nous testons la dépendance de la force de frottement en puissance 4 du rayon de contact a . La force de frottement divisée par a^4 est tracée sur la Fig. 3.13a en fonction de la vitesse de glissement, pour les trois fonctionnalisations de surface et à différentes forces normales imposées. On peut voir que la normalisation par a^4 permet à nouveau de regrouper les données à différentes forces normales sur une courbe maîtresse pour chaque chimie de surface. Les courbes obtenues sont croissantes avec la vitesse : la diminution du rayon de contact semble avoir été prise en compte par cette normalisation ce qui redresse les courbes de force de frottement. Ainsi, dans la géométrie en

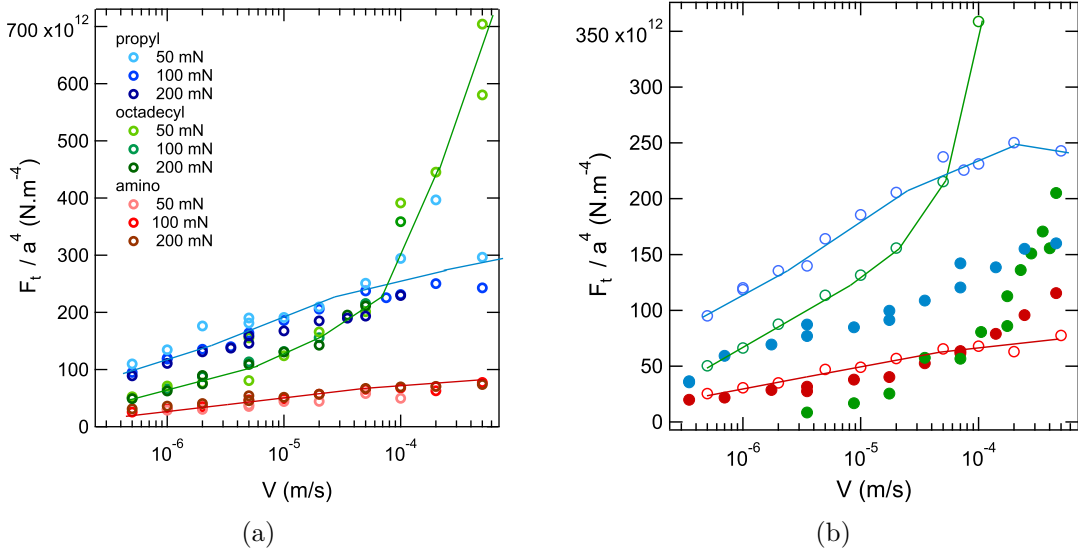


FIG. 3.13 Force de frottement normalisée F_t/a^4 en fonction de la vitesse V (a) à différentes forces normales (b) sous une force normale de 100 mN. Marqueurs creux : expérience en déplacement rectiligne. Marqueurs pleins : expérience en rotation. Trois chimies de surface de lentille sont testées.

déplacement rectiligne, le frottement dépend de la taille du contact de la même façon que dans la géométrie en rotation dans laquelle seules les interactions interfaciales expliquent le frottement.

Sur la Fig. 3.13b, on trace ces mêmes données de F_t/a^4 en déplacement rectiligne à une seule force normale imposée de 100 mN, en comparaison avec les données de F_t/a^4 mesurées sur l'expérience de frottement en rotation. Pour la même chimie de surface, la forme de la courbe est proche dans les deux géométries. Pour les surfaces silanisées propyl et octadecyl, les forces de frottement sont plus importantes en déplacement rectiligne qu'en rotation. Pour la surface silanisée amino, les forces de frottement sont du même niveau dans les deux géométries, ce qui suggère que la contribution poroélastique est en fait très faible si elle s'ajoute à une contribution interfaciale. Nous discuterons de ces différences entre les chimies de surface

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

dans la partie 4.2. Rappelons enfin que le phénomène de ré-enfoncement, que nous avons associé au frottement interfacial, a été également mesuré dans la géométrie en déplacement rectiligne, ce qui confirme notre hypothèse.

Dans cette partie, la similarité entre les forces de frottement mesurées dans la géométrie en déplacement rectiligne avec celles mesurées dans la géométrie en rotation suggère une révision du modèle décrit par Delavoipière et al. [29] et résumé dans le Chapitre 1. La dépendance de la taille du contact avec la vitesse semble être bien décrite par le modèle de contact poroélastique. Cependant, nous pensons que la dissipation visqueuse d'origine poroélastique est en fait très faible et que la force de frottement est plutôt dictée par les interactions moléculaires à l'interface de glissement.

3.3 Étude des transitoires de frottement

Nous venons de caractériser le frottement d'origine interfaciale en régime stationnaire. Nous nous interrogeons maintenant sur le rôle des interactions interfaciales pendant le régime transitoire au début du glissement, après un temps statique où la surface de silice est maintenue au contact du gel : les interactions mises en jeu évoluent-elles pendant la phase de contact statique ? Cette modification éventuelle dépend-elle de la chimie de surface de la lentille ?

3.3.1 Description de l'expérience

Nous réalisons ici des mesures de force de frottement et de taille du contact pendant le régime transitoire, soit juste après l'application d'une vitesse de glissement non nulle. La Fig. 3.14 présente la force normale et la vitesse imposées, ainsi que la force de frottement et le rayon de contact mesurés en fonction du temps pour une expérience typique effectuée avec une lentille fonctionnalisée propyl. L'expérience comporte une phase d'indentation pendant un temps t_{dwell} où la vitesse est nulle et la force normale est constante (a), suivie d'un régime transitoire à partir de l'application de la vitesse constante (b) et laissant place au régime stationnaire quand la force de frottement et le rayon de contact ne varient plus (c). Pendant

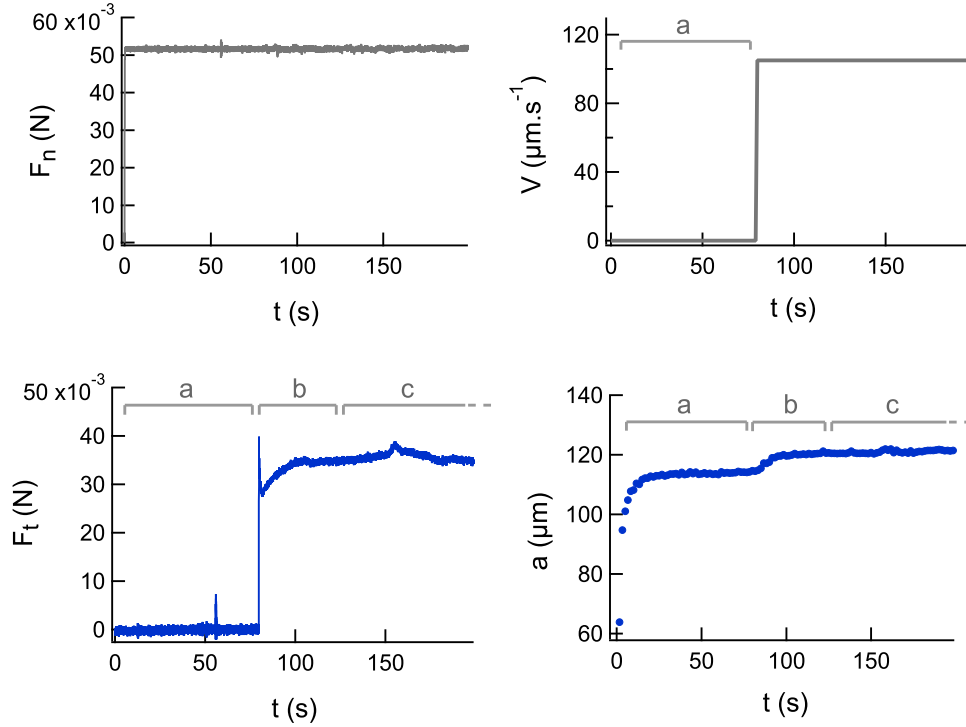


FIG. 3.14 Force normale imposée F_n , vitesse imposée V , force de frottement mesurée F_t et rayon de contact mesuré a . Partie a : phase d'indentation durant t_{dwell} . Partie b : régime transitoire. Partie c : régime stationnaire. Le temps de contact statique t_{dwell} vaut 80 s. Lentille silanisée propyl.

le temps t_{dwell} , la lentille sphérique s'enfonce dans le gel. La taille de contact augmente jusqu'à atteindre l'équilibre poroélastique si t_{dwell} est supérieur au temps poroélastique τ .

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

Nous cherchons ici à évaluer l'effet de la physico-chimie de l'interface, du temps de contact statique t_{dwell} et de la vitesse de glissement sur le régime transitoire.

3.3.2 Effet de la physico-chimie de la surface

Nous comparons deux chimies de surface : amino et propyl. Les évolutions temporelles de la force de frottement et du rayon de contact en fonction du temps sont tracées sur la Fig. 3.15 après un temps de contact statique de 1000 s, à mêmes force normale et vitesse imposées. Les

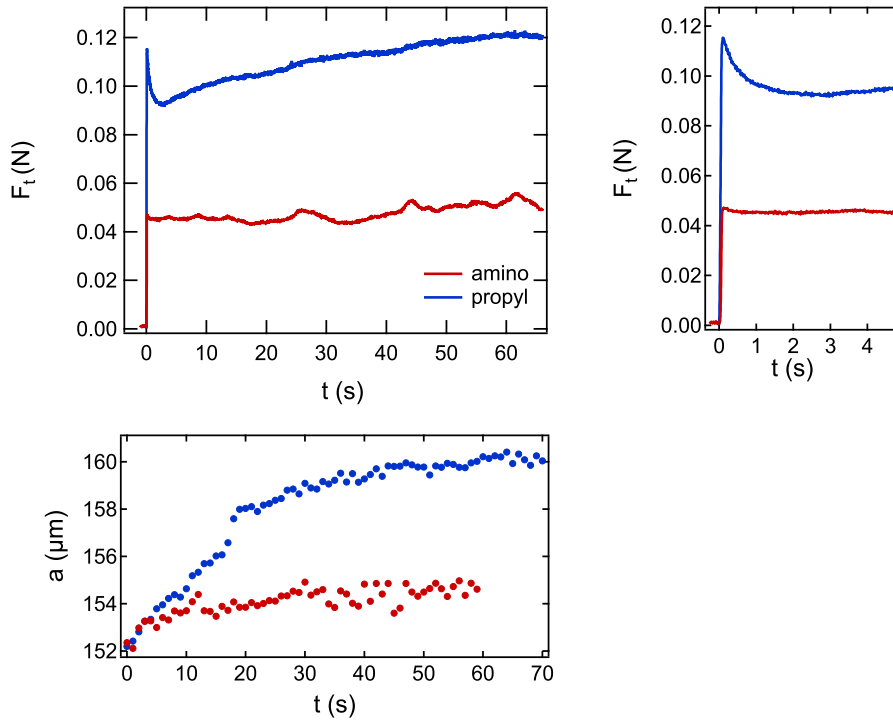


FIG. 3.15 Force de frottement (haut) et rayon de contact (bas) en fonction du temps lors du régime transitoire sous une force normale $F_n = 200$ mN pour des lentilles fonctionnalisées amino et propyl, après un temps de contact statique de 1000 s. Le temps $t = 0$ est pris dès l'application de la vitesse $V = 104 \mu\text{m.s}^{-1}$. A droite : zoom au temps court de l'évolution de la force de frottement.

comportements observés pendant le régime transitoire sont très différents suivant la chimie de la lentille. Dans le cas d'une surface silanisée amino, la force de frottement varie très peu pendant le régime transitoire à l'exception de légers reliefs qui sont 2π périodiques pendant la rotation et qui pourraient être liés à des irrégularités dans la fonctionnalisation de surface de la lentille, qui s'étendent sur des distances de l'ordre du demi millimètre. Le rayon du contact augmente faiblement à la mise en glissement ($\sim 2 \mu\text{m}$), c'est le ré-enfoncement mentionné plus tôt. Le régime stationnaire est atteint au bout d'environ 25 s. Pour la surface silanisée propyl, la force de frottement présente un pic au moment de la mise en glissement d'une durée d'environ 2 s puis la force de frottement augmente jusqu'à atteindre le régime stationnaire, de façon synchronisée avec l'augmentation du rayon du contact qui s'étend sur environ 50 s. Des expériences effectuées avec la surface octadecyl ont également montré l'existence de pics

3.3. ÉTUDE DES TRANSITOIRES DE FROTTEMENT

de force de frottement importants lors du début du glissement, mais ces pics n'ont pas pu être analysés proprement car les signaux de forces de frottement présentaient des variations 2π -périodiques trop importantes.²

Quand la vitesse est appliquée, une mise en glissement ou stiction a lieu au niveau de l'interface gel/lentille pendant laquelle le contact passe de l'état statique à l'état de glissement établi. La condition de glissement est décrite pour des élastomères comme se propageant progressivement de la périphérie vers le centre du contact [58, 59]. Dans le cas d'un film, en considérant que sa déformation en cisaillement ne dépasse pas 100 %, ce phénomène devrait avoir lieu lors d'un déplacement latéral inférieur à e_0 l'épaisseur du gel. Pour la vitesse considérée ici, un déplacement de l'ordre de $3\text{ }\mu\text{m}$ correspond à un temps de l'ordre de 0.03 s : la condition de glissement complet du contact est donc atteinte bien avant la fin du pic de force observé ici. Il ne s'agit donc pas d'un pic de stiction mais d'un régime transitoire du glissement.

Dans la suite nous caractérisons l'effet du temps de contact statique et de la vitesse de glissement sur ce pic de force de frottement observé avec la surface fonctionnalisée propyl, pour comprendre son origine physique.

3.3.3 Effet du temps de contact statique

Nous réalisons des expériences avec la surface fonctionnalisée propyl en faisant varier le temps de contact statique entre 2 et 1000 s, à force normale et vitesse fixée. Les mesures de force de frottement et de rayon de contact en fonction du temps sont présentées sur la Fig. 3.16.

Pour des temps de contact statique t_{dwell} inférieurs à environ 60 s, le rayon de contact à $t = 0$ augmente quand t_{dwell} augmente : pour ces temps, la relaxation poroélastique est encore en cours et la sphère s'enfonce dans le gel. Quand le glissement commence, le rayon continue de croître et la force de frottement augmente sur la même échelle de temps. Pour ces temps courts, il est difficile de distinguer l'effet de la poroélasticité d'autres effets, même si il semble qu'un pic initial de force de frottement s'accroît quand le temps de contact statique augmente.

Lorsque t_{dwell} est supérieur à 60 s, le rayon de contact à $t = 0$ est égal à a_0 le rayon à l'équilibre d'indentation. Les courbes de rayon en régime transitoire sont superposées et décrivent le ré-enfoncement évoqué en partie 3.2. Les signaux de force de frottement sont croissants sur la même durée que celle du ré-enfoncement, à l'exception d'un pic initial dont l'amplitude semble augmenter avec le temps de contact statique. L'effet du temps sur ce pic de force est difficile à quantifier car la force de frottement semble très liée à la variation de taille de contact.

2. En régime stationnaire, les signaux de force de frottement ont été moyennés sur plusieurs tours de lentille.

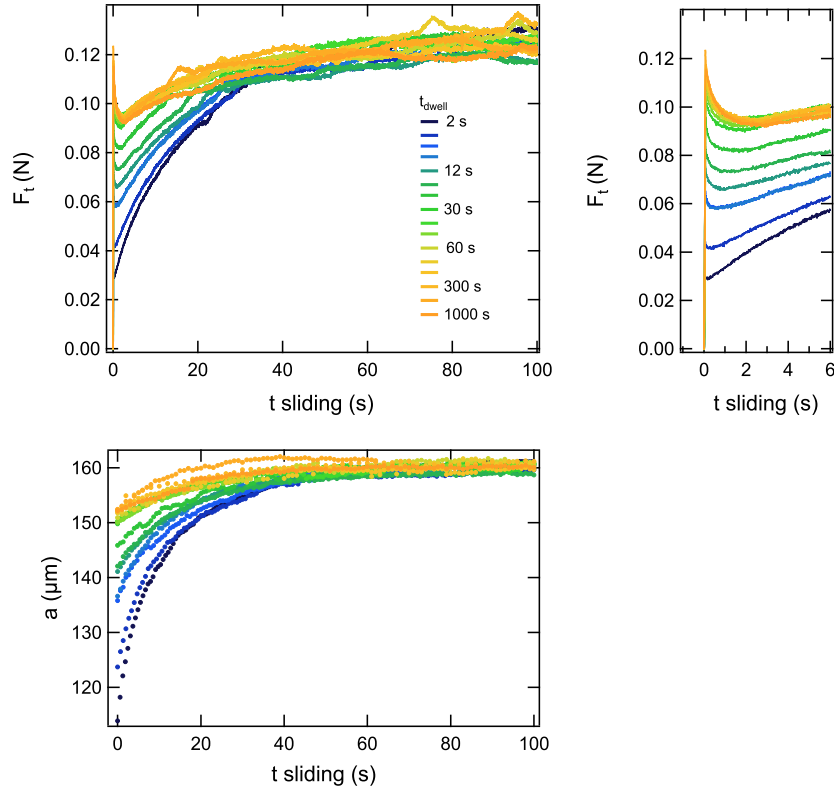


FIG. 3.16 Force de frottement (haut) et rayon de contact (bas) en fonction du temps lors du régime transitoire sous une force normale $F_n = 200$ mN avec une lentille silanisée propyl. Vitesse $V = 104 \mu\text{m.s}^{-1}$ imposée à $t = 0$. Temps de contact statique t_{dwell} variable entre 2 et 1000 s. A droite : zoom au temps court de l'évolution de la force de frottement.

Mis à part le pic de force de frottement initial, les variations de force de frottement sont reliées aux variations de taille de contact a . Ce constat rejoint les observations faites en régime stationnaire où nous avons montré que les forces de frottement évoluent en a^4 . Pour s'affranchir des effets de taille de contact, nous testons donc une normalisation de la force de frottement par a^4 . On note $F_{t,a^4} = F_t/a^4$ et on trace l'évolution temporelle de cette force normalisée sur la Fig. 3.17.

Après normalisation il ne reste plus que le pic de force de frottement à la mise en glissement même pour des temps plus courts que le temps poroélastique. L'amplitude de ce pic augmente avec le temps de contact statique. Le déplacement de la lentille par rapport au gel est indiqué sur l'axe supérieur, les données en déplacement étant corrigées de la raideur du montage. Nous observons que ce pic de F_t s'étend sur une distance qui est de l'ordre du rayon du contact soit $a_0 \approx 150 \mu\text{m}$ lorsque les temps de contact statique sont supérieurs à environ 60 s (le temps d'atteindre l'équilibre poroélastique).

3.3. ÉTUDE DES TRANSITOIRES DE FROTTEMENT

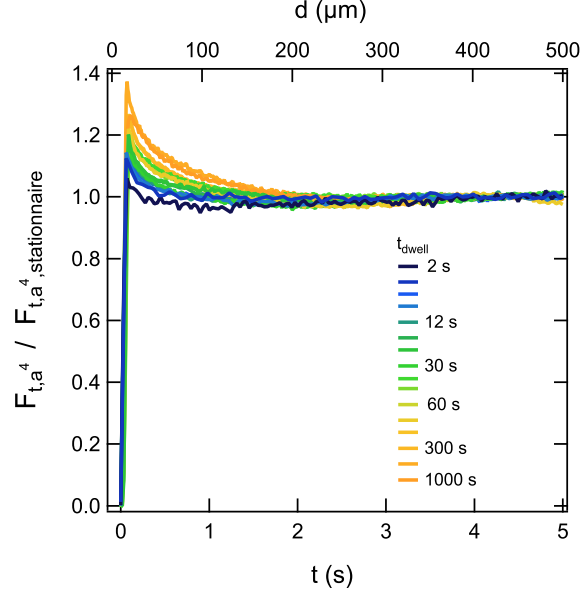


FIG. 3.17 Force de frottement normalisée F_{t,a^4} divisée par sa valeur stationnaire $F_{t,a^4,stationnaire}$ en fonction du temps de glissement t (bas) et de la distance d parcourue par la lentille par rapport au gel (haut). Les données sont celles de la Fig. 3.16.

L'augmentation de l'amplitude du pic avec t_{dwell} que nous observons suggère un phénomène de vieillissement de l'interface gel/lentille pendant le temps de contact statique : un contact nouvellement formé présente des forces de frottement plus faibles qu'un contact maintenu à l'équilibre pendant un temps long.

3.3.4 Effet de la vitesse de glissement

Pour un temps de contact statique fixé de 500 s, nous faisons varier la vitesse de glissement entre 3.10^{-6} et $250.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, à force normale fixée et avec la surface fonctionnalisée propyl. Les courbes de force de frottement en fonction du temps et en fonction du déplacement de la lentille par rapport au gel sont tracées Fig. 3.18a et Fig. 3.18b respectivement.

Les amplitudes de force de frottement stationnaire dépendent de la vitesse, nous l'avons montré dans la partie 4.2. La durée du pic de force de frottement est différente suivant la vitesse de glissement imposée. En traçant les données en fonction du déplacement de la lentille par rapport au gel, on remarque que la durée de relaxation du pic semble plutôt être liée à une certaine distance parcourue qui est de l'ordre de grandeur du rayon du contact $a \approx 150 \text{ μm}$.

Nous normalisons les valeurs de force de frottement pour faire ressortir le pic initial de la même façon que dans la partie précédente : on note $F_{t,a^4} = F_t/a^4$ et on divise cette grandeur par sa valeur en régime stationnaire pour s'affranchir des variations liées au ré-enfoncement et à la dépendance du stationnaire en vitesse. Les données sont tracées sur la Fig. 3.19a en fonction du déplacement de la lentille par rapport au gel.

De façon assez surprenante, l'amplitude et la relaxation du pic de force de frottement dépendent

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

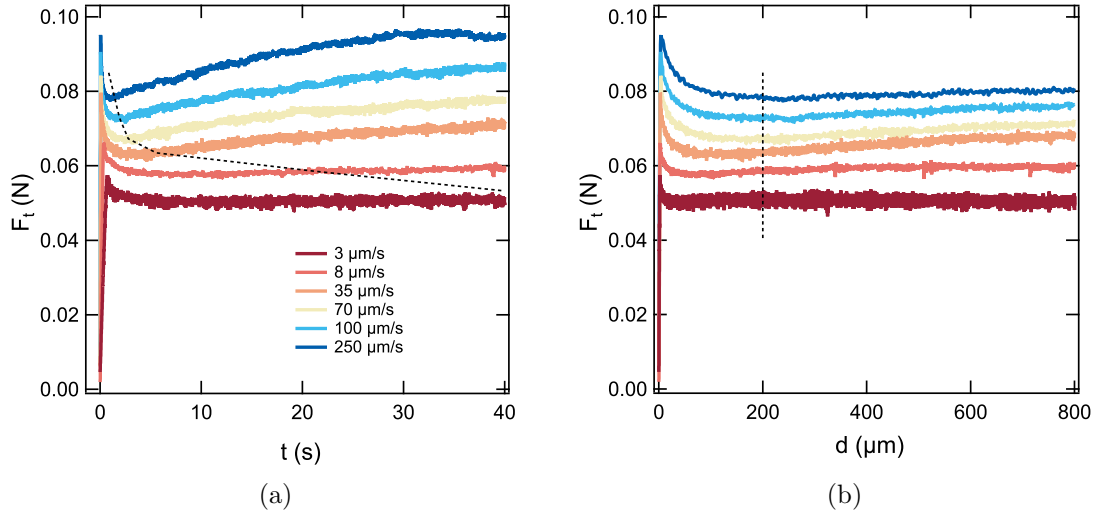


FIG. 3.18 Force de frottement F_t en fonction du temps (gauche) et du déplacement par rapport au gel d (droite) lors du régime transitoire sous une force normale $F_n = 200$ mN à vitesse variable entre 3 et 250 $\mu\text{m/s}$. Les traits pointillés désignent une distance parcourue identique pour chacune des vitesses.

peu de la vitesse. La relaxation a bien lieu sur une distance de l'ordre de grandeur du rayon du contact $a \approx 150$ μm , c'est à dire un peu avant le renouvellement complet de l'interface de contact.

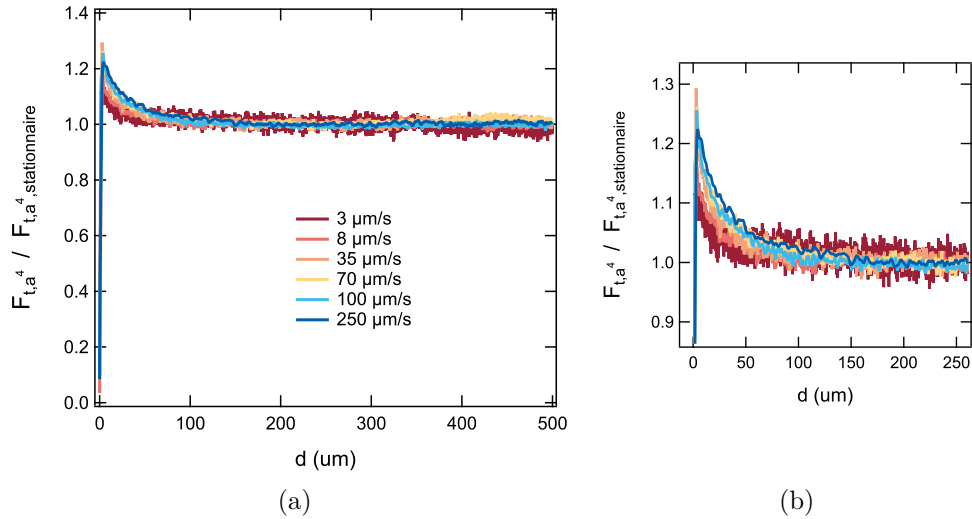


FIG. 3.19 Force de frottement normalisée F_{t,a^4} divisée par sa valeur stationnaire $F_{t,a^4,stationnaire}$ en fonction de la distance d parcourue par la lentille par rapport au gel (a), zoom sur le pic de force (b).

Ces observations suggèrent un phénomène de vieillissement de l'interface gel/lentille durant le temps de contact statique qui tend à augmenter le frottement. Lorsque le glissement commence, l'interface "vieille" du contact est peu à peu remplacée par une interface "jeune" et la force de frottement diminue jusqu'à ce que sa valeur stationnaire soit atteinte, sur un temps qui est de l'ordre du temps nécessaire pour que le contact soit entièrement renouvelé c'est-à-

dire le temps pour lequel une distance de l'ordre d'un diamètre de contact est parcourue par la lentille.

3.4 Conclusions

Dans une situation expérimentale où le frottement est piloté principalement par les interactions gel/lentille à l'interface de glissement, le régime stationnaire se caractérise par une force de frottement croissante avec la vitesse de glissement dans la gamme de vitesse étudiée. La taille des contacts augmente avec la vitesse via un ré-enfoncement de la lentille dans le gel : le glissement semble causer un effet de force normale supplémentaire qui induit un drainage du gel. Nous observons des comportements en vitesse variés suivant la fonctionnalisation de la surface glissante. Nous mettons en évidence une dépendance des forces de frottement F_t avec le rayon du contact a : $F_t \propto a^4$. Dans le chapitre suivant, nous chercherons donc à décrire la dépendance en vitesse et en taille de contact des forces de frottements en lien avec les interactions polymère-surface glissante. Nous discuterons de l'origine des ré-enfoncements observés.

En régime transitoire, nous mesurons un pic de force de frottement au début du glissement avec des surfaces silanisées propyl et octadecyl. Ce pic n'est pas observé lorsque la lentille fonctionnalisée amino est utilisée. Avec la surface silanisée propyl, le pic de force de frottement augmente avec le temps de contact statique et sa forme dépend peu de la vitesse de glissement. La relaxation du pic se produit sur un temps environ égal au temps nécessaire pour renouveler complètement la surface de lentille en contact avec le gel. Nous envisagerons donc dans le chapitre suivant un phénomène de vieillissement de l'interface, où la surface de la lentille serait altérée pendant le temps de contact statique avec le gel et conduirait à des forces de frottement contre le PDMA plus importantes qu'avec une surface "nouvelle".

CHAPITRE 3. FROTTEMENT D'ORIGINE INTERFACIALE : OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

Chapitre 4

Discussion du rôle des interactions moléculaires à l'interface

Dans ce chapitre, nous discutons les faits expérimentaux décrits dans le Chapitre 3 à partir d'un modèle adapté de celui de Schallamach [16] qui attribue le frottement à l'adsorption moléculaire des chaînes polymères du gel sur la surface de silice glissante.

Dans ce cadre, nous établissons d'abord l'expression de la contrainte de frottement en fonction de la vitesse en régime stationnaire. Nous montrons en particulier l'existence d'un régime où la contrainte de frottement augmente en logarithme de la vitesse de glissement et comparons ce régime à nos données expérimentales. Nous cherchons alors d'une part à expliquer les lois frottement-vitesse mesurées expérimentalement pour les différentes surfaces de lentilles testées, en lien avec la physico-chimie de l'interface de contact propre à chacune des lentilles. D'autre part, nous cherchons à adapter ce modèle pour décrire également les effets de force normale sur les forces de frottement, que nous avons commencé à observer dans le Chapitre 3 et que nous détaillons plus avant ici.

Enfin, nous interprétons les expériences en régime transitoire en considérant un vieillissement de l'interface de contact pendant le temps statique, suivi d'un renouvellement où la surface de lentille vieillie est progressivement remplacée par une surface jeune. Nous tirons de ces expériences des informations sur la physico-chimie des différentes lentilles à la fois dans l'eau et en contact prolongé avec le PDMA.

4.1 Modèle d'adsorption/désorption moléculaire en régime stationnaire

4.1.1 Calcul des contraintes de frottement

Le modèle exposé ici a été proposé par Singh [19] en 2011 pour décrire le frottement en régime stationnaire d'un élastomère contre une surface solide. Il généralise le modèle de Schallamach [16] de 1963 qui décrit le frottement par l'adsorption et la désorption thermodynamique des chaînes polymères à l'interface de contact.

On considère une interface gel/silice infiniment étendue. Au repos les chaînes polymères de surface s'adsorbent et se désorbent sur la silice de façon réversible avec une distribution de probabilités qui suit une loi d'Arrhénius, suivant le profil d'énergie tracé sur la Fig. 4.1a. On suppose qu'un seul point d'accroche par chaîne est formé. L'énergie d'activation pour passer de l'état non lié à lié est E . L'adsorption est favorable, et la barrière d'énergie pour passer de l'état lié à non lié est $E + W$: W est une énergie d'adhésion moléculaire. En notant $u = e^{-W/kT}$, le temps de vie moyen d'une chaîne à l'état non lié est τ et celui d'une chaîne à l'état lié est τ_{ads} avec :

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT} \quad (4.1)$$

$$\tau_{ads} = \frac{\tau}{u} = \tau_0 e^{(E+W)/kT} \quad (4.2)$$

τ_0 est un temps caractéristique d'exploration de la chaîne souvent pris comme vérifiant $h/\tau_0 = kT$ où h est la constante de Planck. Lorsque la surface de silice glisse par rapport au gel à une vitesse V non nulle, comme schématisé Fig. 4.1b, une chaîne adsorbée depuis un temps t_a de longueur au repos L est étirée d'une quantité $\Delta L = t_a V$, en supposant qu'elle s'étire parallèlement à l'interface rigide. Elle subit alors une force f qui facilite la désorption de la chaîne et qui dépend du temps t_a . Le profil énergétique est alors biaisé de la quantité λf

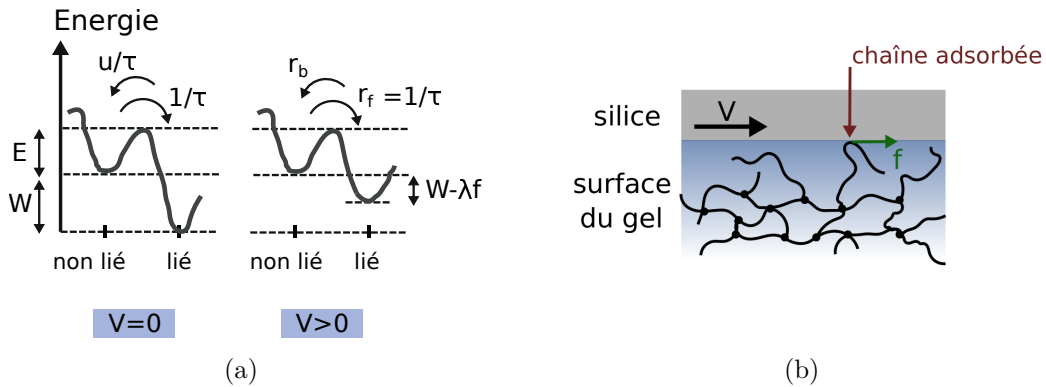


FIG. 4.1 (a) Profils énergétiques pour l'adsorption et la désorption de chaînes polymères sur la surface de silice à vitesse nulle et à vitesse positive. (b) Schéma de l'interface : la silice glisse avec une vitesse V sur le gel et une chaîne adsorbée subit une force f .

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

comme schématisé sur la Fig. 4.1a avec λf l'énergie de déformation stockée dans la liaison où λ est une longueur d'activation. On s'attend à ce que λ soit de l'ordre de grandeur de la taille de maille du réseau. Les probabilités de formation r_f et de rupture r_b des liaisons par unité de temps suivent un modèle d'Eyring avec :

$$r_f = \frac{1}{\tau_0} e^{-E/kT} = \frac{1}{\tau} \quad (4.3)$$

$$r_b = \frac{1}{\tau_0} e^{-(E+W-\lambda f(t_a))/kT} = \frac{u}{\tau} e^{-\lambda f(t_a)/kT} \quad (4.4)$$

Ainsi, r_b dépend de l'âge de la liaison via $f(t_a)$. La population des liaisons à un instant t possède une distribution $n(t_a, t)$. Le nombre total de liaisons par unité de surface à un instant donné est

$$N(t) = \int_0^\infty n(t_a, t) dt_a \quad (4.5)$$

La contrainte de frottement σ_t est la contrainte nécessaire pour casser les liaisons tout en maintenant le déplacement à vitesse constante. Elle s'exprime en fonction de la distribution des liaisons et de la force qu'elles exercent comme :

$$\sigma_t = \int_0^\infty n(t_a, t) f(t_a) dt_a \quad (4.6)$$

Nous cherchons donc à exprimer la distribution des liaisons $n(t_a, t)$. Lorsque t augmente de dt , une partie des nouvelles liaisons d'âge t_a vient du vieillissement des liaisons d'âge $t_a - dt$. On a donc :

$$n(t_a, t + dt) - n(t_a, t) = n(t_a - dt, t) - n(t_a, t) \quad (4.7)$$

D'autre part, de nouvelles liaisons se forment avec un taux $r_f [N_0 - N(t)] \delta(t_a)$ avec N_0 le nombre de sites d'accrochage possible par unité de surface et $N(t)$ le nombre de sites déjà occupés. Les liaisons nouvellement formées ont forcément un âge nul d'où la distribution de Dirac. Enfin une partie des liaisons est rompue avec un taux $-r_b(t_a) n(t_a, t)$. L'évolution des populations s'écrit alors :

$$\frac{\partial n(t_a, t)}{\partial t} = -\frac{\partial n(t_a, t)}{\partial t_a} + r_f [N_0 - N(t)] \delta(t_a) - r_b(t_a) n(t_a, t) \quad (4.8)$$

Avec les grandeurs u et τ définies précédemment, on obtient :

$$\frac{\partial n(t_a, t)}{\partial t} = -\frac{\partial n(t_a, t)}{\partial t_a} + \frac{1}{\tau} [N_0 - N(t)] \delta(t_a) - \frac{u}{\tau} e^{\lambda f(t_a)/kT} n(t_a, t) \quad (4.9)$$

En régime stationnaire les dépendances temporelles disparaissent et l'équation est simplifiée :

$$\frac{dn(t_a)}{dt_a} = \frac{1}{\tau} (N_0 - N) \delta(t_a) - \frac{u}{\tau} e^{\lambda f(t_a)/kT} n(t_a) \quad (4.10)$$

C'est une équation différentielle ordinaire au sens des distributions. Pour la résoudre par une

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

méthode dérivée de la variation de la constante, on pose $n(t_a) = C(t_a) g(t_a)$

$$g(t_a) = \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\lambda f(\xi)/kT} d\xi\right) \quad (4.11)$$

qui donne

$$C'(t_a) = \frac{1}{\tau} (N_0 - N) \frac{\delta(t_a)}{g(t_a)} \quad (4.12)$$

$$C(t_a) = \frac{1}{\tau} (N_0 - N) \text{ pour } t_a > 0 \quad (4.13)$$

Ainsi,

$$n(t_a) = \frac{1}{\tau} (N_0 - N) g(t_a) \quad (4.14)$$

On note

$$G = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) dt_a \quad (4.15)$$

L'équation [4.5] permet de trouver le nombre de liaisons actives

$$N = \frac{G}{1 + G} N_0 \quad (4.16)$$

et donc d'obtenir la distribution

$$n(t_a) = \frac{\frac{1}{\tau} g(t_a)}{1 + G} N_0 \quad (4.17)$$

La contrainte s'exprime alors, à partir de [4.6] comme

$$\sigma_t = \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) f(t_a) dt_a}{1 + G} N_0 = \frac{N}{G} \frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) f(t_a) dt_a \quad (4.18)$$

Considérons ici une force f hookéenne dépendant linéairement de l'extension $\Delta L = t_a V$ par l'intermédiaire d'une constante de raideur M :

$$f(t_a) = MV t_a \quad (4.19)$$

On a alors à partir de l'équation [4.11] :

$$g(t_a) = \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\frac{\lambda MV \xi}{kT}} d\xi\right) \quad (4.20)$$

et l'Eq. [4.15] donne :

$$G = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty dt_a \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\lambda MV \xi / k_B T} d\xi\right) \quad (4.21)$$

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

On pose

$$t_a = \tau \frac{V^*}{V} s \quad (4.22)$$

$$\xi = \tau \frac{V^*}{V} z \quad (4.23)$$

$$V^* = \frac{k_B T}{\tau \lambda M} \quad (4.24)$$

pour écrire

$$G = \frac{V^*}{V} \int_0^\infty ds \exp\left(-\frac{uV^*}{V} (e^s - 1)\right) \quad (4.25)$$

Sous cette forme on voit clairement que les comportements en vitesse du nombre de liaisons

$$N = N_0 \frac{G}{1 + G}$$

et de la contrainte de frottement

$$\sigma_t = \frac{k_B T}{\lambda} \frac{V^*}{V} \frac{N}{G} \int_0^\infty s ds \exp\left(-\frac{uV^*}{V} (e^s - 1)\right) \quad (4.26)$$

dépendent de deux paramètres : uV^*/V et V^*/V . uV^*/V est le rapport entre un temps d'advection en $1/V$ et le temps de vie d'une liaison. Le calcul explicite de la contrainte de frottement est possible et sa résolution est donnée en Annexe C. On obtient en fonction de la vitesse de glissement la courbe en cloche tracée sur la Fig. 4.2. Nous allons ici décrire

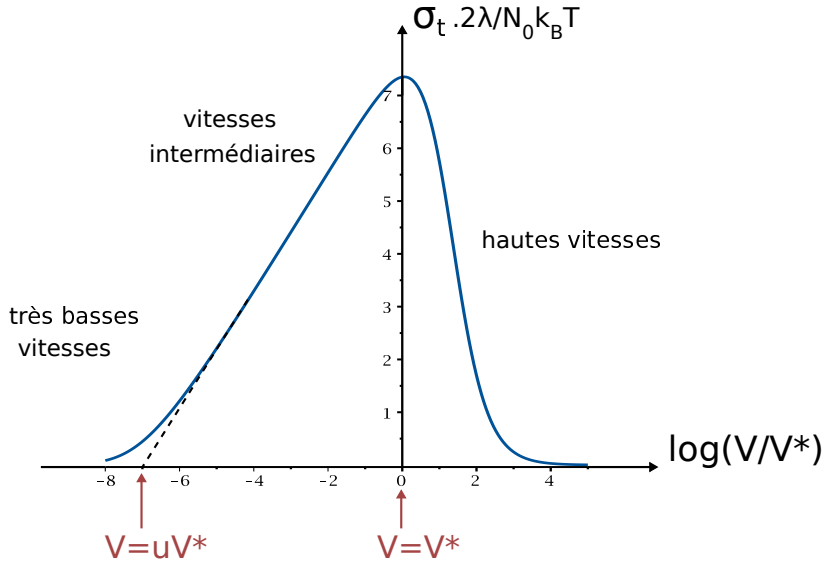


FIG. 4.2 Contrainte de frottement σ_t normalisée en fonction du log de la vitesse de glissement V adimensionnée par la vitesse critique V^* , pour $u = 10^{-7}$ à partir de l'équation [4.26].

les différents domaines, délimités par uV^* et V^* indiqués sur le graphe, par une analyse approchée.

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

Très basses vitesses $V \ll uV^*$: régime linéaire

Dans ce cas l'exponentielle dans l'intégrale [4.25] est pratiquement toujours nulle, sauf pour les très petites valeurs de s . Le lemme de Watson donne :

$$G \simeq \frac{V^*}{V} \int_0^\infty ds \exp\left(-s \frac{uV^*}{V}\right) \quad (4.27)$$

$$\simeq \frac{1}{u} \quad (4.28)$$

Par définition de u , $u = e^{-W/kT}$ où W est une énergie d'adsorption moléculaire qui vaut typiquement quelques kT [60], donc $u \ll 1$. Avec $u \ll 1$, cela implique que $G \gg 1$ et donc $N \simeq N_0$, presque tous les sites sont liés.

On a de la même façon

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{\lambda} \frac{V}{uV^*} = N_0 M V \tau_{ads} \quad (4.29)$$

Dans ce régime la contrainte de frottement est simplement linéaire en vitesse et proportionnelle à la raideur des liaisons et à la durée de vie caractéristique des liaisons.

Hautes vitesses $V \gg uV^*$

Dans ce cas, l'intégrande dans l'expression [4.25] est nul dès que s est assez grand et vaut 1 en-dessous d'une valeur seuil S telle que :

$$\exp\left(-\frac{uV^*}{V}(e^s - 1)\right) \approx \frac{1}{2} \quad (4.30)$$

C'est donc une fonction en forme de marche comme schématisé sur la Fig. 4.3, le seuil est :

$$S = \log \frac{V \log 2}{uV^*} \quad (4.31)$$

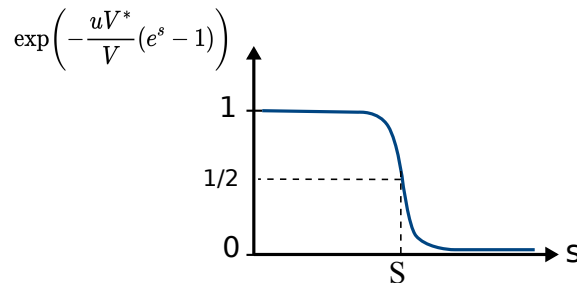


FIG. 4.3 Allure de l'intégrande de l'Eq. [4.25] dans le régime $V \gg uV^*$.

Ainsi,

$$G = \frac{V^*}{V} \log \frac{V \log 2}{uV^*}$$

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

On obtient ainsi dans tout le domaine $V \gg uV^*$

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{2\lambda} \frac{\left[\log \frac{V \log 2}{uV^*} \right]^2}{\frac{V}{V^*} + \log \frac{V \log 2}{uV^*}} \quad (4.32)$$

On a maintenant deux domaines de vitesse suivant le rapport de V à V^* .

Vitesses intermédiaires, branche logarithmique : $uV^* \ll V \ll V^*$

On a alors $G \gg 1$. D'après l'Eq. [4.16] on trouve $N \simeq N_0$, presque tous les sites disponibles sont liés. De plus on obtient l'expression de la contrainte de frottement :

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{2\lambda} \log \frac{V \log 2}{uV^*} \quad (4.33)$$

Le frottement est logarithmique en vitesse.

Hautes vitesses, branche décroissante : $V \gg V^*$

alors $G \ll 1$ on trouve $N \simeq N_0 G \ll N_0$ et

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{2\lambda} \frac{V^*}{V} \log^2 \frac{V \log 2}{uV^*} \quad (4.34)$$

qui est bien une fonction décroissante de V (Fig. 4.2). L'approximation est ici moins bonne, car la réduction du nombre de sites ne s'effectue que lentement.

Physiquement, la vitesse critique $V^* = \frac{kT}{\tau \lambda M}$ représente la vitesse pour laquelle l'énergie élastique typique avant la rupture $MV\tau\lambda$ est égale à l'énergie thermique disponible kT . Dans le régime de vitesses où $V < V^*$, l'énergie thermique est majoritaire et suffit à casser la liaison : le biais induit par la force f sur le profil énergétique est négligeable par rapport à la thermalisation qui gouverne la rupture et la formation des liaisons. Ainsi, le nombre moyen de liaisons reste environ constant et comme l'adsorption est très favorable, presque tous les sites d'accrochage possible sont occupés. Le temps moyen passé par une chaîne à l'état lié reste de l'ordre de $\tau_{ads} = \tau/u$, mais l'allongement d'une chaîne pendant ce temps augmente avec la vitesse : la contrainte de frottement globale augmente donc avec la vitesse. Dans ce régime l'allongement des chaînes reste faible et Singh montre que ce régime est peu affecté par l'extensibilité limite des chaînes et la viscoélasticité. Dans le régime de grandes vitesses $V > V^*$, l'énergie élastique commence à rompre les liaisons. Lorsque la vitesse augmente, le temps moyen passé par une chaîne à l'état lié diminue, le nombre de liaisons N diminue et la contrainte de frottement diminue.

Singh et al. ont comparé ce modèle de frottement aux données expérimentales obtenues par Vorvolakos et Chaudhury [61] sur des élastomères de PDMS glissant contre des surfaces de silicium silanisées par des chaînes alkyl. Un bon accord est obtenu. Gong et al. ont proposé d'adapter ce modèle au cas du frottement de gels dans l'eau, pour décrire qualitativement ce comportement en cloche des contraintes de frottement avec la vitesse observé expérimentalement, comme mentionné dans l'introduction [15].

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

Les données expérimentales de force de frottement montrées dans le Chapitre 3 étant croissantes avec la vitesse, nous nous intéressons au régime basses vitesses de la courbe de contrainte obtenue par Singh c'est à dire pour $V < V^*$, régime dans lequel l'énergie thermique contrôle les sauts entre les états lié et non lié.

4.1.2 Comparaison aux mesures expérimentales

a) Ajustement par le régime logarithmique

Nous observons dans le Chapitre 3 des forces de frottement croissantes en logarithme de la vitesse de glissement lorsque les expériences étaient menées avec des lentilles de silice silanisées propyl ou avec des lentilles de silice fraîchement nettoyées. Nous allons donc confronter les données expérimentales au modèle de frottement dans le régime logarithmique développé ci-dessus. Pour faciliter la discussion autour des paramètres moléculaires que nous allons mesurer, réécrivons la contrainte de frottement à partir de l'équation [4.33] comme :

$$\sigma_t = N_0 \frac{kT}{2\lambda} \ln \frac{V}{l/\tau_{ads}} \quad (4.35)$$

avec $\tau_{ads} = \tau/u$ la durée de vie à l'état lié à vitesse nulle et $l = \frac{kT}{\lambda M}$ la longueur caractéristique d'allongement lorsque l'énergie élastique de la chaîne étirée vaut kT . La raideur M d'une chaîne peut être estimée comme $M \sim \frac{kT}{Nb^2}$ avec $N \sim 10$ le nombre de monomères entre deux points de réticulation (voir le Chapitre 2) et $b \sim 1$ nm la taille d'un segment de Kuhn. La longueur l s'écrit donc $l \sim \frac{Nb^2}{\lambda}$. La longueur d'activation λ doit être de l'ordre de la taille de maille du réseau soit environ 1 nm. On estime donc $l \sim 10$ nm. Cette longueur ne dépend que

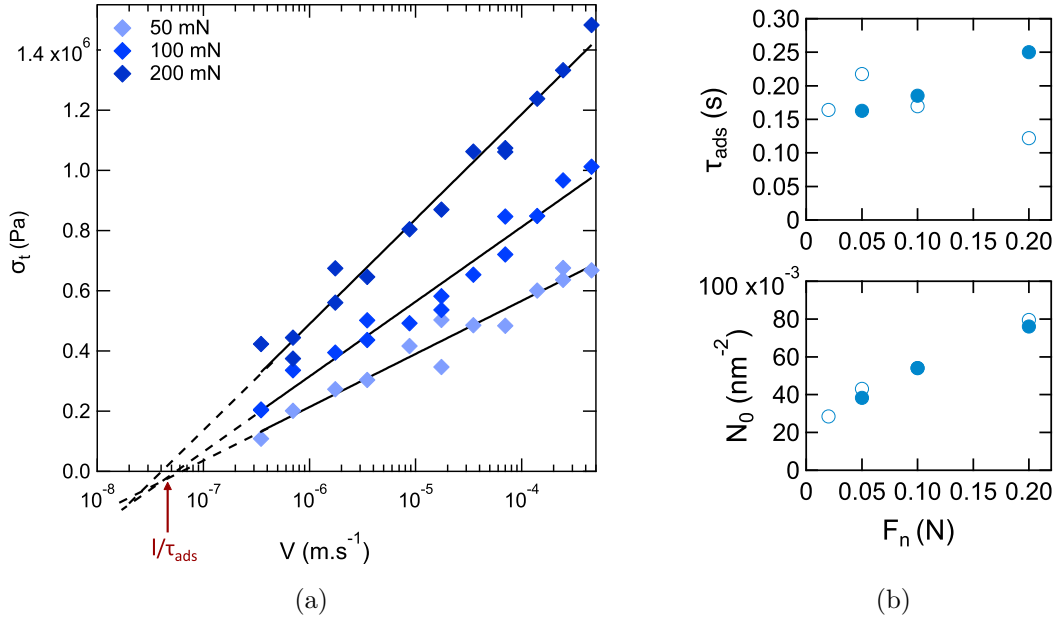


FIG. 4.4 *Lentille silanisée propyl.* (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35]. Les pointillés prolongent l'ajustement. (b) Durée de vie à l'état lié τ_{ads} et nombre de liaisons par unité de surface N_0 en fonction de la force normale appliquée F_n . Marqueurs pleins : film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3$ μ m et de gonflement $\lambda_0 = 1.8$. Marqueurs vides : film avec $e_0 = 2.8$ μ m et $\lambda_0 = 2.3$.

du gel. Les paramètres restant indéterminés dans l'expression de la contrainte de frottement sont donc la durée de vie à l'état lié τ_{ads} et le nombre de liaisons par unité de surface N_0 .

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

Le modèle de Singh décrit le frottement sur une interface infinie, il faut donc évaluer les données expérimentales en contrainte. Les contraintes de frottement σ_t mesurées pour une lentille fonctionnalisée propyl sont tracées en fonction de la vitesse sur la Fig. 4.4a, pour des forces normales appliquées entre 50 et 200 mN. Nous ajustons les données expérimentales avec l'équation [4.35] où τ_{ads} et N_0 sont les paramètres ajustables. On obtient un bon accord avec les données expérimentales et ce pour chacune des forces normales considérées. De façon remarquable, une seule valeur de vitesse critique est obtenue pour toutes les forces normales testées : les droites s'intersectent environ au même point sur l'axe des abscisses. Les valeurs obtenues pour la durée de vie à l'état lié τ_{ads} sont tracées sur la Fig. 4.4b pour deux films de PDMA de gonflements respectifs $\lambda_0 = 1.8$ et 2.3 et d'épaisseurs gonflées respectives $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et $2.8 \mu\text{m}$. La vitesse critique et donc la durée de vie à l'état lié sont les mêmes pour les deux gels considérés, dont les propriétés de gonflement sont proches. τ_{ads} ne dépendant pas de F_n , on en déduit une valeur de durée de vie moyenne à l'état lié pour la surface propyl $\tau_{ads} \approx 0.2$ s. Le préfacteur du terme logarithmique, en revanche, dépend de la force normale appliquée F_n : on observe sur la Fig. 4.4b que le nombre de liaisons N_0 augmente avec F_n . Nous rediscuterons de cette dépendance dans la suite.

Aucun maximum de contrainte de frottement n'est observé sur la gamme de vitesse considérée, il n'est donc pas possible de mesurer V^* ni $u = e^{-W/kT}$ qui donnerait une valeur de l'énergie d'adhésion moléculaire W . On peut simplement affirmer, puisque le régime logarithmique couvre quatre décades en vitesse, que $u < 10^{-4}$ donc $W > 4kT$.

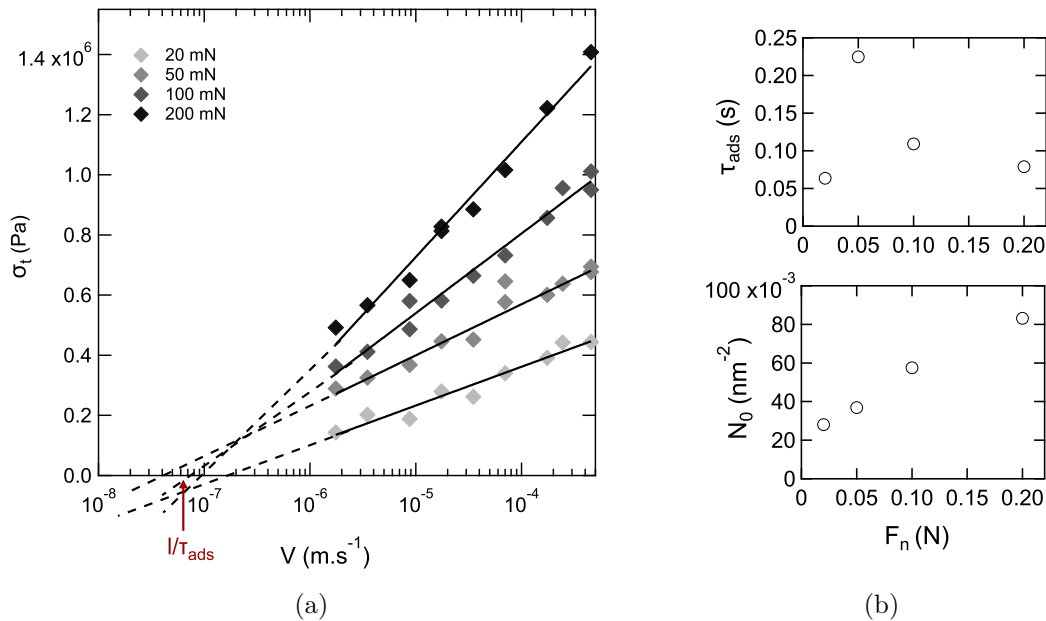


FIG. 4.5 *Lentille de silice non fonctionnalisée nettoyée. (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35]. Les pointillés prolongent l'ajustement. (b) Durée de vie à l'état lié τ_{ads} et nombre de liaisons par unité de surface N_0 en fonction de la force normale appliquée F_n . Marqueurs pleins : film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et de gonflement $\lambda_0 = 1.8$. Marqueurs vides : film avec $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$ et $\lambda_0 = 2.3$.*

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

Les contraintes de frottement mesurées sur une lentille de silice non fonctionnalisée, fraîchement nettoyée, et leur ajustement par l'équation [4.35] sont tracées Fig. 4.5a en fonction de la vitesse. A nouveau la dépendance de la contrainte de frottement avec la vitesse est logarithmique et ce sur toute la gamme de vitesse étudiée. Les données sont bien ajustées par le modèle avec une valeur unique de vitesse critique l/τ_{ads} qui est du même ordre que celle de la lentille silanisée propyl. La durée de vie moyenne à l'état lié est $\tau_{ads} \approx 0.12$ s. Comme nous l'avions déjà remarqué dans le Chapitre 3, les comportements des surfaces fonctionnalisée propyl et de silice non fonctionnalisée sont très similaires.

L'interprétation des courbes frottement-vitesse pour les surfaces fonctionnalisées amino et octadecyl est moins immédiate : la dépendance n'est pas logarithmique sur l'ensemble de la gamme de vitesse. Nous supposons alors que la transition vers le régime linéaire aux très basses vitesses a lieu dans la fenêtre de vitesses explorées. Dans ce cas, le régime logarithmique serait le régime observé pour nos vitesses les plus importantes.

La Fig. 4.6a représente les données de contrainte de frottement en fonction de la vitesse pour la surface aminée. Les données à grande vitesses sont ajustées par le modèle logarithmique décrit par l'équation [4.35]. Malgré le nombre de points restreint, l'accord avec les données

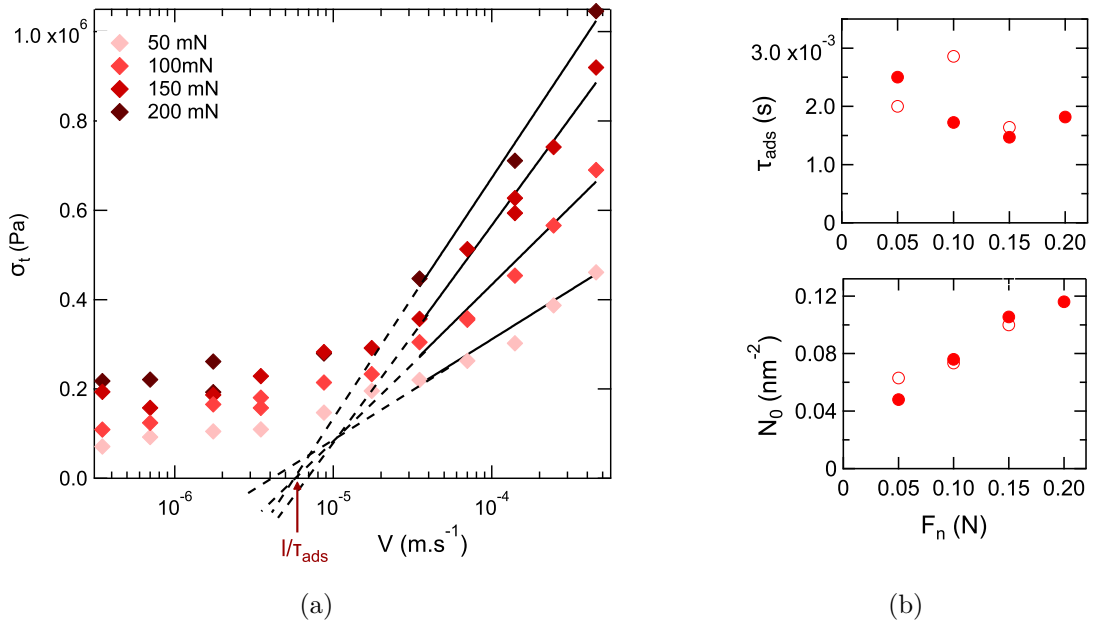


FIG. 4.6 Lentille silanisée amino. (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35]. Les pointillés prolongent l'ajustement. (b) Durée de vie à l'état lié τ_{ads} et nombre de liaisons par unité de surface N_0 en fonction de la force normale appliquée F_n . Marqueurs pleins : film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et de gonflement $\lambda_0 = 1.8$. Marqueurs vides : film avec $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$ et $\lambda_0 = 2.3$.

expérimentales est bon. Une valeur unique de vitesse critique l/τ_{ads} est obtenue pour toutes les forces normales considérées comme c'était le cas pour les surfaces de silice nue et de silice silanisée propyl, ce qui corrobore notre interprétation. La durée de vie à l'état lié associé

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

est tracée Fig. 4.6b et sa valeur moyenne est $\tau_{ads} \approx 2.10^{-3}$ s soit deux ordres de grandeur inférieur aux valeurs trouvées pour les surfaces silanisée propyl et silice nue.

La contrainte de frottement mesurée avec une surface fonctionnalisée octadecyl est tracée sur la Fig. 4.7a en fonction de la vitesse. Nous procédons de la même façon que pour la surface silanisée amino et ajustons la partie à plus grande vitesse des données dont la dépendance paraît être logarithmique avec la vitesse. Encore une fois une vitesse critique unique est obtenue quelle que soit la force normale appliquée. La durée de vie à l'état lié associée est $\tau_{ads} \approx 3.10^{-4}$ s, c'est la durée la plus faible parmi toutes les chimies de surface testées. Les données de contraintes de frottement à basses vitesses pour les surfaces fonctionnalisées amino et octadecyl sont tracées en Annexe D en échelle lin-lin. On observe que les points ne décrivent pas un régime linéaire comme attendu d'après le calcul effectué en 4.1.1, mais nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce régime.

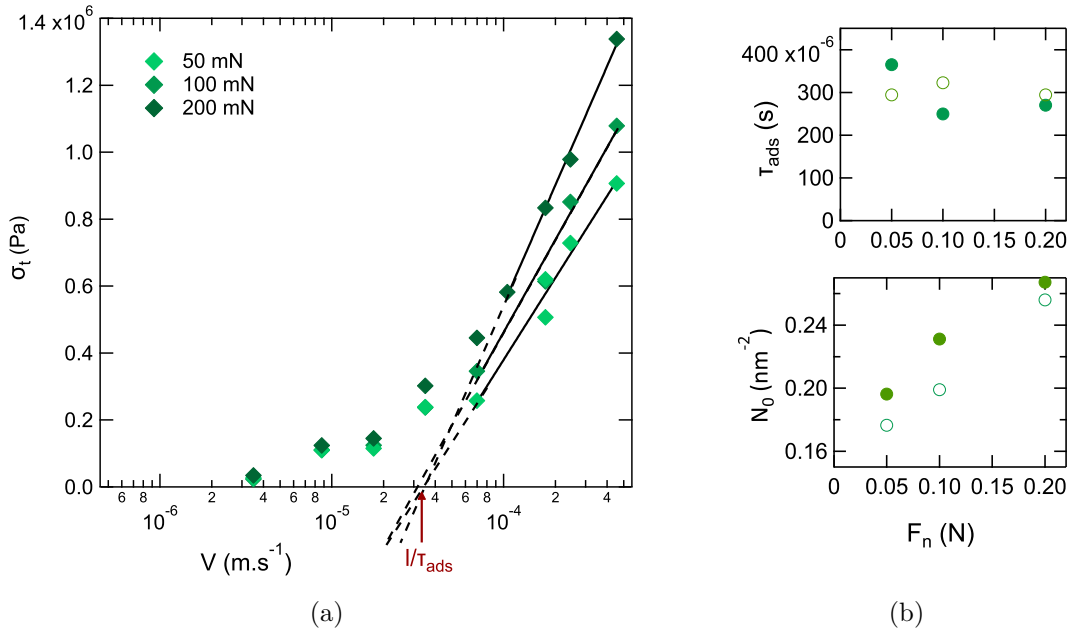


FIG. 4.7 *Lentille silanisée octadecyl.* (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35]. Les pointillés prolongent l'ajustement. (b) Durée de vie à l'état lié τ_{ads} et nombre de liaisons par unité de surface N_0 en fonction de la force normale appliquée F_n . Marqueurs pleins : film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et de gonflement $\lambda_0 = 1.8$. Marqueurs vides : film avec $e_0 = 2.8 \mu\text{m}$ et $\lambda_0 = 2.3$.

Nous avons montré, pour toutes les surfaces considérées, que la contrainte de frottement expérimentale suit une loi logarithmique en vitesse sur une partie au moins de la gamme de vitesse étudiée. Le régime observé à basse vitesses n'a pas une dépendance linéaire comme attendue, mais nous nous concentrons dans la suite sur le régime logarithmique. Une durée de vie à l'état adsorbé unique est obtenue pour chacune des chimies de surface. Le préfacteur du terme logarithmique augmente avec la force normale appliquée, nous discutons plus en détail de cette dépendance dans la partie 4.1.3.

b) Paramètres moléculaires en lien avec la physico-chimie de l'interface

Nous nous interrogeons maintenant sur la dépendance des paramètres moléculaires mesurés à partir du modèle d'adsorption/désorption avec la chimie de surface de la lentille. Les deux grandeurs τ_{ads} et N_0 sont tracées respectivement sur les Fig. 4.8a et Fig. 4.8b pour chaque fonctionnalisation de surface testée. Le temps $\tau_{ads} = \tau e^{W/kT}$ représente le temps moyen passé par une chaîne à l'état adsorbé sur la surface au repos, où τ est le temps à l'état non lié qui a priori ne dépend pas de la chimie de surface (c'est le temps nécessaire à une chaîne pour explorer thermiquement le puit de potentiel E). Ce temps τ_{ads} augmente quand l'énergie d'adhésion moléculaire W augmente : à partir des rapports entre les τ_{ads} , on peut en déduire $W_{propyl} - W_{silice} \sim 0.5.kT$, $W_{propyl} - W_{amino} \sim 4.6.kT$ et $W_{propyl} - W_{octadecyl} \sim 6.5.kT$. On obtient alors un classement des liaisons formées sur les surfaces de la plus adhésive à la moins adhésive :

propyl $\sim$ silice $>$ amino $>$ octadecyl.

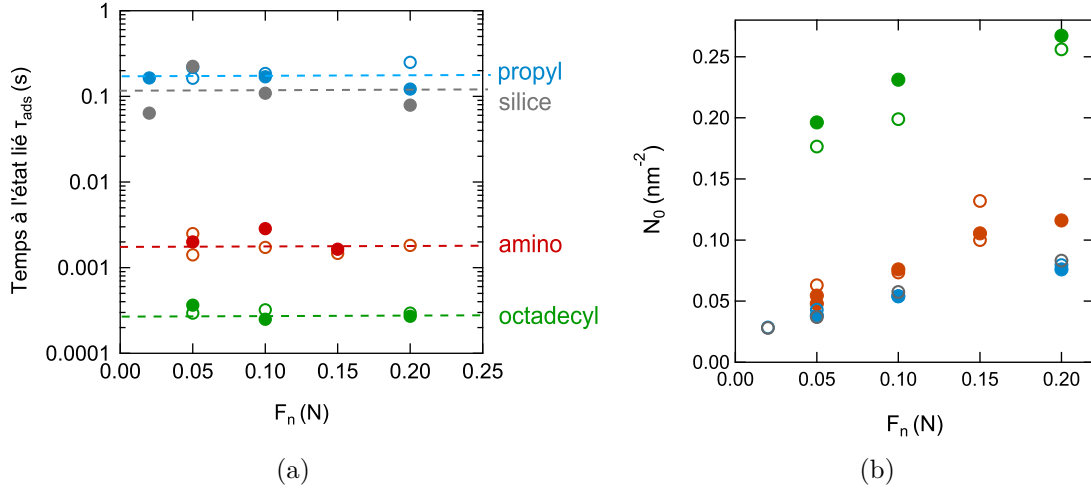


FIG. 4.8 Temps à l'état lié τ_{ads} mesuré sur plusieurs forces normales F_n pour chaque chimie de surface. Nombre de liaisons par unité de surface N_0 pour chaque chimie de surface, calculé à partir des pentes mesurées sur les droites d'ajustement logarithmique. Marqueurs pleins : film d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu m$ et de gonflement $\lambda_0 = 1.8$. Marqueurs vides : film avec $e_0 = 2.8 \mu m$ et $\lambda_0 = 2.3$.

Le nombre moyen de liaisons par unité de surface N_0 évolue dans l'ordre inverse :

propyl $\sim$ silice $<$ amino $<$ octadecyl. Le nombre de fonctions hydroxyles SiOH par unité de surface sur la silice est estimé dans la littérature à $4 / nm^2$ [62]. Un silane est greffé sur la surface par trois hydroxyles. Nous mesurons un nombre de liaisons moyen par unité de surface entre $1/20$ et $1/5$ liaisons par nm^2 ce qui est donc un peu plus faible qu'attendu. Nous proposons dans ce qui suit une interprétation possible des évolutions et ordres de grandeur des paramètres mesurés en lien avec la physico-chimie de notre système.

La forte similarité entre les surfaces de silice nue et fonctionnalisée propyl nous indique que les liaisons mises en jeu entre ces surfaces et les chaînes de PDMA sont probablement les mêmes. La surface de silice nue est couverte de groupes hydroxyles et ne peut former que des

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

liaisons hydrogène avec le PDMA. Nous en concluons que la surface fonctionnalisée propyl interagit avec le PDMA par les groupements hydroxyles résiduels n'ayant pas été silanisés, via des liaisons hydrogènes. Les chaînes propyl greffées, qui sont courtes, ne semblent pas trop perturber ces interactions par rapport à la surface de silice nue.

En comparaison, les chaînes greffées octadecyl sont bien plus longues et encombrantes : les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles non greffés et le PDMA sont possibles mais sont perturbées. Les chaînes octadecyl créent probablement des domaines hydrophobes qui vont plutôt interagir avec les parties carbonées du PDMA par interactions "hydrophobes", interactions moins énergétiques que des liaisons hydrogènes et qui tendent à regrouper les molécules hydrophobes entre elles par comparaison avec l'eau. En moyenne, les interactions (liaisons H et hydrophobes) sont moins fortes que les liaisons H seules de la silice nue, mais plus de sites sont possibles car deux types de liaisons sont formées.

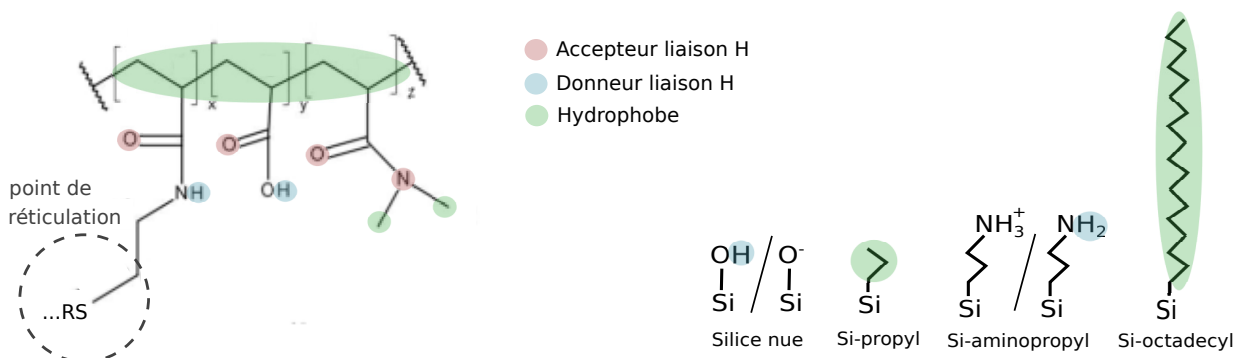


FIG. 4.9 Schéma du polymère poly(AA-co-DMA) réticulé (gauche) et des différents groupes de surfaces des silices fonctionnalisées (droite). Les sites accepteurs et donneurs impliqués dans les liaisons hydrogènes ainsi que les zones susceptibles de faire des interactions hydrophobes sont indiqués.

La surface greffée par des groupements aminopropyl a un comportement intermédiaire. Les chaînes ont une taille proche de celle des groupes propyl (3 carbones). Immergés dans l'eau à $pH \approx 6$, une partie des fonctions amines est protonée et chargée positivement ($pK_a \approx 9.5$ [63], équilibre $-NH_2 / -NH_3^+$) et une partie des groupes hydroxyles résiduels de la silice est chargée négativement (équilibre $-OH / O^-$). On peut imaginer un repliement des chaînes aminées positives sur les groupes hydroxyles négatifs ce qui empêche donc la formation de liaisons hydrogènes avec le PDMA. Le repliement des chaînes aminopropyl met en surface leur partie hydrophobe. Cette hypothèse est validée par la mesure d'angle de contact avec l'eau qui désignait la surface amino comme plus hydrophobe que la surface propyl (voir partie 2.2). Nous expliquons ainsi le comportement intermédiaire de la surface aminée : par rapport à la silice nue ou propyl, certaines liaisons hydrogènes avec le PDMA sont empêchées et remplacées par des interactions hydrophobes ce qui baisse l'énergie moyenne de liaison et augmente le nombre de sites par rapport à la surface de silice nue. Les domaines hydrophobes sont toutefois moins importants que pour la surface greffée octadecyl (voir les mesures d'angle de contact partie 2.2).

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

Nous avons proposé ici une explication possible des différences de réponses frictionnelles observées selon les physico-chimie de surface, mais il est difficile de confirmer cette hypothèse car la caractérisation in-situ de la chimie de surface est complexe.

4.1.3 Mise en évidence d'effets de force normale

Nous avons mesuré dans le Chapitre 3 des forces de frottement croissantes avec la force normale appliquée, proportionnelles au rayon de contact a à la puissance 4. En ajustant les courbes expérimentales de contrainte de frottement par le modèle d'adsorption/désorption en régime logarithmique, nous avons obtenu un nombre de sites à l'état lié N_0 croissant avec la force normale pour chaque physico-chimie. D'autre part, nous avons observé un phénomène de ré-enfoncement de la lentille dans le gel émergeant dès l'application d'une vitesse de glissement non nulle. Dans cette partie, nous décrivons plus en détails ces effets de force normale et leur lien avec les forces de frottement, et nous discutons de leur origine potentielle.

a) Rôle de la déformation du film de gel

Nous examinons le rôle de la contrainte normale appliquée sur la contrainte de frottement mesurée à travers le préfacteur du modèle logarithmique N_0 que nous avons mesuré croissant avec la contrainte normale (voir l'Eq. [4.35]). La Fig. 4.10a représente la contrainte de frottement σ_t divisée par $\ln\left(\frac{V}{l/\tau_{ads}}\right)$ pour l'ensemble des données expérimentales (toutes les chimies de surface et forces normales appliquées) en fonction de l'enfoncement δ mesuré, pour les deux gels de gonflements respectifs $\lambda_0 = 1.8$ et 2.3 et d'épaisseurs gonflées respectives $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$ et $2.8 \mu\text{m}$. La valeur moyenne de l/τ_{ads} mesurée plus haut est utilisée pour chaque chimie de surface. Pour les surfaces silanisées amino et octadecyl, nous ne traçons que les points à grande vitesse c'est à dire ceux ayant été ajustés par le modèle logarithmique. Pour rappel, nous observons dans le Chapitre 3 une variation des forces de frottement en a^4 , ce qui donnerait des contraintes de frottement en a^2 , d'où le test de la dépendance en $\delta = a^2/2R$ ici. Pour un gel considéré, les points ayant été mesurés sur la même surface de lentille semblent s'aligner sur une droite passant approximativement par l'origine. La pente de cette droite dépend à la fois de la chimie de surface et du film.

Pour tenir compte des épaisseurs différentes des deux films, nous traçons les données en fonction de l'enfoncement adimensionné par l'épaisseur du gel gonflé δ/e_0 sur la Fig. 4.10b. L'ensemble des points mesurés pour une même chimie de surface, quel que soit le gel, est alors regroupé sur une droite passant par l'origine. La pente de la droite est donc contrôlée uniquement par la chimie de surface de la lentille. Nous observons que les données obtenues sur une surface de silice non fonctionnalisée sont regroupées sur la même droite que les données de la surface fonctionnalisée propyl.

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

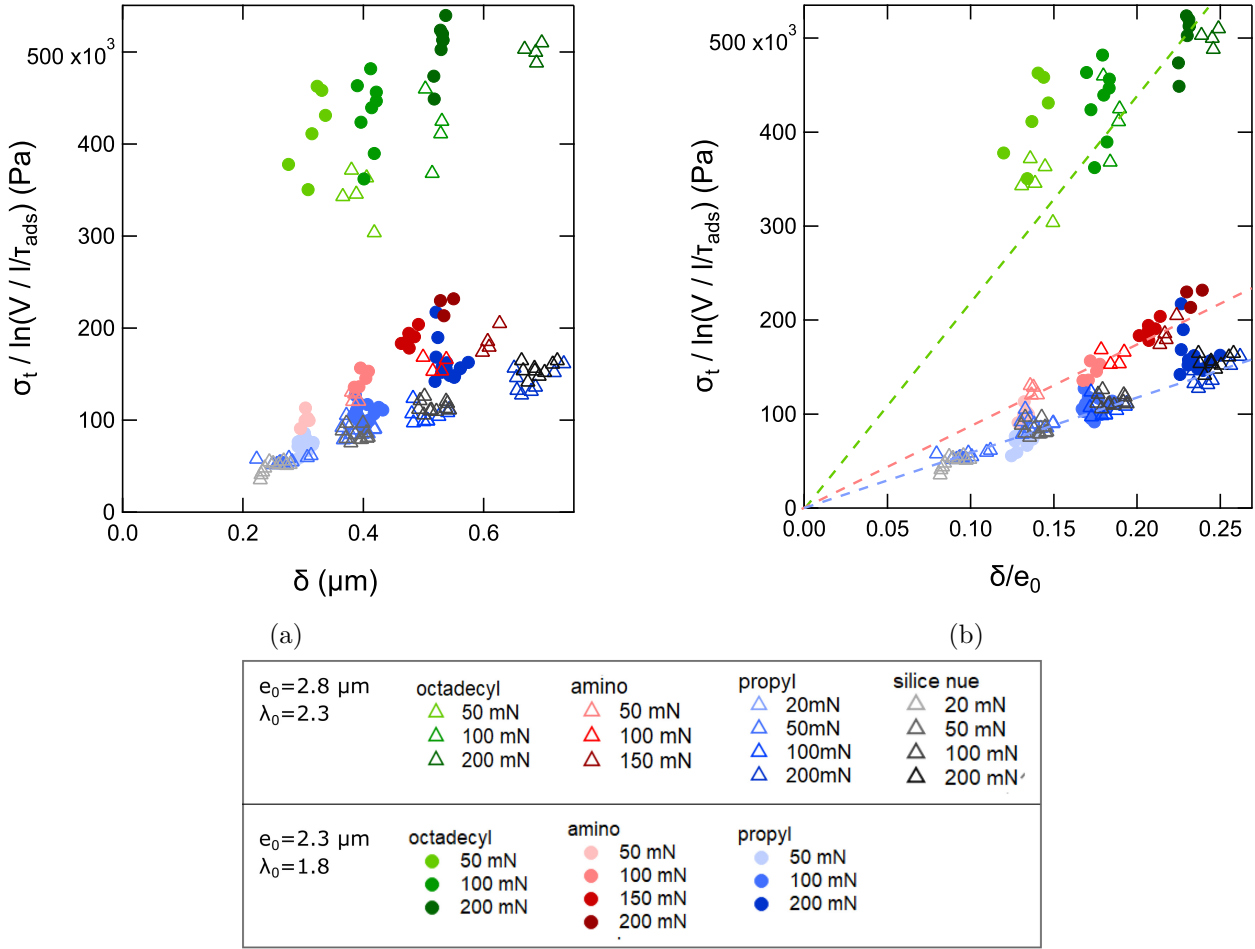


FIG. 4.10 Contrainte de frottement σ_t divisée par $\ln\left(\frac{V}{l/\tau_{ads}}\right)$ en fonction de l'enfoncement δ de la lentille dans le gel (a) ou en fonction de l'enfoncement normalisé par l'épaisseur gonflée du gel δ/e_0 (b), pour les quatre chimies de surface de lentille, à différentes forces normales appliquées et sur des films de gels d'épaisseur e_0 et gonflement λ_0 différents. En pointillés, un ajustement linéaire est tracé pour chaque chimie de surface.

D'une part, nous confirmons ici l'ajustement des données par le modèle logarithmique. D'autre part, nous mettons en évidence une relation linéaire entre le préfacteur du terme logarithmique en vitesse et l'enfoncement normalisé δ/e_0 , ce qui permet de réviser la loi frottement-vitesse de l'Eq. [4.35] de la façon suivante :

$$\sigma_t = \widetilde{N}_0 \frac{\delta}{e_0} \frac{kT}{2\lambda} \ln \frac{V}{l/\tau_{ads}} \quad (4.36)$$

en notant $\widetilde{N}_0$ un nombre de liaisons par unité de surface effectif avec $\widetilde{N}_{0propyl} = \widetilde{N}_{0silice} = 0.3$ liaisons/nm², $\widetilde{N}_{0amino} = 0.5$ liaisons/nm² et $\widetilde{N}_{0octadecyl} = 1.2$ liaisons/nm². En particulier nous rendons compte ici de la même observation faite dans le Chapitre 3 d'un effet de force normale se traduisant par une dépendance de la force de frottement en a^4 c'est à dire une dépendance de la *contrainte* de frottement en a^2 , donc en δ .

b) Ré-enfoncement : émergence d'une contrainte normale

Dans le Chapitre 3, nous constatons également un ré-enfoncement de la lentille dans le gel provoqué par le glissement, se produisant sur un temps de l'ordre du temps poroélastique, et augmentant avec la vitesse. Ce ré-enfoncement semble être la manifestation d'une force normale supplémentaire ΔF_n émergeant avec les contraintes de frottement : comme nous travaillons à force normale imposée, on mesure une variation d'enfoncement plutôt que de force normale. On calcule ΔF_n à partir de la différence d'enfoncement entre l'équilibre d'indentation où l'enfoncement vaut δ_0 et le régime stationnaire en frottement où l'enfoncement vaut δ . Nous avons montré dans le Chapitre 1 qu'à vitesse nulle, la force normale appliquée F_n est reliée à l'enfoncement par :

$$F_n \simeq \frac{\pi R \delta_0^2}{e_{sec}} E_{tang} \quad (4.37)$$

Nous exprimons alors la force normale supplémentaire comme :

$$\Delta F_n = \frac{\pi R \delta^2}{e_{sec}} E_{tang} - F_n = F_n \left[\left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^2 - 1 \right] \quad (4.38)$$

La force normale due au frottement ΔF_n ainsi calculée est tracée sur la Fig. 4.11 en fonction de la force de frottement mesurée F_t , pour l'ensemble des données obtenues sur le gel de gonflement $\lambda_0 = 1.8$ et d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$: les forces normales appliquées sont comprises entre 50 et 200 mN, les vitesses de glissement entre 4.10^{-7} et $5.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et ce pour les trois fonctionnalisations de surface propyl, amino et octadecyl. Les données mesurées lors d'expériences de frottement en déplacement rectiligne (montage du Chapitre 1) dans le régime de $Pe < 1$ sont ajoutées sur le même graphe. De façon remarquable, l'ensemble des données tracées sont regroupées sur une même droite maîtresse passant par l'origine. La force normale qui émerge lors du frottement est proportionnelle à la force de frottement et ce indépendamment de la chimie de surface de la lentille. On mesure :

$$\Delta F_n \approx 0.48 \times F_t \quad (4.39)$$

Les données en déplacement rectiligne suivent la même tendance : cette observation dans deux géométries expérimentales différentes montre de façon robuste que le frottement du gel entraîne l'émergence d'une contrainte normale qui est proportionnelle à la contrainte de frottement. Nous cherchons alors à comprendre l'origine de cette contrainte normale additionnelle qui naît de la mise en glissement de la lentille sur le gel.

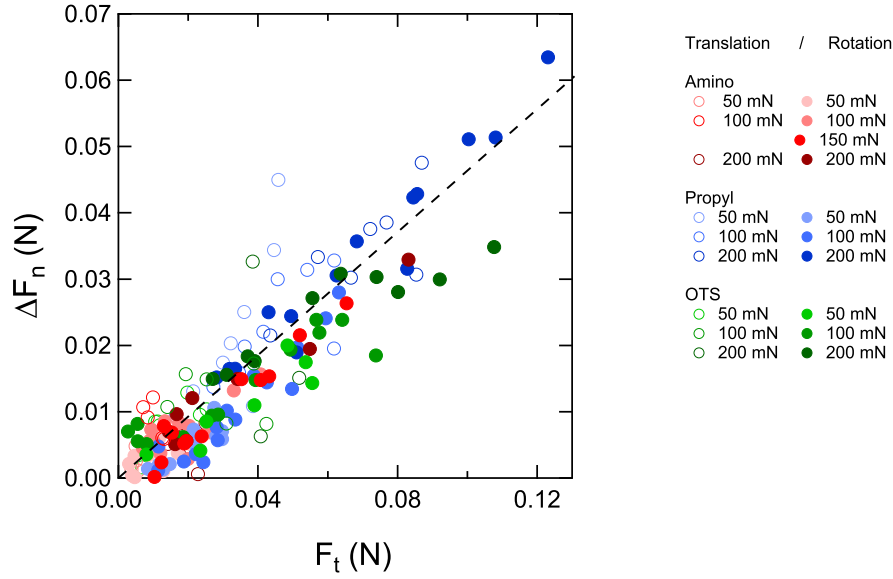


FIG. 4.11 Force normale supplémentaire ΔF_n en fonction de la force de frottement F_t pour les trois surfaces de lentille fonctionnalisées propyl, amino et octadecyl, à différentes forces normales, sur le montage de frottement en déplacement rectiligne (marqueurs creux) ou en rotation (marqueurs pleins) sur un gel de gonflement $\lambda_0 = 1.8$ et d'épaisseur gonflée $e_0 = 2.3 \mu\text{m}$.

Dans cette partie, nous avons mis en évidence deux effets de force normale importants. D'une part, une force normale ΔF_n , induisant un ré-enfoncement de la lentille dans le gel et couplée à la force de frottement F_t , émerge dès l'application d'une vitesse non nulle et s'exprime comme :

$$\Delta F_n \approx 0.5 \times F_t$$

Ce phénomène n'a pas été mesuré dans la littérature mais semble être lié au frottement des gels en général puisque nous l'observons sur deux géométries expérimentales différentes. D'autre part, la contrainte de frottement σ_t dépend de la contrainte normale appliquée par l'intermédiaire de la déformation du gel δ/e_0 . Nous montrons :

$$\sigma_t \propto \frac{\delta}{e_0} \ln \left(\frac{V}{uV^*} \right)$$

Remarquons que cette dépendance de la force de frottement en a^4 a également été observée dans les expériences en déplacement rectiligne comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 3. En particulier, le travail mené sur les régimes transitoires en déplacement rectiligne décrit dans le Chapitre 1 doit être rediscuté : nous avons en effet observé dans cette géométrie que la force de frottement normalisée par sa valeur en régime stationnaire était proportionnelle au rayon de contact également normalisé à la puissance 4.5, très proche de la puissance 4 que nous observons ici. Si, comme nous en avons discuté dans le Chapitre 3, la compo-

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

sante interfaciale du frottement est non négligeable voire dominante dans la géométrie en déplacement rectiligne, la dépendance en rayon de contact mesurée devrait avoir la même origine que celle que nous mettons en évidence ici.

Dans la suite, nous tentons donc de comprendre l'origine de ce couplage entre contraintes normales et contraintes de frottement qui semble propre au frottement des gels.

4.1.4 Lien entre contrainte normale et contrainte tangentielle pour une interface frottante

Nous cherchons ici à éclaircir le lien entre contrainte normale et contrainte tangentielle que nous avons mis en évidence dans la partie précédente. Nous nous interrogeons d'abord sur l'origine de la contrainte normale mesurée donnant lieu au réenfoncement. Nous proposons ensuite de compléter le modèle d'adsorption/désorption décrit précédemment pour faire émerger une force normale supplémentaire ainsi que le couplage observé entre la déformation du gel δ/e_0 et la contrainte de frottement.

a) Couplages non linéaires décrits dans la littérature

L'apparition de contraintes normales lors du cisaillement de solides élastiques dans des domaines de fortes déformation est un phénomène connu depuis les travaux de Poynting il y a environ un siècle [64–66], en particulier dans le cas des caoutchoucs. Lorsqu'on cisaille un caoutchouc entre deux plans maintenus à gap constant, on observe ainsi le développement d'une contrainte positive de compression ou "dilatance" qui résulte des non linéarités géométriques et de la loi de comportement [67]. Outre que cette contrainte est de signe opposé à celle que nous observons ici, sa description théorique montre qu'elle varie en fonction du carré de la déformation γ alors que la contrainte de cisaillement varie elle en γ . Il s'agit donc d'effets de second ordre ne se manifestant qu'à des déformations élevées.

Plus récemment, des contraintes normales de signe opposé ont été mises en évidence expérimentalement par Vahabi *et al.* [68] et Cagny *et al.* [69] dans le cas de réseaux poreux d'actine et de gels de poly(acrylamide) [68, 69] cisailés dans un rhéomètre à gap constant. Ces auteurs montrent que ces contraintes de traction se développent pendant un temps caractéristique poroélastique correspondant au drainage du réseau qui subit une contraction radiale sous l'action de la contrainte orthoradiale générée par le cisaillement. Toutefois, les expériences et le modèle théorique développé par les auteurs montrent que ces effets restent en γ^2 et ne se manifestent, dans le cas des gels de poly(acrylamide), que pour $\gamma \approx 1$. Ils ne peuvent donc à eux seuls rendre compte de la proportionnalité que nous observons entre ΔF_n et F_t , étant attendu que F_t varie en γ .

Nous avons également montré dans le Chapitre 3 que l'advection de l'eau par le mouvement de rotation de la lentille ne créait pas de force de portance (qui serait de toute façon de signe opposé aux contraintes que nous observons) ni d'écoulement dans le gel.

b) Effets de taille finie de l'interface : développement d'un nouveau modèle

Reprenons le modèle d'adsorption/désorption décrit plus tôt. Le modèle de Singh considère que la force f exercée par les chaînes polymères de surface adsorbées est parallèle à l'interface rigide. Cependant, si le point d'attache des molécules de surface au réseau est à une certaine distance h de la surface glissante comme schématisé sur la Fig. 4.12, la force f a alors une composante tangente à l'interface mais aussi une composante normale. Leonov a proposé un modèle de frottement d'élastomères [17, 18] adapté de celui de Schallamach et prenant en compte cette géométrie de l'interface où la couche de surface a une épaisseur fixée h . Le modèle de Leonov permet d'obtenir une expression de la contrainte de frottement σ_t mais aussi de la contrainte normale σ_n qui résulte de la composante normale de la force f exercée par chacune des chaînes adsorbées.

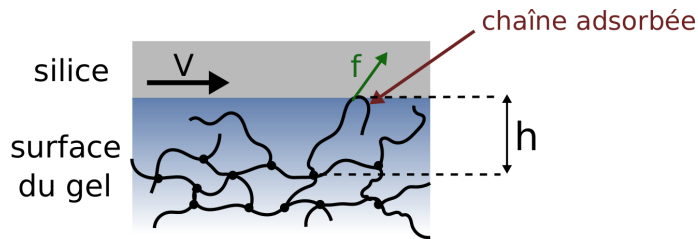


FIG. 4.12 Schéma de la description de l'interface glissante par Leonov. Une chaîne adsorbée subit une force f qui a une composante normale et latérale. La distance h sépare l'interface de silice glissante du volume du gel.

A distance h fixée, Leonov montre que le frottement induit une diminution de la contrainte normale, ce qui expliquerait bien un phénomène de ré-enfoncement dans notre géométrie à force normale imposée. La variation de contrainte normale est substantielle ici puisque Leonov calcule une diminution de σ_n de l'ordre de dix pour cent lorsque la vitesse augmente d'un facteur dix, dans le régime de frottement logarithmique en vitesse. Cependant, bien que le modèle de Leonov mette en évidence un couplage entre contrainte normale et tangentielle, le rapport calculé entre ces deux contraintes dépend de la vitesse, au contraire de nos observations expérimentales qui montrent un rapport constant de l'ordre de 0.5. De plus, dans son approche Leonov ne considère pas la pré-compression des chaînes due à l'application d'une force normale à vitesse de glissement nulle. Pour caractériser les effets de la force normale appliquée que nous avons mesurés, celle-ci doit être considérée. Nous proposons dans la suite un calcul inspiré de la description de Leonov et du modèle de Singh décrit précédemment, et prenant en compte une force normale imposée. Nous allons voir que même si certaines de ses conclusions posent problème, ce modèle permet de discuter d'un mécanisme possible donnant lieu à un couplage entre la contrainte normale et la contrainte de frottement.

Adsorption/désorption de chaînes inclinées

Si une chaîne adsorbée sur la surface glissante est précontrainte en compression, la chaîne a une longueur inférieure à sa longueur d'équilibre, que l'on note h_0 , jusqu'à un certain déplacement du point d'adsorption : dans ce cas la force f est répulsive et non attractive comme schématisé Fig. 4.13 ce qui donnerait lieu à une force de frottement négative. Nous proposons alors un modèle dans lequel les chaînes de surfaces s'adsorbent à l'état incliné, avec une longueur au moins égale à la longueur d'équilibre.

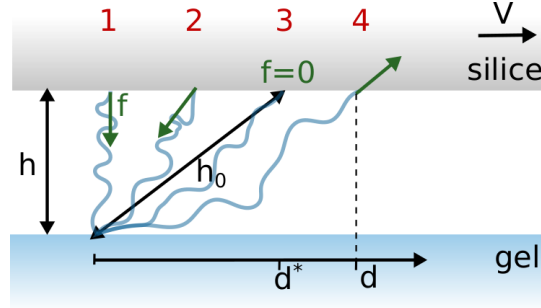


FIG. 4.13 Schéma d'une chaîne polymère de surface s'adsorbant sur la silice glissant à la vitesse V . 1) le déplacement d vaut 0 et la chaîne adsorbée est compressée par la force normale, sa longueur est inférieure à sa longueur d'équilibre h_0 . La force f subie par la chaîne est répulsive. 2) $0 < d < d^*$. 3) $d = d^*$, la chaîne a sa longueur d'équilibre h_0 et la force f est nulle. 4) $d > d^*$, la force exercée sur la chaîne est attractive. On suppose que lorsqu'elle se détache, la chaîne se réadsorbe dans le cas 3 soit à sa longueur d'équilibre h_0 .

On note h_0 la taille caractéristique des molécules de surface au repos. La force exercée après un déplacement d de l'extrémité de la molécule s'écrit dans l'approximation linéaire :

$$f(d) = M \left[\sqrt{h^2 + d^2} - h_0 \right] \quad (4.40)$$

h représente l'épaisseur de la couche superficielle en régime de frottement. Cette force s'annule pour un déplacement

$$d^* = \sqrt{h_0^2 - h^2} \quad (4.41)$$

Pour $d < d^*$, la force interfaciale est globalement répulsive alors qu'elle est attractive dans le cas contraire. On considère donc que les chaînes s'adsorbent dans un état incliné caractérisé par $d = d^*$. On note $d^* = Vt^*$ pour décrire qu'à partir de l'instant d'accrochage ($t = 0$), la force de réaction s'écrit

$$f(t_a) = M \left[\sqrt{h^2 + V^2(t_a + t^*)^2} - h_0 \right] \quad (4.42)$$

avec $Vt^* = \sqrt{h_0^2 - h^2}$ et t_a l'âge de la liaison. Dans cette description, les chaînes se réadsorbent donc avec une force interfaciale nulle, mais en position inclinée. La situation est schématisée sur la Fig. 4.14. En particulier, nous restons ici dans la même hypothèse que celle de Singh à savoir que l'adsorption n'est pas activée, elle se fait à force nulle et est toujours

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

caractérisée par un temps de vie τ .

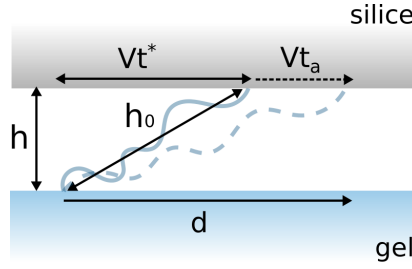


FIG. 4.14 Schéma d'un chaîne polymère de surface s'adsorbant sur la silice glissant à la vitesse V à sa longueur d'équilibre h_0 en position inclinée.

L'épaisseur de la couche superficielle en régime stationnaire, h , n'est pas spécifiée dans le modèle mais sera obtenue en écrivant l'équilibre entre la réponse de l'ensemble des molécules et la force normale appliquée. On considère que le ré-enfoncement est causé par la contribution normale de la force d'accrochage. On suppose ici que la majorité des chaînes en surface supportent la force normale F_n , tandis que seul un faible nombre de chaînes s'accrochent et donnent lieu au frottement et au ré-enfoncement.

Par projection, les composantes normales et tangentielles de la force d'accrochage sont

$$f_t(t_a) = \frac{V(t_a + t^*)}{\sqrt{h^2 + V^2(t_a + t^*)^2}} f(t_a) \quad (4.43)$$

$$f_n(t_a) = \frac{h}{\sqrt{h^2 + V^2(t_a + t^*)^2}} f(t_a) \quad (4.44)$$

Dans le même formalisme qu'en partie 4.1.1, à partir de l'équation [4.18], on peut écrire les contraintes suivant les deux axes comme :

$$\sigma_t = N_0 \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) f_t(t_a) dt_a}{1 + \frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) dt_a} \quad (4.45)$$

$$\Delta\sigma_n = N_0 \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) f_n(t_a) dt_a}{1 + \frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) dt_a} \quad (4.46)$$

avec l'expression de g à partir de l'Eq. [4.11] :

$$g(t_a) = \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\lambda f(\xi)/kT} d\xi\right) \quad (4.47)$$

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

On cherche ici à retrouver les trois observations expérimentales suivantes décrites par les équations [4.38], [4.39] et [4.36] :

- (A) Équilibre normal $F_n = \frac{\pi R \delta^2}{e_{sec}} E_{tang} - \Delta F_n = \frac{\pi R \delta^2}{e_{sec}} E_{tang} - 2\pi \delta R \Delta \sigma_n$
- (B) Proportionnalité $\frac{\Delta \sigma_n}{\sigma_t} = q$ (de l'ordre de 1/2)
- (C) Dépendance en enfoncement $\sigma_t = A \frac{\delta}{e_0} \ln \frac{V}{uV^*}$

On peut écrire :

$$g(t_a) = \exp \left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\lambda M [\sqrt{h^2 + V^2(\xi + t^*)^2} - h_0] / k_B T} d\xi \right) \quad (4.48)$$

On pose

$$Q = \frac{\lambda M h}{k_B T} = \frac{h}{V^* \tau} \quad (4.49)$$

$$u' = \frac{uh}{V\tau} \quad (4.50)$$

ainsi,

$$g(t_a) = \exp \left(-u' \int_0^{Vt_a/h} e^{Q(\sqrt{1+(y+x^*)^2} - \sqrt{1+x^{*2}})} dy \right) \quad (4.51)$$

avec

$$x^* = Vt^*/h = \sqrt{\left(\frac{h_0}{h}\right)^2 - 1} \quad (4.52)$$

Les intégrales que l'on doit calculer pour obtenir les contraintes sont de la forme :

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\infty \phi(t_a) g(t_a) dt_a = \frac{h}{V\tau} \int_0^\infty \phi(hx/V) g(hx/V) dx \quad (4.53)$$

On pose $x = Vt_a/h$ et on note $\tilde{\phi}(x) = \phi(t_a)$ pour écrire

$$\frac{h_0}{h} = \sqrt{1 + x^{*2}} \quad (4.54)$$

$$\tilde{f}_t(x) = Mh \frac{x + x^*}{\sqrt{1 + (x + x^*)^2}} \left[\sqrt{1 + (x + x^*)^2} - \sqrt{1 + x^{*2}} \right] \quad (4.55)$$

$$\tilde{f}_n(x) = Mh \frac{1}{\sqrt{1 + (x + x^*)^2}} \left[\sqrt{1 + (x + x^*)^2} - \sqrt{1 + x^{*2}} \right] \quad (4.56)$$

et

$$\tilde{g}(x) = \exp \left(-u' \int_0^x e^{Q(\sqrt{1+(y+x^*)^2} - \sqrt{1+x^{*2}})} dy \right) \quad (4.57)$$

ainsi que

$$\sigma_t = N_0 \frac{h}{V\tau} \frac{\int_0^\infty \tilde{g}(x) \tilde{f}_t(x) dx}{1 + \frac{h}{V\tau} \int_0^\infty \tilde{g}(x) dx} \quad (4.58)$$

$$\Delta \sigma_n = N_0 \frac{h}{V\tau} \frac{\int_0^\infty \tilde{g}(x) \tilde{f}_n(x) dx}{1 + \frac{h}{V\tau} \int_0^\infty \tilde{g}(x) dx} \quad (4.59)$$

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

On peut remarquer que $Q \sim 1$, car on peut le mettre sous la forme d'un rapport de trois longueurs nanométriques : $Q = \frac{\lambda M h}{k_B T} \sim \frac{\lambda h}{N b^2}$ avec la raideur $M \sim \frac{k_B T}{N b^2}$, $N \sim 10$, $b \sim \lambda \sim h \sim 1$ nm.

Remarques sur la valeur de x^*

$x^* = \sqrt{\left(\frac{h_0}{h}\right)^2 - 1}$, on peut supposer que la couche superficielle se déforme en compression de façon affine par rapport à la couche de gel. En supposant le rapport des modules

$$\frac{\tilde{E}_{\text{couche}}}{\tilde{E}_{\text{gel}}} = k \quad (4.60)$$

on a

$$\frac{h_0 - h}{h_0} = \frac{1}{k} \frac{\delta}{e_0} = \frac{a^2}{2k R e_0} \quad (4.61)$$

Si les modules étaient égaux ($k = 1$), avec une déformation ~ 0.1 ($a = 100$ μm , $e_0 = 2.3$ μm , $R = 2$ cm) on obtient des valeurs de x^* de l'ordre de 0.48. Ce qui signifie que les molécules sont *très significativement inclinées* en ce point (leur angle par rapport à la normale est $\tan^{-1}(0.48) \simeq 25^\circ$). Sauf pour les très faibles forces, on peut supposer que la valeur de x^* est de l'ordre de l'unité.

Évaluation des contraintes

On fait l'approximation que l'épaisseur de la couche de surface h est petite et que les vitesses sont grandes : $u' \ll 1$.¹ Le raisonnement sur une forme en créneau pour $\tilde{g}(x)$ donné par l'Eq. [4.57], mené en partie 4.1.1 avec la Fig. 4.3, peut être repris ici. Il existe une valeur $x = X$ de coupure pour $\tilde{g}(x)$ qui vérifie

$$\int_0^X e^{Q(\sqrt{1+(y+x^*)^2} - \sqrt{1+x^{*2}})} dy = \frac{\ln 2}{u'} \quad (4.62)$$

Comme $u' \ll 1$ et $x^* \sim 1$, cela impose $X + x^* \gtrsim 1$. L'intégrale est principalement déterminée par les valeurs de $y + x^* > 1$, et donc, X doit vérifier approximativement

$$e^{Q(x^* - \sqrt{1+x^{*2}})} \int_0^X e^{Qy} dy = \frac{\ln 2}{u'} \quad (4.63)$$

qui donne

$$X \simeq \sqrt{1+x^{*2}} - x^* + \frac{1}{Q} \ln \frac{Q}{u'} \quad (4.64)$$

1. Avec $u' = \frac{u h}{V \tau} = \frac{h}{V \tau_{ads}}$, en prenant $h \sim 1$ nm, $V \sim 10^{-5}$ m.s⁻¹, et τ_{ads} mesuré $\gtrsim 10^{-3}$ s, on a $u' \lesssim 0.1$.

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

En reportant cette fonction créneau dans les expressions des contraintes, on obtient

$$\sigma_t = N_0 \frac{h}{V\tau} \frac{\int_0^X \tilde{f}_t(x) dx}{1 + \frac{h}{V\tau} \int_0^X dx} \quad (4.65)$$

$$\Delta\sigma_n = N_0 \frac{h}{V\tau} \frac{\int_0^X \tilde{f}_n(x) dx}{1 + \frac{h}{V\tau} \int_0^X dx} \quad (4.66)$$

Dans la suite, on simplifie les expressions en supposant que dans le régime thermique, les molécules sont peu déformées en cisaillement sur un temps d'exploration τ et donc $h \gg V\tau$. On se place dans l'approximation $X \ll 1$:

$$\sigma_t \simeq \frac{1}{2} N_0 M h \frac{x^{*2}}{1 + x^{*2}} X \quad (4.67)$$

$$\Delta\sigma_n \simeq \frac{1}{2} N_0 M h \frac{x^*}{1 + x^{*2}} X \quad (4.68)$$

La propriété (B) est obtenue directement avec

$$\frac{\Delta\sigma_n}{\sigma_t} = \frac{1}{x^*} \quad (4.69)$$

Pour que cette propriété soit en accord avec nos observations expérimentales, x^* doit être indépendant de la vitesse et de la force normale. On s'attend à ce que x^* varie peu avec la vitesse et la force normale car sa définition géométrique ne devrait pas être trop affectée par les contraintes imposées au premier ordre. Pour vérifier cela, une résolution exacte doit être menée.

On propose maintenant de faire apparaître la dépendance de σ_t en δ/e_0 qui est de l'ordre de $(h_0 - h)/h_0$ (Eq. [4.61]), soit la propriété (C).

Pour x^* suffisamment grand, $\sqrt{1 + x^{*2}} - x^*$ est petit ($x^* = 2$ obtenu expérimentalement donne une valeur de 0.23). Même si cela est discutable, nous avons supposé $X \ll 1$ pour faire le développement, qui permet d'écrire :

$$X \simeq \frac{1}{Q} \ln \frac{Q}{u'} \quad (4.70)$$

qui donne

$$\sigma_t \simeq \frac{N_0 k_B T}{2\lambda} \frac{x^{*2}}{1 + x^{*2}} \ln \frac{V}{u V^*} \quad (4.71)$$

$$\Delta\sigma_n \simeq \frac{N_0 k_B T}{2\lambda} \frac{x^*}{1 + x^{*2}} \ln \frac{V}{u V^*} \quad (4.72)$$

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

Le préfacteur géométrique de σ_t s'écrit

$$\frac{x^{*2}}{1+x^{*2}} = \frac{h_0^2 - h^2}{h^2} \frac{h^2}{h_0^2} \quad (4.73)$$

$$= \frac{(h_0 - h)(h_0 + h)}{h_0^2} \quad (4.74)$$

$$\simeq \frac{2\delta}{ke_0} \quad (4.75)$$

en considérant que $\delta = h_0 - h \ll h_0$. Ce qui est bien la propriété (C) :

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{k\lambda} \frac{\delta}{e_0} \ln \frac{V}{uV^*} \quad (4.76)$$

Pour vérifier la propriété (A), il nous faut estimer une valeur de $\Delta\sigma_n$ et vérifier si la valeur de l'enfoncement (par exemple) obtenue à partir de (A) est du bon ordre de grandeur.

A partir de l'Eq. [4.72], et en prenant les valeurs typiques mesurées sur la lentilles propyl $N_0 \sim 0.3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $\lambda \sim 1 \text{ nm}$, $x^* \sim 2$, $V \sim 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $uV^* \sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ on obtient $\Delta\sigma_n \sim 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Cette valeur est élevée si on la compare aux contraintes normales appliquées typiquement de l'ordre de 3 MPa.

En injectant $\Delta\sigma_n$ dans la propriété (A), pour une force normale appliquée de 100 mN, $R = 23 \text{ mm}$, $e_{sec} = 1.2 \text{ }\mu\text{m}$ et $E_{tang} \sim 9 \cdot 10^6 \text{ Pa}$, on obtient deux solutions pour l'enfoncement δ , dont une est physiquement aberrante (10^{-18} m) et l'autre est acceptable par rapport aux valeurs expérimentales mesurées : $\delta \sim 560 \text{ nm}$.

Cependant, le calcul repose sur de nombreuses approximations dont $X \ll 1$. Estimons alors X à partir de l'Eq. [4.67] en posant $h \sim 1 \text{ nm}$ et en prenant $\sigma_t \sim 1 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ typiquement mesuré expérimentalement. On obtient alors $X \sim 20$ ce qui est bien supérieur à 1 : l'approximation faite paraît mauvaise. Remarquons que nous ne pouvons pas déterminer la valeur de la longueur h qui intervient dans l'expression de X , seulement le rapport h/h_0 à partir de l'Eq. [4.52]. Nous avons choisi $h \sim 1 \text{ nm}$, mais en prenant $h \gtrsim 20 \text{ nm}$, on obtiendrait $X \lesssim 1$. Cela signifierait que la longueur à l'équilibre des chaînes de surface h_0 est de l'ordre de 50 nm si $x^* = 2$.

Il n'est pas impossible que les longueurs h et h_0 soient plus grandes qu'estimé à partir de la taille de pores nanométrique du volume du gel. D'une part, il s'agit de longueurs effectives qui prennent en compte le fait que la chaîne est rattachée au gel déformable, et que les chaînes de surface n'ont pas toutes la même taille. D'autre part, nous avons montré dans le Chapitre 2, partie 2.3.1, par des mesures d'ellipsométrie que nos films de gel présentaient une couche superficielle d'épaisseur de l'ordre de 100 nm dans laquelle la fraction volumique en chaînes est moindre que dans le volume du gel et tend vers 0 à la surface. Le réseau est moins réticulé en surface, et les chaînes de surface sont donc probablement plus longues que la taille de maille du gel. Plusieurs travaux ont mis en évidence des structures de réseau moins denses avec des chaînes plus longues en surface des gels, un effet souvent dû à l'interaction avec le

4.1. MODÈLE D'ADSORPTION/DÉSORPTION MOLÉCULAIRE EN RÉGIME STATIONNAIRE

substrat pendant la polymérisation et qui joue sur la réponse au frottement [25, 70, 71]. Sans la longueur de h_0 , il est donc difficile d'évaluer plus avant ce modèle. Il serait intéressant de poursuivre cette voie en tirant partie de notre méthode de greffage facile et versatile pour attacher sur la surface d'un film de PDMA une brosse de chaînes de PDMA de longueur définie. Nous pourrions ainsi évaluer l'effet de la longueur choisie des chaînes de surfaces h_0 sur les contraintes normales et tangentielles, en comparaison au modèle développé ici.

Ainsi, ce calcul repose sur des approximations qui ne sont peut-être pas légitimes, ou en tout cas qu'il faudrait vérifier, et la description n'est donc pas quantitative pour le moment. Ce modèle permet toutefois de proposer un mécanisme qui pourrait entraîner l'émergence d'une contrainte normale supplémentaire lors du frottement des gels ainsi qu'un couplage entre la contrainte de frottement et la contrainte normale via la déformation du gel : l'adsorption/désorption sur le substrat glissant des chaînes polymères de surface de taille finie et inclinées par l'application d'une pression.

Conclusion partielle sur le modèle de frottement moléculaire incluant des contraintes normales

Nous avons montré que la dépendance en vitesse des contraintes de frottement dans notre système était bien décrite par le régime logarithmique du modèle de Schallamach repris par Singh où le frottement vient de l'adsorption/désorption de chaînes polymères sur la surface glissante. Dans ce régime, l'ajustement de nos mesures expérimentales par ce modèle donne une mesure de paramètres moléculaires, la durée de vie à l'état adsorbé τ_{ads} et la densité surfacique de sites liés N_0 , que nous avons reliés à la physico-chimie des différentes surfaces de lentilles et du gel de PDMA.

D'autre part, nous avons mis en évidence un couplage entre contrainte normale et contrainte de frottement, qui s'exprime par une relation de proportionnalité entre la contrainte de frottement et la déformation du gel et également par le développement d'une contrainte additionnelle compressive due au frottement.

Nous éclaircissons alors le lien entre force normale et force tangentielle en proposant d'adapter le modèle d'adsorption moléculaire décrit plus tôt en incluant une contrainte normale appliquée et une épaisseur d'interface finie, ce qui rend possible l'émergence d'une contrainte normale en même temps qu'une contrainte tangentielle. Ce modèle nécessite d'être poursuivi et amélioré, mais propose une interprétation nouvelle des effets de forces normales dans le frottement des gels.

Le couplage le plus simple entre force normale et force tangentielle dans la littérature est la loi de Coulomb pour laquelle les deux forces sont proportionnelles. Pour des surfaces rigides et rugueuses, une explication est l'écrasement des aspérités de la surface, ce qui augmente la surface réelle de contact bien que la surface apparente reste inchangée. Pour des systèmes plus comparables aux gels, les caoutchoucs dont la surface est lisse, la contrainte de frottement

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

a été mesurée indépendante de la contrainte normale appliquée [72] mais la dépendance en vitesse suit bien une loi logarithmique décrite par le modèle de Schallamach dans la gamme de vitesse correspondante. Par comparaison avec les gels et en reprenant notre modèle qui attribue le couplage contrainte tangentielle - contrainte normale à la couche interfaciale de taille finie, on peut penser que dans le cas des caoutchoucs réticulés et sans solvant l'extension de l'interface est très faible d'où l'absence de couplage.

Sur nos films de gels, la dépendance de F_t en a^4 peut suggérer que le système obéit à la loi de Coulomb car la force normale effective, $F_n + \Delta F_n$, évolue en a^4 . En fait, cette dépendance est liée à la géométrie : si nous réalisions la même expérience sur un gel en volume et non en film mince, la force normale aurait une dépendance en a^3 décrite par un contact de Hertz. Cela donnerait alors une force de frottement proportionnelle à la force normale effective à la puissance $4/3$. Ainsi, une façon de tester notre modèle serait de réaliser les mêmes expériences de frottement sur un gel épais.

4.2 Régime transitoire et effets de vieillissement

Dans la partie portant sur les transitoires de mise en glissement en déplacement rectiligne (Chapitre 1), nous avons mis en évidence l'existence de pics de force dépendant du temps de maintien en contact statique. Nous avons alors montré que ces transitoires étaient complètement corrélés aux variations de taille du contact résultant d'effets poroélastiques. En revanche, cette corrélation des pics de force vis à vis de la taille du contact n'est plus respectée en rotation comme nous l'avons souligné dans le Chapitre 3. Ceci nous conduit donc à envisager des effets autres que poroélastiques lors de la mise en glissement. Ces pics ont été observés pour les surfaces fonctionnalisées propyl et octadecyl ainsi que pour la silice non fonctionnalisée propre, mais pas pour la surface fonctionnalisée amino. Nous avons montré que l'amplitude du pic croît avec le temps de contact statique et dépend peu de la vitesse de glissement. La relaxation du pic se produit sur une distance de l'ordre du rayon du contact a . Il ne s'agit pas d'un décollement de l'interface de contact qui se produirait sur une distance de l'ordre de l'épaisseur de la couche e_0 , environ 100 fois plus faible que a .

Cette dernière observation en particulier suggère un mécanisme de "vieillissement" de l'interface de contact pendant le temps statique, vieillissement qui concernerait plutôt la surface de la lentille puisque c'est celle-ci qui est renouvelée lors du glissement dans notre géométrie. Une surface de lentille ayant passé du temps en contact statique avec le gel exercerait un frottement plus important qu'une surface de lentille préalablement en contact avec l'eau, et ce d'autant plus que le temps de contact statique est long.

4.2.1 Modèle de renouvellement de l'interface de contact

Nous proposons ici un argument géométrique pour expliquer qualitativement l'allure des pics de force de frottement observés. La situation est schématisée Fig. 4.15 : la surface de lentille initialement en contact statique avec le gel pendant un certain temps t_{dwell} se déplace de Δ pendant un temps t de glissement. Une partie du contact est remplacée par une surface de lentille "neuve" et une partie du contact se fait avec une surface de lentille vieillie qui a une aire $A(\Delta)$.

L'expression de $A(\Delta)$ est :

$$A = 2a^2 \left[\arccos \frac{\Delta}{2a} - \frac{\Delta}{2a} \sqrt{1 - \frac{\Delta^2}{4a^2}} \right] \quad (4.77)$$

Cette région d'interface vieillie glisse avec une contrainte de frottement σ_1 . L'interface nouvelle glisse avec une contrainte de frottement σ_2 . Tant que l'interface n'est pas entièrement renouvelée, on doit mesurer un frottement

$$F_t = A\sigma_1 + (\pi a^2 - A)\sigma_2 \quad (4.78)$$

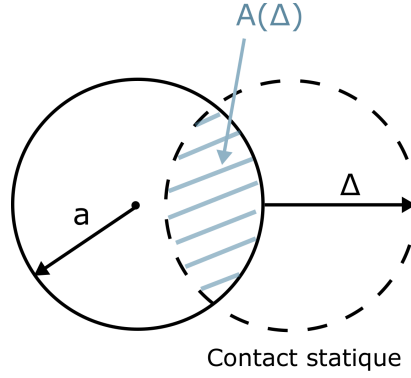


FIG. 4.15 Schéma du renouvellement de la surface de contact sur la lentille. Partant initialement de la position statique, le contact se déplace de Δ . L'aire $A(\Delta)$ est la zone d'interface "vieille" tandis que le reste de l'interface de contact est renouvelé.

c'est à dire

$$F_t = 2a^2\sigma_1 \left[\arccos X - X\sqrt{1-X^2} + \alpha \left(\arcsin X + X\sqrt{1-X^2} \right) \right] \quad (4.79)$$

avec $X = \Delta/(2a)$ et $\alpha = \sigma_2/\sigma_1$. La force de frottement prédite ainsi est tracée sur la Fig. 4.16a en fonction de Δ/a pour trois rapports α . On décrit bien ici un pic qui décroît sur

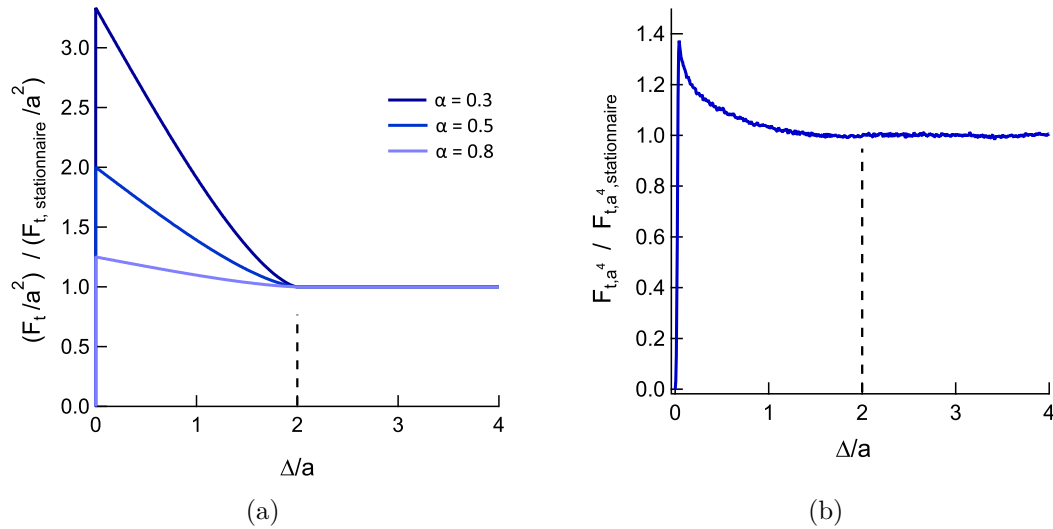


FIG. 4.16 (a) Force de frottement F_t prédite par l'équation [4.79] normalisée par sa valeur en régime stationnaire en fonction du déplacement Δ de la surface de la lentille adimensionné par le rayon du contact a pour trois rapports de frottement α entre les surfaces jeune et vieillie. (b) Force de frottement mesurée expérimentalement et divisée par a^4 pour s'affranchir des variations de rayon dues au ré-enfoncement F_{t,a^4} , normalisée par sa valeur en régime stationnaire, après un temps de contact statique de 500 s sous une force normale imposée de 200 mN, avec une vitesse de glissement de $104 \mu\text{m.s}^{-1}$ sur la surface silanisée propyl. Les pointillés désignent le déplacement pour lequel toute l'interface est renouvelée ($\Delta = 2a$).

un déplacement égal au diamètre du contact soit le déplacement nécessaire pour remplacer totalement l'interface vieillie par de l'interface neuve. Pour comparaison on trace sur la Fig.

4.2. RÉGIME TRANSITOIRE ET EFFETS DE VIEILLISSEMENT

4.16b une courbe expérimentale de force de frottement obtenue pour un temps de contact statique long ($t_{\text{dwell}} = 500$ s) en fonction du déplacement normalisé Δ/a , où Δ est calculé à partir de Vt et corrigé de la raideur du montage expérimental. La force de frottement est divisée par a^4 pour s'affranchir des variations de rayon de contact. On observe que la relaxation du pic se fait sur un déplacement de l'ordre de celui prédit par le modèle simple décrit ici, sur une longueur caractéristique de l'ordre de a .

Ce modèle de renouvellement de l'interface de contact ne vise pas à obtenir une description quantitative des données expérimentales, mais permet d'appuyer notre interprétation : le régime transitoire observé ici est probablement dû au remplacement progressif de l'interface vieillie pendant le temps de contact statique par une nouvelle surface de lentille quand le glissement commence. La décroissance du pic est légèrement plus rapide que la prédiction. Ceci peut éventuellement s'expliquer par le phénomène de ré-enfoncement qui crée de la surface "jeune" en bordure de contact pendant le régime transitoire, diminuant le rapport des surfaces vieille/jeune ce qui pourrait accélérer la décroissance de la force de frottement. D'autre part, pour la même lentille utilisée sur l'échelle de plusieurs mois, nous avons observé que la relaxation du pic de force de frottement était de plus en plus rapide : il s'agit peut être d'une détérioration de la surface de la lentille au cours du temps. Il est également possible que l'amplitude initiale du pic soit plus importante que le pic uniquement causé par le vieillissement si celui-ci est confondu avec un pic de stiction (qui s'étend sur un temps très court, 0.03 s pour l'expérience montrée Fig. 4.16b) : cela pourrait donner une impression de décroissance plus rapide.

Enfin, en toute rigueur, il faudrait également considérer le vieillissement de la surface de contact pendant le glissement, qui dépend de la position dans le contact : la surface en entrée de contact est jeune et la surface en sortie de contact a vieilli pendant un temps $2a/V$.

4.2.2 Effets de vieillissement d'interface : dépendance avec le temps de contact

L'existence du pic de force de frottement au début du glissement montre donc l'importance d'effets de vieillissement de l'interface de contact. Rappelons que dans nos conditions expérimentales la condition de glissement complet du contact est atteinte bien avant la fin du pic de force observé. Il ne s'agit donc pas d'un pic dit de stiction ici où la condition de glissement se propage sur l'interface de contact, mais bien d'une surface vieillie, en glissement, qui crée des contraintes de frottement plus importantes lors des adsorptions/désorptions des chaînes polymères de surface que dans le cas d'une surface neuve.

Pour examiner l'évolution temporelle de ce vieillissement, on trace sur la Fig. 4.17 l'amplitude du pic de force de frottement mesuré divisé par a^4 (pour éliminer les effets de taille de contact) en fonction du temps de contact statique t_{dwell} , pour trois forces normales appliquées entre 50 et 200 mN. Il s'agit du maximum de force normalisée relevé sur les courbes telles que celles de la Fig. 3.17 montrée dans le Chap 3. On observe une augmentation logarithmique en

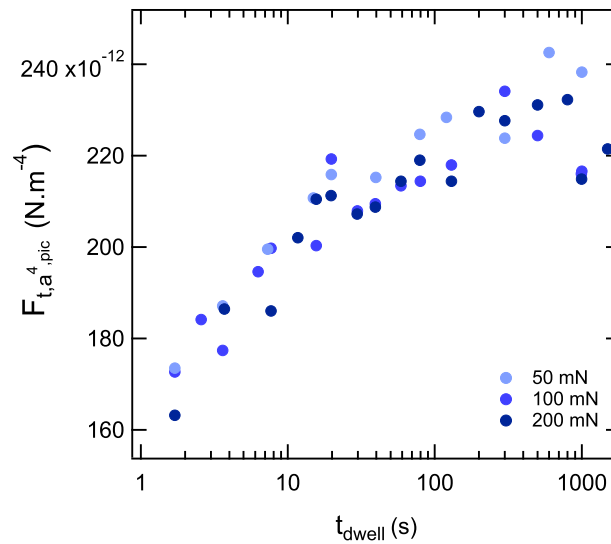


FIG. 4.17 Amplitude du pic de force de frottement normalisée $F_{t,a^4,pic}$ en fonction du temps de contact statique t_{dwell} pour trois forces normales différentes à la même vitesse de glissement $V = 104 \mu\text{m.s}^{-1}$, sur la surface silanisée propyl.

temps t_{dwell} de l'amplitude du pic de force de frottement. Les données sont regroupées sur une seule courbe pour les trois forces normales : cette relation logarithmique en temps ne dépend pas de la force normale appliquée une fois les variations de taille de contact prises en compte par la division par a^4 . On retrouve dans l'amplitude du pic en régime transitoire ce comportement en a^4 que nous avons montré en régime stationnaire : le frottement mesuré au moment du pic est donc de même nature que lors du régime stationnaire et seul varie le rapport α entre les contraintes de frottement des surfaces jeune et vieillie. Il faudrait donc incorporer une variation en temps statique dans l'un des paramètres du modèle d'adsorption/désorption décrit plus tôt.

4.2. RÉGIME TRANSITOIRE ET EFFETS DE VIEILLISSEMENT

Singh et al. ont proposé de prendre en compte le vieillissement pour améliorer le modèle d'adsorption/désorption décrit dans la partie 4.1.1. [73]. Ils choisissent une dépendance de l'énergie d'adhésion moléculaire W avec l'âge de la liaison. W augmenterait à mesure que la chaîne adsorbée diffuse pour s'attacher sur une plus grande longueur au substrat glissant. L'énergie d'adhésion W_a proposée est :

$$\frac{d(W_a/kT)}{dt_a} = \frac{1}{\tau_a} e^{-V(t)/V_a} \quad (4.80)$$

avec t_a l'âge de la liaison, τ_a un temps caractéristique et V_a une vitesse caractéristique. L'augmentation de l'énergie d'adhésion est ici linéaire avec l'âge ce qui paraît peu probable : on attend plutôt une saturation au bout d'un certain temps. Singh propose une dépendance de W_a en vitesse pour également décrire le vieillissement en régime stationnaire.

Si nous choissions comme Singh de décrire une énergie d'adhésion moléculaire W dépendant du temps, nous proposerions plutôt une dépendance logarithmique en âge comme observée expérimentalement et qui semble plus physique. Par exemple :

$$\frac{d(W/kT)}{dt_{\text{dwell}}} \propto \frac{1}{t_{\text{dwell}}} \quad (4.81)$$

Pour prendre en compte le vieillissement en régime stationnaire, il nous paraît plus pertinent de considérer un temps de résidence pour la surface dans le contact, temps pendant lequel l'interface gel-silice silanisée a existé, qui va dépendre de la vitesse de glissement.

Il n'est pas non plus évident que la dépendance temporelle vienne de W , on pourrait aussi penser que le nombre de sites disponibles N puisse dépendre du temps statique.

Ce comportement logarithmique en temps statique est classiquement observé dans la littérature et associé à un phénomène de vieillissement, mais les mécanismes physico-chimiques à l'origine de ce vieillissement sont difficiles à identifier et à modéliser. Sur des polymères vitreux, rugueux à l'échelle micrométrique, Berthoud et al. ont attribué le vieillissement du contact à la croissance des contacts sur les aspérités viscoélastiques pendant le temps de contact statique qui augmente la surface de contact réelle [74]. Dans le cas des gels dans l'eau, Baumberger et al. [26] mesurent une croissance logarithmique d'un pic de frottement statique sur des gels de gélatine. L'hypothèse donnée par les auteurs est celle d'une relaxation lente des chaînes adsorbées sur la surface et confinées pendant le temps statique. Sur des gels de polyacrylamide sollicités par un colloïde de silice (10 μm) par AFM [75], Shoaib et Espinosa-Marzal mesurent également des pics de frottement au moment de la mise en glissement dont l'amplitude augmente comme le logarithme du temps de contact statique à température ambiante. Cependant, les temps de contact sont du même ordre que le temps poroélastique et la taille du contact n'est pas mesurée. Aucune correction de l'enfoncement de la bille dans le gel est appliquée : il est alors difficile de distinguer l'effet de la poroélasticité de l'effet de vieillissement et de comparer ces mesures avec les nôtres. D'autre part, le gel utilisé est en volume : le pic de stiction vraie a donc lieu sur une distance de l'ordre de a

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

(car la raideur du contact est en Ea) or le renouvellement de l'interface est aussi fixé par a : on ne peut pas ici séparer renouvellement de l'interface et stiction. Dans notre cas sur des films minces, le pic de stiction a lieu sur une distance de l'ordre de l'épaisseur du gel e_0 et le renouvellement de l'interface sur a : notre géométrie expérimentale permet de séparer ces deux effets car leur échelle de taille est bien différente.

De façon plus générale, cette tendance logarithmique de vieillissement semble s'expliquer par un comportement auto-limitant du système : le phénomène à l'origine du vieillissement est facilement satisfait à temps court mais plus il a lieu et plus il est difficile à satisfaire. Un exemple dans un autre domaine est l'équation d'adsorption de Langmuir qui régit l'adsorption de surfactants à une interface : la tension de surface diminue en logarithme de la concentration en surfactants [41]. Plus il y a de surfactants à l'interface et plus il est difficile d'en ajouter.

4.2.3 Interprétation du vieillissement en lien avec la physico-chimie de l'interface

Reprenons la discussion commencée dans la partie 4.1.2.b) de l'effet de la chimie de surface de la lentille sur les propriétés frictionnelles mesurées. Pour rappel, nous avons supposé que la lentille silanisée propyl interagissait par le biais de liaisons hydrogènes avec le gel de PDMA, via les groupes hydroxyles restant sur la surface de silice. Pour la surface silanisée amino, les chaînes de silane aminé chargées positivement peuvent se replier sur les groupes hydroxyles chargés négativement et ainsi empêcher une partie des liaisons hydrogènes avec le PDMA. Pour la surface silanisée octadecyl, les longues chaînes octadecyl perturbent les liaisons hydrogène potentielles entre le PDMA et les groupes hydroxyles résiduels et créent des domaines hydrophobes qui interagissent avec les parties carbonées du PDMA, mais faiblement.

En régime transitoire, nous nous intéressons ici à la différence entre une surface "neuve" de lentille c'est à dire ayant rencontré uniquement de l'eau et une surface "vieillie" c'est à dire ayant été en contact avec le PDMA pendant un certain temps. Dans le cas des lentilles de silice nue et de silice fonctionnalisée propyl, pour une surface hydratée, les liaisons hydrogènes par les groupes hydroxyles de la surface peuvent se faire soit avec l'eau, soit avec les chaînes de PDMA. Pour une surface en contact prolongé avec le PDMA, moins hydratée, les liaisons hydrogènes s'échangent progressivement pour se faire préférentiellement avec le PDMA plutôt qu'avec l'eau par un processus entropique lent. On imagine ainsi qu'une surface fraîchement hydratée ait moins de sites d'adsorption disponibles car une partie des groupes hydroxyles est mobilisée par l'eau : la surface vieillie exerce alors un frottement plus important que la surface jeune, d'où les pics de force de frottement mesurés au début du glissement dans le cas des surfaces propyl et de silice nue. Pour ces deux surfaces de lentilles, comme le mécanisme d'interaction principal semble être la liaison hydrogène, l'effet de l'hydratation de la surface est important.

Pour la surface silanisée amino, les groupes hydroxyles sont déjà bloqués par les chaînes aminées protonées. Cette interaction est électrostatique, c'est la plus forte des interactions en jeu dans le système. On peut imaginer que dans ce cas, l'effet de l'hydratation de la surface soit moins important, la surface reste inchangée, d'où l'absence de pic de force de frottement

4.2. RÉGIME TRANSITOIRE ET EFFETS DE VIEILLISSEMENT

lors de la mise en glissement. Enfin, pour la surface silanisée octadecyl, nous observons des pics de force de frottement lors du régime transitoire alors que nous avons estimé que cette surface interagissait plutôt avec le PDMA par ses parties hydrophobes. On peut supposer que dans l'eau, les chaînes octadecyl hydrophobes soient repliées sur elle-mêmes pour minimiser leur surface de contact avec l'eau. Lorsque la surface est maintenue contre le PDMA pendant un certain temps, il est possible que les chaînes octadecyl se déplient pour interagir avec le PDMA, plus hydrophobe que l'eau. La surface de silice fonctionnalisée octadecyl vieillie présente alors plus de sites d'interaction hydrophobe via ses chaînes dépliées que la surface jeune où les chaînes sont repliées, d'où le pic de force de frottement observé.

Les expériences menées avec ce dispositif de frottement en rotation à la fois en régime stationnaire et transitoire nous ont permis d'obtenir des informations sur l'état de physico-chimie des surfaces en présence, que ce soit dans le contact ou même hors du contact (par différence avec le contact vieilli). Nous résumons les informations obtenues dans le tableau suivant Fig. 4.18.

Fonctionnalisation de surface	Aucune (silice nettoyée)	Propyl	Amino	Octadecyl
Type d'interactions avec le PDMA	Liaisons H	Liaisons H	Hydrophobe + Liaisons H	Hydrophobe + Liaisons H
Densité de liaisons formées (liaisons par nm ²)	0.3	0.3	0.5	1.2
Etat de surface dans l'eau	Formations de liaisons H avec l'eau	Formations de liaisons H avec l'eau	Chaînes à terminaisons - NH ₃ ⁺ repliées sur les Si-O ⁻ résiduels	Chaînes octadecyl repliées pour minimiser la surface de contact avec l'eau
Evolution temporelle en contact avec le PDMA	Echange des liaisons H avec l'eau pour des liaisons H avec le PDMA	Echange des liaisons H avec l'eau pour des liaisons H avec le PDMA	Peu de changement	Dépliage des chaînes octadecyl

FIG. 4.18

4.2.4 Effet de la géométrie expérimentale en régime stationnaire interprété en terme de vieillissement

Ces remarques permettent peut-être d'interpréter les différences de niveaux de frottement mesurées en régime stationnaire entre les expériences de glissement en rotation et en déplacement rectiligne. Comme discuté plus tôt, on considère maintenant que les forces de frottement mesurées en déplacement rectiligne viennent en majorité des interactions interfaciales et non de la dissipation d'origine poroélastique.

En effet, la surface renouvelée est différente dans chacune des géométries : en déplacement rectiligne, la surface de lentille en contact avec le gel est toujours la même tandis que le gel est renouvelé. En rotation, la surface de la lentille est renouvelée tandis que le gel en contact avec la lentille reste inchangé. Si on s'intéresse à la surface de la lentille, elle est toujours vieillie dans l'expérience en déplacement rectiligne alors qu'elle est toujours hydratée dans l'expérience en rotation. On s'attend donc à des forces de frottement plus importantes sur l'expérience en déplacement rectiligne que sur l'expérience en rotation pour les surfaces de lentilles pour lesquelles l'hydratation de la surface a un effet important sur les forces de frottement mesurées, à savoir les surfaces de silice nue, silice silanisée propyl et silice silanisée octadecyl. Pour la surface silanisée amino, le vieillissement de la surface ne semblait pas important donc les différences devraient être faibles entre les deux géométries. C'est ce que nous observons en reprenant les données de force de frottement normalisée F_t/a^4 (pour s'affranchir des variations de taille de contact, différentes dans les deux géométries) en fonction de la vitesse sur la Fig. 4.19 dans les deux géométries de frottement, pour les trois surfaces fonctionnalisées.

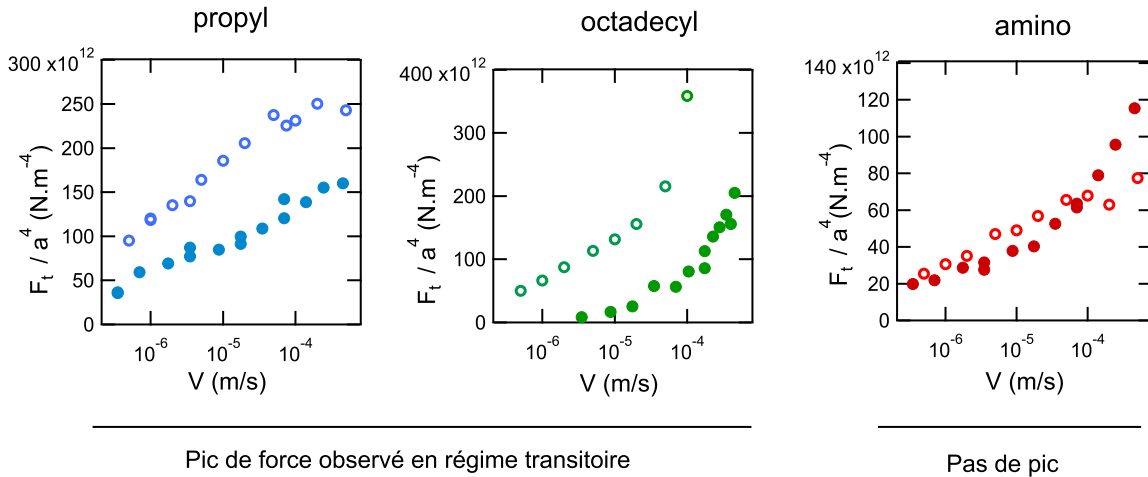


FIG. 4.19 Force de frottement F_t divisée par a^4 en fonction de la vitesse pour les trois fonctionnalisations de surface de lentille. Les mesures sont faites sur l'expérience en déplacement rectiligne (marqueurs creux) et sur l'expérience en rotation (marqueurs pleins). La force normale appliquée est 100 mN.

Les lentilles sur lesquelles on observait un effet de vieillissement de l'interface de contact, silanisées propyl et octadecyl, présentent des forces de frottement plus importantes dans

l'expérience en déplacement rectiligne que dans l'expérience en rotation. La lentille avec laquelle aucun vieillissement n'était observé en régime transitoire, silanisée amino, présente des forces de frottement du même ordre dans les deux géométries.

L'étude des régimes transitoires nous a donc permis de mettre en évidence un vieillissement de l'interface qui augmente la contrainte de frottement pendant le temps de contact statique, avec une évolution logarithmique en temps. Nous avons attribué la relaxation du pic de force de frottement suivant la mise en glissement au renouvellement progressif de l'interface de contact : nous différencions ainsi une surface de lentille hors contact d'une surface vieillissant en contact avec le gel de PDMA. Nous avons utilisé ces informations pour compléter nos connaissances sur la physico-chimie des différentes lentilles utilisées, hors du contact et dans le contact. Enfin, nous avons discuté les différences de niveau de frottement stationnaire entre les deux géométries expérimentales étudiées, que nous distinguons par la nature de la surface renouvelée (gel ou lentille) dans chaque géométrie.

4.3 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons utilisé le modèle de Schallamach de frottement d'élastomères, dans sa reformulation par Singh, pour décrire le frottement en régime stationnaire d'un film mince de gel contre une surface de silice à partir de l'adsorption et la désorption de chaînes polymères sur la silice glissante. Nous montrons que sur toute ou une partie de la gamme de vitesse explorée expérimentalement, suivant la chimie de surface considérée, la contrainte de frottement mesurée évolue en logarithme de la vitesse de glissement dans un régime thermalisé où l'adsorption moléculaire est très efficace par rapport à la désorption. Par comparaison de nos données expérimentales au modèle dans ce régime logarithmique, nous obtenons des paramètres moléculaires tels que la durée de vie moyenne d'une liaison τ_{ads} et la densité surfacique de liaisons N_0 . Ces paramètres permettent d'identifier les types d'interactions avec le PDMA mises en jeu lors du frottement pour chacune des surfaces de lentilles.

Nous avons ensuite mis en évidence un couplage entre la contrainte normale et la contrainte de frottement qui semble propre au frottement des gels puisque nous l'observons dans les deux géométries de frottement : en déplacement rectiligne ou en rotation. Ce couplage prend deux formes :

- une proportionnalité entre contrainte de frottement et déformation normale du gel
- l'émergence d'une contrainte normale supplémentaire due à la mise en glissement de la lentille sur le gel.

Nous avons alors adapté le modèle d'adsorption moléculaire en incluant une contrainte normale appliquée et une épaisseur d'interface finie, pour décrire l'émergence d'une contrainte normale en même temps qu'une contrainte tangentielle. Ce raisonnement doit-être poursuivi car le modèle est inachevé, mais nous proposons ici une interprétation nouvelle et prometteuse des effets de forces normales dans le frottement des gels.

CHAPITRE 4. DISCUSSION DU RÔLE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES À L'INTERFACE

Enfin, nous avons décrit les phénomènes de vieillissement d'interface de contact en étudiant le régime transitoire juste après la mise en glissement de la lentille. Nous montrons que la contrainte de frottement augmente en logarithme du temps de contact statique précédant le glissement. La relaxation de la force de frottement qui suit la mise en glissement est attribuée au renouvellement progressif de la surface de lentille en contact avec le gel, passant d'une surface vieillie contre le PDMA à une surface jeune ayant été uniquement exposée à l'eau. Notre expérience nous permet alors d'obtenir des informations non seulement sur la physico-chimie de la surface de lentille en contact avec le PDMA et son évolution dans le temps, mais également sur la physico-chimie de la surface hors contact soit dans l'eau. Nous complétons ainsi notre description de la physico-chimie de l'interface pour les différentes silices fonctionnalisées. A la lumière de ces observations sur le vieillissement de l'interface, nous expliquons les différences de force de frottement mesurées sur les deux expériences de frottement rectiligne, où la surface de lentille est toujours vieille, et en rotation, où la surface de lentille est renouvelée.

Suite aux résultats obtenus dans ces travaux, nous devons revenir sur la description purement poroélastique du frottement qui avait été développée antérieurement à cette thèse [29] avec également une publication insérée dans le Chapitre 1 sur l'étude des régimes transitoires. Ces travaux précédents, en déplacement rectiligne, considéraient un frottement dominé par la poroélasticité jouant à la fois sur la géométrie du contact et sur la force de frottement par la dissipation visqueuse. Ici, en comparant les résultats obtenus sur notre expérience en rotation aux mesures en déplacement rectiligne, nous avons montré que ce sont en fait les effets interfaciaux qui prédominent et qui contrôlent le frottement en régime établi comme en régime transitoire. En particulier, en régime transitoire en déplacement rectiligne, la dépendance de la force de frottement normalisée par sa valeur stationnaire F_t/F_s en rayon de contact normalisé $(a/a_s)^{9/2}$ associée à la dissipation visqueuse poroélastique est très proche de la dépendance en a^4 que nous avons attribué à l'effet des interactions interfaciales : cette concordance est purement fortuite. Nous proposons donc de décrire le régime transitoire en déplacement rectiligne en écrivant plutôt

$$\frac{F_t(t)}{F_s} = \left(\frac{a(t)}{a_s} \right)^4 \quad (4.82)$$

où F_t et F_s sont d'origine interfaciale. En revanche, les effets poroélastiques gardent toute leur pertinence pour décrire les variations de taille du contact en glissement linéaire et en rotation (pour le ré-enfoncement).

Dans ces régimes transitoires en déplacement rectiligne, nous pouvons nous demander si des effets de vieillissement de l'interface ne sont pas également à l'oeuvre lors de la mise en glissement (quoique de nature différente car c'est le film qui est renouvelé et non la surface de la lentille).

Conclusions et perspectives

Les travaux menés sur le frottement des gels mettent en évidence des comportements complexes, avec une réponse frictionnelle résultant à la fois d'effets volumiques tels que la poroélasticité, d'effets interfaciaux dus aux interactions moléculaires gel-surface, et d'effets de lubrification hydrodynamique. Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à isoler les interactions interfaciales des autres contributions afin d'étudier le rôle de la physico-chimie de l'interface sur le frottement des gels. Pour cela, nous avons développé un nouveau système expérimental permettant de supprimer les effets hydrodynamiques et poroélastiques.

Fondé sur une situation originale de contact en rotation, ce dispositif combine une mesure fine des forces normales et tangentielles et un montage optique optimisé pour l'observation directe des contacts gel/silice dans l'eau. Il permet en outre d'étudier le frottement dans des conditions de stationnarité du contact par rapport à la surface du gel, supprimant ainsi les effets poroélastiques engendrés dans des situations plus classiques de glissement linéaire. Nous avons travaillé sur des films minces de gel de polydiméthylacrylamide, réticulés et greffés sur un substrat de verre, homogènes et bien caractérisés. Sans modifier le gel et en fonctionnalisant la surface glissante avec différents silanes, nous avons fait varier les propriétés physico-chimiques de l'interface seule sans changer les propriétés d'élasticité et de perméation du réseau.

Les niveaux de forces de frottement mesurées au cours de ces expériences de frottement sont comparables à ceux obtenus en glissement rectiligne, c'est-à-dire en présence d'écoulements poroélastiques. Ceci nous a conduit à réviser les conclusions issues de nos travaux précédents : si la poroélasticité est importante car elle règle la géométrie du contact, la contribution de la dissipation visqueuse d'origine poroélastique dans le frottement est négligeable face aux effets interfaciaux que nous mettons en évidence.

Dans des conditions où les autres contributions dissipatives sont négligeables, le dispositif de frottement que nous avons conçu a permis de mesurer efficacement les propriétés interfaciales moléculaires en frottement de ces systèmes gel-silice fonctionnalisés.

Nous avons étudié la dépendance en vitesse de glissement et en force normale du frottement des films de gel avec chacune des surfaces modifiées. On montre la présence d'une branche logarithmique croissante sur toutes les mesures de contrainte de frottement en fonction de la vitesse. Ce régime logarithmique est bien interprété pour chacune des surfaces

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

considérées par un modèle de Schallamach (dans sa reformulation par Singh) basé sur l'adsorption moléculaire. Nous tirons de cette analyse l'ordre de grandeur de paramètres moléculaires liés à l'énergie d'adsorption sur la surface et à la densité surfacique moyenne de liaisons. Les différences significatives de comportement en vitesse mesuré suivant la fonctionnalisation de la silice sont cohérentes avec les spécificités physico-chimiques de chaque surface. Il faudrait maintenant poursuivre l'analyse du régime de faibles vitesses de glissement, dans lequel nos mesures diffèrent de la prédiction de dépendance linéaire en vitesse du modèle de Schallamach.

D'autre part, nous mettons en évidence un couplage entre force normale et force tangentielle dans ces systèmes, couplage qui n'est pas lié à des effets hydrodynamiques mais que nous attribuons aux effets d'interaction moléculaire à l'interface. Ce couplage se traduit par deux phénomènes jusque là ignorés : la contrainte de frottement est proportionnelle à la déformation normale du gel et le frottement fait émerger une composante de force normale attractive, mise en évidence pour la première fois grâce à l'amélioration de la résolution de notre dispositif optique. Nous avons ainsi montré que la dissipation interfaciale et la réponse volumique du gel sont couplées, via ce phénomène de ré-enfoncement. Nous proposons donc un nouveau modèle afin de compléter celui de Schallamach en intégrant explicitement les effets de contrainte normale. Prometteur, ce calcul rend bien compte des données qualitativement, même s'il doit être retravaillé pour définir clairement ses limites d'application et évaluer les approximations faites, par exemple au moyen de résolutions numériques.

Il serait intéressant de mener d'autres expériences pour évaluer plus avant ce modèle. Dans un premier temps, en réalisant des expériences de frottement dans la même configuration mais sur un gel épais et non un film mince, des lois d'échelles différentes sont attendues pour la force de frottement : nous pourrions ainsi tester la robustesse de la relation de proportionnalité entre la contrainte de frottement et la déformation du gel. Ensuite, nous pourrions utiliser la technique de greffage thiol-ène, mise en oeuvre dans la synthèse des films minces de PDMA, pour greffer à la surface du film une brosse de chaînes de PDMA de longueur contrôlée. Il serait alors possible d'étudier de façon systématique les effets géométriques de l'interface pour des brosses de différentes longueurs. De façon plus générale, combiner des expériences en translation linéaire et en rotation, en régime établi et en régime transitoire, pourrait permettre d'aboutir à une description unifiée du frottement des gels associant interface et poroélasticité.

En régime transitoire, nous avons expliqué qualitativement la forme des pics de force de frottement observés et de leur relaxation par un mécanisme de renouvellement de l'interface quand le glissement commence : la surface de la lentille vieillit au contact du gel avec une évolution logarithmique en temps de contact statique, puis est progressivement remplacée par de la surface vieillie hors du contact c'est-à-dire dans l'eau. Les comportements observés sont différents selon la physico-chimie de la surface considérée et ces différences sont cohérentes avec les mesures faites en régime stationnaire. Ces expériences de vieillissement permettent

de distinguer les surfaces en contact avec l'eau et en contact avec le gel et ainsi de discuter de façon plus précise la physico-chimie des surfaces fonctionnalisées.

Finalement, nous avons étendu notre compréhension du frottement des gels, en particulier des effets d'interactions interfaciales moléculaires dans le frottement. Au delà de cette étude du frottement, le dispositif expérimental que nous avons mis au point permet d'obtenir de nombreuses informations sur la physico-chimie de l'interface : les propriétés d'adsorption de chaînes polymères sur la surface, la force des interactions, ainsi que la densité, la disponibilité et la mobilité des espèces présentes à l'interface. Il pourrait être intéressant de pousser cette compréhension en étudiant des surfaces fonctionnalisées par des mélanges de silanes - par exemple propyl et octadecyl - en proportions variables : nous ferions ainsi varier continûment les interactions mises en jeu et les effets de vieillissements.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Annexe A

Calcul d'interférences dans le contact

On décrit ici la figure d'interférence obtenue lors de la visualisation du contact en réflexion, en lumière blanche.

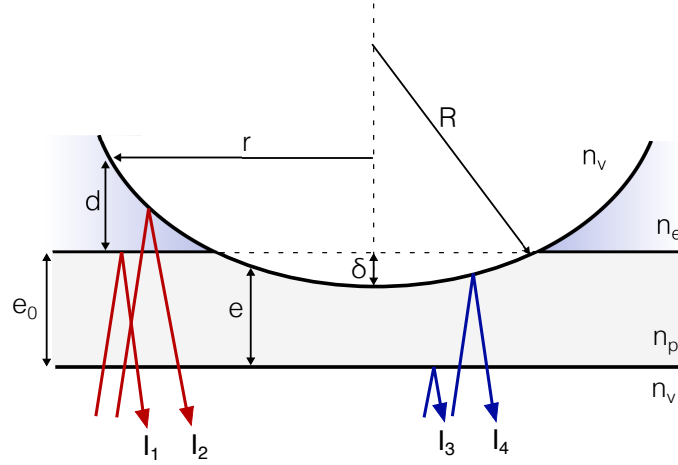


FIG. A.1 Schéma de la configuration du contact avec un éclairage incident d'intensité I_0 en lumière blanche, éclairant le contact par dessous.

On note les coefficients de réflexion r_{ij} et de transmission t_{ij} du milieu i vers le milieu j :

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad (\text{A.1})$$

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad (\text{A.2})$$

avec l'indice optique n_i du milieu i .

milieu	indice de réfraction
silice n_v	1.46
eau n_e	1.33
polymère gonflé n_p	1.40

On note ψ_0 l'amplitude du rayon incident, et ψ_i l'amplitude du rayon réfléchi i . Le module de l'amplitude au carré $|\psi_i|^2$ est l'intensité I_i . On a :

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= t_{vp} r_{pe} t_{pv} * \psi_0 \\
 \psi_2 &= t_{vp} t_{pe} r_{ev} t_{ep} t_{pv} * \psi_0 \\
 \psi_3 &= r_{vp} * \psi_0 \\
 \psi_4 &= t_{vp} r_{pv} t_{pv} * \psi_0
 \end{aligned} \tag{A.3}$$

On envisage trois types d'interférences : dans le contact, les rayons I_3 et I_4 interfèrent. Hors du contact, les rayons I_1 et I_2 interfèrent, ainsi que I_3 avec I_1 . On ne prend en compte que les interférences à deux rayons. On se limite au cas d'une incidence normale.

Interférences des rayons 1 et 2 - hors du contact

L'intensité totale résultant de l'interférence des rayons 1 et 2 s'écrit $I_{12} = (\psi_1 + \psi_2)(\psi_1^* + \psi_2^*)$. La résolution donne :

$$I_{12} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta_{12} + \pi\right) \tag{A.4}$$

avec λ la longueur d'onde et $\delta_{12} = 2n_e d(r)$ la différence de marche entre les rayons 1 et 2. Le déphasage de π vient de la réflexion à l'interface eau/verre avec un coefficient de réflexion négatif.

On pose $\alpha = \left(\frac{r_{pe}}{t_{pe} r_{ev} t_{ep}}\right)^2$ tel que $I_1 = \alpha I_2$. L'équation A.4 devient :

$$I_{12}(r) = I_2 \cdot (\alpha + 1) \cdot \left[1 - \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_e d(r)\right)\right] \tag{A.5}$$

L'expression de I obtenue convient pour une lumière monochromatique. On passe maintenant à un éclairage en lumière blanche. On considère que la source a une largeur spectrale $\Delta\lambda$ non nulle. Pour la lumière blanche la gamme du visible est $\Delta\lambda \approx 400$ nm centrée autour de $\lambda_0 \approx 600$ nm. On note $\phi_2(\lambda)$ la densité spectrale de puissance de la source de lumière blanche utilisée.

L'expression de l'intensité est alors :

$$I_{12}(r) = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda/2}^{\lambda_0 + \Delta\lambda/2} I_2 \cdot \phi_2(\lambda) \cdot (\alpha + 1) \cdot \left[1 - \frac{2\sqrt{\alpha}}{\alpha + 1} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_e d(r)\right)\right] d\lambda \tag{A.6}$$

Par rapport au cas monochromatique, l'interférogramme est modulé par un terme de contraste local variant lentement avec l'épaisseur d'eau d . Au delà d'une épaisseur d_{max} , le contraste devient très faible et on a un brouillage de la figure d'interférence. Si ϕ_2 est approximée constante, on peut estimer $d_{max} \sim \pi c / \Delta\omega n_e \sim 0.3 \mu m$.

Interférences des rayons 1 et 3 - hors du contact

Avec un calcul similaire, l'intensité correspondant à l'interférence des rayons 1 et 3 s'écrit :

$$I_{31} = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda/2}^{\lambda_0 + \Delta\lambda/2} I_1 \cdot \phi_2(\lambda) \cdot (\eta + 1) \cdot \left[1 - \frac{2\sqrt{\eta}}{\eta + 1} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_p e_0\right) \right] d\lambda \quad (\text{A.7})$$

avec $\delta_{31} = 2n_p e_0$ la différence de marche entre les rayons 3 et 1 et e_0 l'épaisseur du film d'hydrogel considérée constante en dehors du contact. On pose $\eta = \left(\frac{r_{vp}}{t_{vp} r_{pe} t_{pv}}\right)^2$ tel que $I_3 = \eta I_1$. Dans ce cas l'intensité est constante pour une épaisseur de film e_0 fixée.

Interférences des rayons 3 et 4 - dans le contact

L'intensité sous le contact correspondant à l'interférence des rayons 3 et 4 s'écrit :

$$I_{34}(r) = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda/2}^{\lambda_0 + \Delta\lambda/2} I_4 \cdot \phi_2(\lambda) \cdot (\beta + 1) \cdot \left[1 - \frac{2\sqrt{\beta}}{\beta + 1} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} n_p e(r)\right) \right] d\lambda \quad (\text{A.8})$$

avec $\delta_{34} = 2n_p e(r)$ la différence de marche entre les rayons 3 et 4, et en posant $\beta = \left(\frac{r_{vp}}{t_{vp} r_{pe} t_{pv}}\right)^2$ tel que $I_3 = \beta I_4$. De la même façon que dans l'eau, le contraste chute pour une épaisseur de gel $e_{max} \sim \pi c / \Delta\omega n_p \sim 0.3\mu m$. Dans la zone du contact, on a toujours $e > e_{max}$ et on a un faible contraste. Par exemple pour un contact de rayon $190\mu m$ (comme observé expérimentalement) avec $R = 23mm$ et $e_0 = 2.8\mu m$, $e(r)$ varie entre 2 et $2.8\mu m$: les franges sont brouillées dans cette zone et le contraste est faible.

Figure d'interférence au voisinage du contact

Dans l'hypothèse où l'enfoncement de la lentille δ est faible devant son rayon de courbure R , on a une expression approchée de $e(r)$:

$$e(r) \approx e_0 - \delta + \frac{r^2}{2R} \approx e_0 + \frac{r^2 - a^2}{2R} \quad \text{pour } r \in [0, a] \quad (\text{A.9})$$

avec a le rayon du contact. Hors du contact l'expression de l'épaisseur d'eau d est :

$$d = e(r) - e_0 \approx \frac{r^2 - a^2}{2R} \quad \text{pour } r > a \quad (\text{A.10})$$

Le profil radial d'intensité $I(r)$ dans le contact et autour du contact peut donc être calculé avec :

$$\begin{aligned} I(r) &= I_{34}(r) \quad \text{pour } r \in [0, a] \\ I(r) &= I_{12}(r) + I_{31} \quad \text{pour } r > a \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Le calcul est effectué numériquement (*Python*), l'expression de l'intensité étant intégrée sur les longueurs d'ondes du visible en tenant compte de la sensibilité de la caméra utilisée. Un profil radial d'intensité expérimental pour un contact de rayon $a = 185\mu m$ avec $R = 23mm$ et une épaisseur de gel $e_0 = 2.8\mu m$ est tracé Fig.A.2, accompagné du profil obtenu par le calcul en choisissant la même géométrie de contact. Le calcul reproduit fidèlement la situation

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

expérimentale, en particulier la position des maxima et minima d'intensité. Nous pouvons ainsi confirmer par le calcul la position du bord du contact et adapter l'analyse des profils d'intensité expérimentaux en conséquence afin d'obtenir la valeur la plus réaliste du rayon de contact.

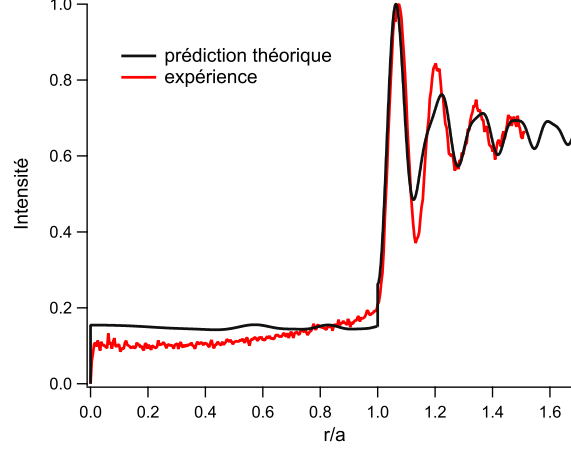


FIG. A.2 Intensité lumineuse normalisée par sa valeur maximale en fonction de r/a pour $a = 185\mu\text{m}$, $R = 23\text{mm}$, $e_0 = 2.8\mu\text{m}$. En noir : résultat du calcul à partir de l'Eq. A.11. En rouge : données expérimentales. Le profil expérimental est moyenné sur plusieurs angles.

Une carte d'intensité dans une zone centrée sur le contact est tracée Fig. A.3a à partir du profil d'intensité radial. Elle reproduit bien l'image expérimentale obtenue dans les mêmes conditions (Fig. A.3b). Au centre du contact, le contraste est faible et l'intensité moyenne aussi car l'épaisseur de gel est grande. Au bord du contact, le contraste est fort car l'épaisseur d'eau est faible mais il diminue rapidement : on peut distinguer quelques franges qui s'estompent quand r augmente. L'intensité moyenne à l'extérieur du contact est plus forte que dans le contact car il y a deux contributions (I_{12} et I_{31}). Le bord du contact est très nettement marqué au bord de la première frange claire.

Ainsi à épaisseur de film et rayon de courbure fixé, tracer le profil d'intensité calculé en r/a donne une bonne prédiction des figures d'interférences observées expérimentalement. Ce calcul justifie le choix de la lumière blanche pour visualiser les contacts dans l'eau : nous tirons parti du brouillage de la figure d'interférence pour distinguer le contact gel/eau de la fine couche d'eau en bord de contact. Le calcul ne prend pas en compte les interférences à 3 rayons ou plus et ne considère que trois contributions simples à calculer. De plus on considère une incidence parfaitement normale ce qui n'est sans doute pas le cas expérimentalement.

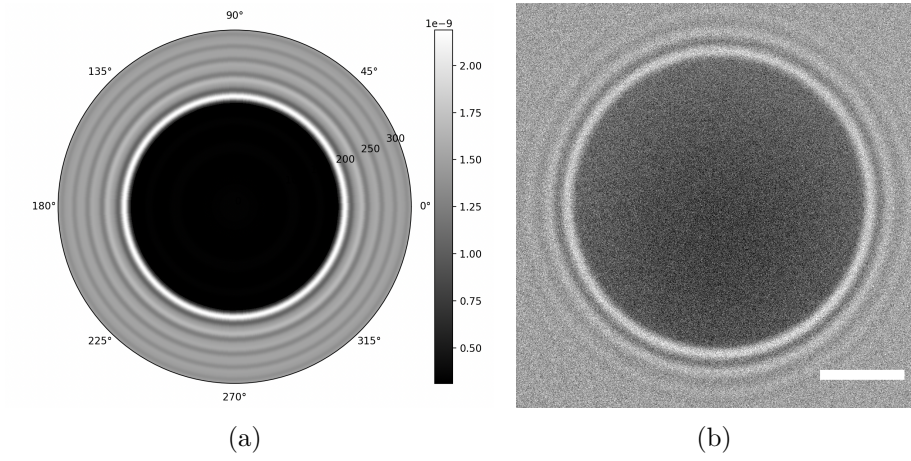


FIG. A.3 (a) Carte d'intensité en coordonnées polaires dans les mêmes conditions de contact que Fig.A.2 obtenue en traçant $I(r)$ répété pour $\theta \in [0, 360]^\circ$. Le rayon r est indiqué entre 0 et 300 μm . L'échelle de teinte correspond à la valeur de l'intensité $I(r)$ en unité arbitraire. (b) Image expérimentale d'un contact dans la même géométrie. Echelle : 100 μm .

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Annexe B

Mesures d'enfoncement par interférométrie

Dans cette annexe, nous décrivons comment mesurer l'enfoncement δ de la lentille dans le gel en utilisant des méthodes d'interférométrie. La situation est schématisée Fig. B.1.

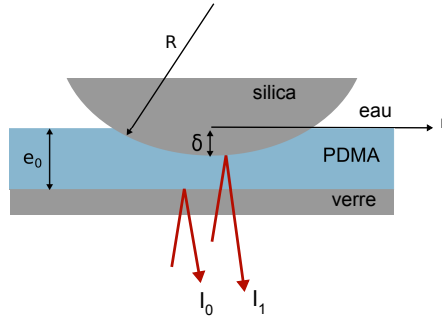


FIG. B.1 Schéma de la configuration du contact avec un éclairage incident en lumière monochromatique. Les rayons réfléchis sur le substrat et sur la lentille ont des intensités I_0 et I_1 . La lentille a un rayon de courbure R .

Mesure d'un différentiel d'enfoncement en lumière monochromatique

En lumière monochromatique en incidence normale, la figure formée par l'interférence des rayons réfléchis aux interfaces verre/gel I_0 et gel/lentille I_1 est une figure d'anneaux de Newton dont un exemple est montré Fig. B.2 dans laquelle les franges correspondent à des franges d'égale épaisseur : au niveau du minimum d'intensité $n^\circ k$ où k est un entier, l'épaisseur de la couche de gel vaut $k\lambda/2$. En lumière monochromatique, nous ne pouvons pas déterminer l'ordre de la frange d'interférences considérée dans le contact k : nous mesurons alors un différentiel d'épaisseur entre deux franges ou sur le déplacement d'une frange suivie. Nous réalisons à plusieurs instants t un profil d'intensité sur un rayon de contact, moyenné angulairement sur tout le contact. A partir de ces profils, un profil spatio-temporel est tracé sur lequel nous mesurons le déplacement Δr d'une frange d'interférences entre deux instants. L'épaisseur e de la couche de gel sous le contact peut s'écrire en fonction de la coordonnée radiale r comme :

$$e = e_0 - \delta + \frac{r^2}{2R} \quad (\text{B.1})$$

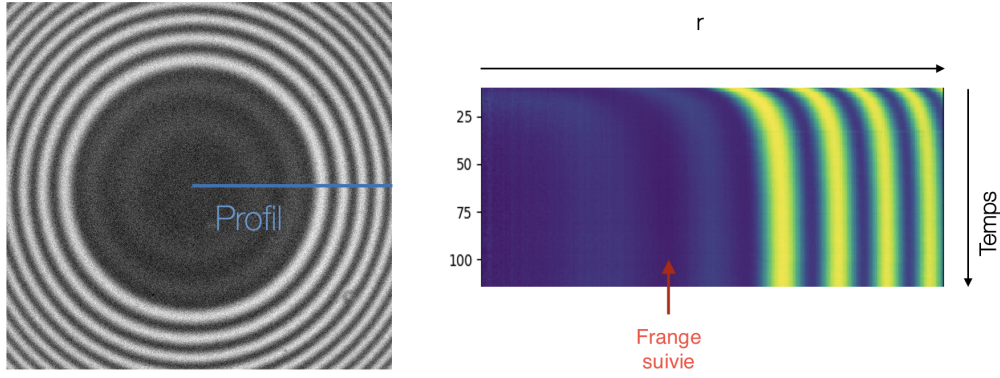


FIG. B.2 (Gauche) Figure d'interférences en lumière verte : l'intensité dans le contact est plus faible qu'à l'extérieur. Un profil radial d'intensité est pris le long de la ligne et tracé en fonction du temps (Droite).

Lorsque l'on suit une frange par son minimum d'intensité, on suit une épaisseur constante : $\Delta e = 0$. La variation d'enfoncement $\Delta\delta$ entre deux positions de la frange séparées de Δr est donc :

$$\Delta\delta = \frac{r\Delta r}{R} \quad (\text{B.2})$$

Ceci permet d'obtenir simplement un différentiel d'enfoncement au centre de la lentille entre deux instants.

Mesure de l'enfoncement absolu par interférométrie à trois longueurs d'onde

En comparant les profils d'intensité obtenus avec trois longueurs d'onde différentes, on peut lever l'indétermination sur l'ordre k et obtenir une mesure absolue de l'épaisseur de gel entre la lentille et le substrat.

Annexe C

Résolution exacte du modèle de Singh

Nous écrivons ici le calcul explicite de la contrainte de frottement à partir du modèle de Singh développé dans le Chapitre 4, en partie 4.1.1.

Reprenons le calcul à partir de l'Eq. 4.18 donnant l'expression de la contrainte de frottement :

$$\sigma_t = \frac{\frac{1}{\tau} \int_0^\infty g(t_a) f(t_a) dt_a}{1 + G} N_0$$

et considérons une force f hookéenne s'appliquant sur les chaînes dépendant linéairement de l'extension $\Delta L = t_a V$ par l'intermédiaire d'une constante de raideur M :

$$f(t_a) = MVt_a \quad (\text{C.1})$$

On a alors :

$$g(t_a) = \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\frac{\lambda MV \xi}{kT}} d\xi\right) \quad (\text{C.2})$$

et :

$$G = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty dt_a \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\lambda MV \xi / k_B T} d\xi\right) \quad (\text{C.3})$$

Posons alors :

$$\hat{V} = \frac{V}{V^*} \quad (\text{C.4})$$

$$V^* = \frac{kT}{\tau \lambda M} \quad (\text{C.5})$$

Ainsi

$$g(t_a) = \exp\left(-\frac{u}{\tau} \int_0^{t_a} e^{\frac{\lambda MV \xi}{kT}} d\xi\right) \quad (\text{C.6})$$

$$= \exp\left(-\frac{u}{\hat{V}} \int_0^{\hat{V} t_a / \tau} e^x dx\right) \quad (\text{C.7})$$

$$= \exp\left[-\frac{u}{\hat{V}} \left(\exp\left(\frac{\hat{V} t_a}{\tau} - 1\right)\right)\right] \quad (\text{C.8})$$

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

On en déduit

$$G = \frac{\tau}{\hat{V}} \exp\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) E_1\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) \quad (\text{C.9})$$

avec l'exponentielle intégrale

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (\text{C.10})$$

Alors, après quelques calculs, le résultat de Singh

$$\sigma_t = \frac{kTN_0}{\lambda} \frac{\frac{1}{\hat{V}} \exp\left(\frac{u}{\hat{V}}\right)}{1 + \frac{1}{\hat{V}_0} \exp\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) E_1\left(\frac{u}{\hat{V}}\right)} \left[G_1\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) - \ln\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) E_1\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) \right] \quad (\text{C.11})$$

avec, et en utilisant Maple,¹

$$G_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-y}}{y} \ln y dy \quad (\text{C.12})$$

$$= \ln(x) E_1(x) + x \left[\frac{1}{2x} \left(2\gamma \ln(x) + \ln^2(x) + \gamma^2 + \frac{\pi^2}{6} \right) - {}_3F_3(1, 1, 1; 2, 2, 2; -x) \right] \quad (\text{C.13})$$

Finalement,

$$\sigma_t = \frac{kTN_0}{2\lambda} \frac{\frac{1}{\hat{V}} \exp\left(\frac{u}{\hat{V}}\right)}{1 + \frac{1}{\hat{V}_0} \exp\left(\frac{u}{\hat{V}}\right) E_1\left(\frac{u}{\hat{V}}\right)} \left[\left(\gamma + \ln \frac{u}{\hat{V}} \right)^2 + \frac{\pi^2}{6} - \frac{2u}{\hat{V}} {}_3F_3\left(1, 1, 1; 2, 2, 2; -\frac{u}{\hat{V}}\right) \right] \quad (\text{C.14})$$

1. On peut retrouver ce résultat en utilisant DLMF [76]

$${}_{p+1}F_{q+1}\left(\begin{matrix} a_0, \dots, a_p \\ b_0, \dots, b_q \end{matrix}; z\right) = \frac{\Gamma(b_0)}{\Gamma(a_0)\Gamma(b_0-a_0)} \int_0^1 t^{a_0-1} (1-t)^{b_0-a_0-1} {}_pF_q\left(\begin{matrix} a_1, \dots, a_p \\ b_1, \dots, b_q \end{matrix}; zt\right) dt$$

Pour exprimer

$${}_3F_3\left(\begin{matrix} 1, 1, 1 \\ 2, 2, 2 \end{matrix}; z\right)$$

à partir de Wolfram [77]

$${}_2F_2(1, 1; 2, 2; z) = \frac{1}{z} \left(\text{Ei}(z) + \frac{1}{2} \left(\log\left(\frac{1}{z}\right) - \log(z) \right) - \gamma \right)$$

Annexe D

Régime des basses vitesses de glissement

Nous nous intéressons ici au régime de basses vitesses de glissement, pour les surfaces silanisées amino et octadecyl, que nous n'avons pas pu ajuster par le modèle du régime logarithmique en vitesse développé en partie 4.1.1. Pour rappel, nous retraçons les données de contrainte de frottement pour ces deux surfaces en échelle lin-log sur toute la gamme de vitesse sur les Fig. D.1a et D.1b.

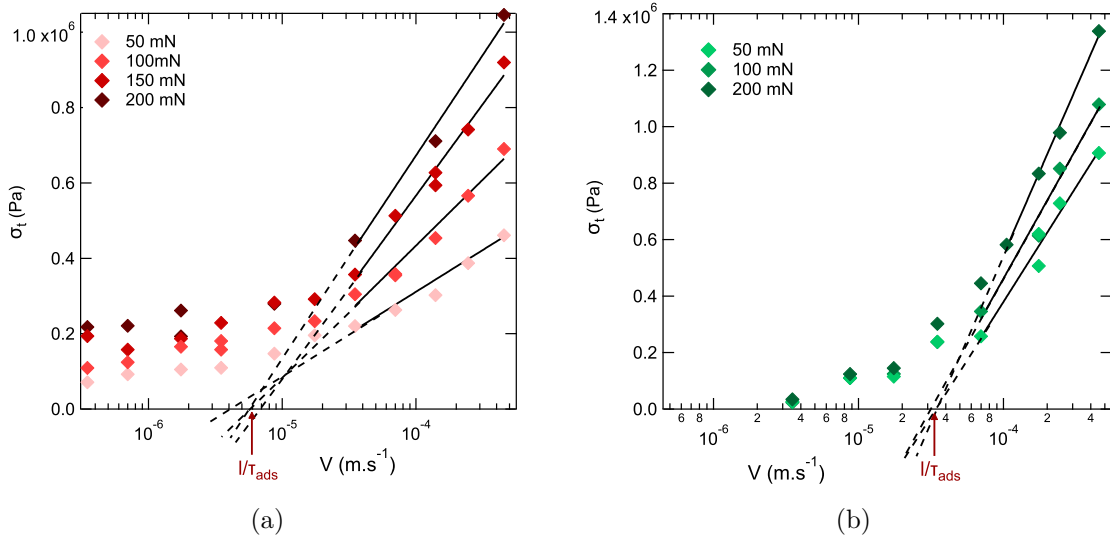


FIG. D.1 (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35] du régime logarithmique. Les pointillés prolongent l'ajustement. Lentille silanisée amino. (b) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Lignes pleines : ajustement par l'équation [4.35] du régime logarithmique. Les pointillés prolongent l'ajustement. Lentille silanisée octadecyl.

Nous cherchons donc à interpréter le régime de vitesses inférieures à la vitesse critique l/τ_{ads} pour ces deux surfaces. A très basses vitesses pour $V \ll uV^* = l/\tau_{ads}$, comme montré dans le calcul du modèle en partie 4.1.1, le modèle de Singh prédit un comportement de la contrainte de frottement linéaire en vitesse selon :

$$\sigma_t = \frac{N_0 k_B T}{\lambda} \frac{V}{uV^*} = N_0 M V \tau_{ads} \quad (D.1)$$

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce régime la contrainte de frottement est proportionnelle à la raideur des liaisons M , à la durée de vie caractéristique des liaisons τ_{ads} et au nombre moyen de liaisons N_0 . Nous traçons les données de contrainte de frottement dans ce régime de basse vitesses pour chacune des surfaces en échelle linéaire sur les Fig. D.2a et D.2b.

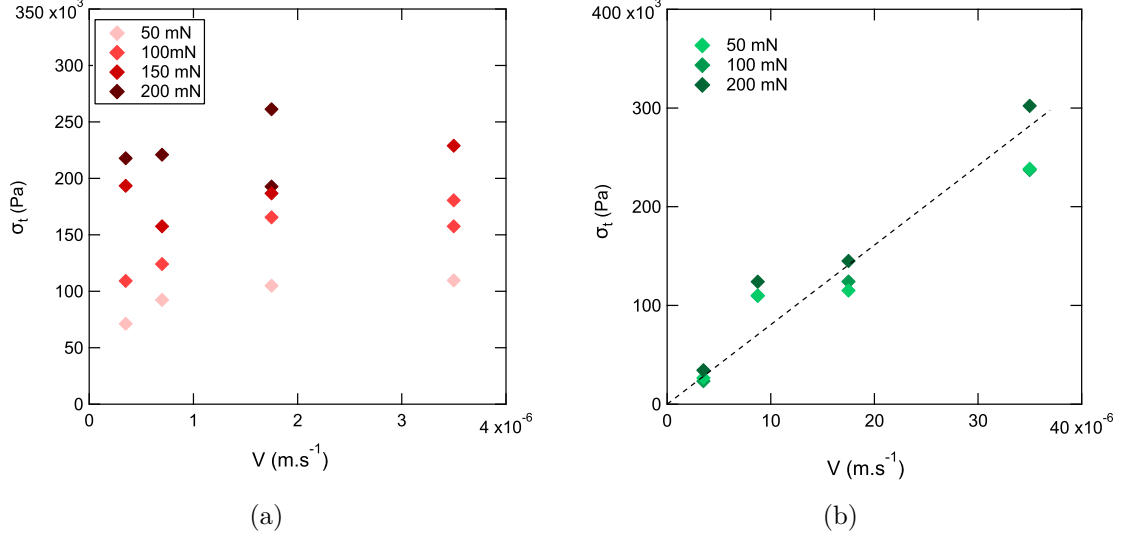


FIG. D.2 (a) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Echelle linéaire. Lentille silanisée amino. (b) Contrainte de frottement σ_t en fonction de la vitesse V pour différentes forces normales. Echelle linéaire. Lentille silanisée octadecyl. La ligne en pointillés est un ajustement linéaire de pente 8.10^9 Pa.m⁻¹.s.

Dans le cas de la lentille silanisée amino, les données ne passent pas par 0 et ne peuvent donc pas suivre une loi linéaire. La limite de contrainte de frottement quand la vitesse tend vers 0 est non nulle ce qui est surprenant, et elle augmente avec la force normale appliquée.

Pour la lentille silanisée octadecyl, il semble possible que la contrainte de frottement augmente de façon linéaire avec la vitesse dans le régime de basses vitesses. Remarquons que dans ce régime la contrainte semble peu dépendante de la force normale appliquée. Nous mesurons une pente de 8.10^9 Pa.m⁻¹.s. On attendrait d'après le modèle de Singh une pente égale à $N_0 M \tau_{ads} \sim N_0 \frac{kT}{Nb^2} \tau_{ads} \sim 1.10^{11}$ Pa.m⁻¹.s soit dix fois plus importante en prenant les valeurs de N_0 et τ_{ads} mesurées dans le régime logarithmique et une estimation de la raideur M en $\frac{kT}{Nb^2}$ où $N \sim 10$ et $b \sim 1$ nm.

Le travail doit être poursuivi pour étudier plus avant ces régimes de basses vitesses.

Bibliographie

- [1] E. PORTE, P. CANN & M. MASEN ; «A lubrication replenishment theory for hydrogels» ; *Soft Matter* **16**, p. 10 290–10 300 (2020). ISSN 1744-6848. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/sm/d0sm01236j> ; number : 45 Publisher : The Royal Society of Chemistry. 3
- [2] M. M. BLUM & T. C. OVAERT ; «Low friction hydrogel for articular cartilage repair : Evaluation of mechanical and tribological properties in comparison with natural cartilage tissue» ; *Materials Science and Engineering: C* **33**, p. 4377–4383 (2013). ISSN 09284931. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493113003949>. 3
- [3] G. HAN & M. ERITEN ; «Effect of relaxation-dependent adhesion on pre-sliding response of cartilage» ; *Royal Society Open Science* **5**, p. 172 051 (2018). ISSN 2054-5703. <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsos.172051>. 3
- [4] A. C. DUNN, J. M. URUEÑA, Y. HUO, S. S. PERRY, T. E. ANGELINI & W. G. SAWYER ; «Lubricity of Surface Hydrogel Layers» ; *Tribology Letters* **49**, p. 371–378 (2013). ISSN 1023-8883, 1573-2711. <http://link.springer.com/10.1007/s11249-012-0076-8> ; number : 2. 3
- [5] M. ROBA, E. G. DUNCAN, G. A. HILL, N. D. SPENCER & S. G. P. TOSATTI ; «Friction Measurements on Contact Lenses in Their Operating Environment» ; *Tribology Letters* **44**, p. 387–397 (2011). ISSN 1023-8883, 1573-2711. <http://link.springer.com/10.1007/s11249-011-9856-9>. 3
- [6] J. GONG, Y. IWASAKI, Y. OSADA, K. KURIHARA & Y. HAMAI ; «Friction of Gels. 3. Friction on Solid Surfaces» ; *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, p. 6001–6006 (1999). ISSN 1520-6106, 1520-5207. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9902553> ; number : 29. 4
- [7] J. P. GONG, G. KAGATA & Y. OSADA ; «Friction of Gels. 4. Friction on Charged Gels» ; *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, p. 6007–6014 (1999). ISSN 1520-6106, 1520-5207. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp990256v> ; number : 29.
- [8] G. KAGATA, J. P. GONG & Y. OSADA ; «Friction of Gels. 6. Effects of Sliding Velocity and Viscoelastic Responses of the Network» ; *The Journal of Physical Chemistry B*

BIBLIOGRAPHIE

- 106**, p. 4596–4601 (2002). ISSN 1520-6106, 1520-5207. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp012380w>; number : 18. 6
- [9] J. P. GONG ; «Friction and lubrication of hydrogels - its richness and complexity» ; *Soft Matter* **2**, p. 544–552 (2006). ISSN 1744-683X; number : 7 WOS :000240312300002. 4
- [10] T. TOMINAGA, T. KUROKAWA, H. FURUKAWA, Y. OSADA & J. P. GONG ; «Friction of a soft hydrogel on rough solid substrates» ; *Soft Matter* **4**, p. 1645 (2008). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802568a>; number : 8.
- [11] S. OOGAKI, G. KAGATA, T. KUROKAWA, S. KURODA, Y. OSADA & J. P. GONG ; «Friction between like-charged hydrogels—combined mechanisms of boundary, hydrated and elastohydrodynamic lubrication» ; *Soft Matter* **5**, p. 1879 (2009). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b815102d>; number : 9.
- [12] T. KUROKAWA, T. TOMINAGA, Y. KATSUYAMA, R. KUWABARA, H. FURUKAWA, Y. OSADA & J. P. GONG ; «Elastic–Hydrodynamic Transition of Gel Friction» ; *Langmuir* **21**, p. 8643–8648 (2005). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la050635h>; number : 19. 6
- [13] J. P. GONG & Y. OSADA ; «Surface friction of polymer gels» ; *Prog. Polym. Sci.* p. 36 (2002).
- [14] T. TOMINAGA, N. TAKEDOMI, H. BIEDERMAN, H. FURUKAWA, Y. OSADA & J. P. GONG ; «Effect of substrate adhesion and hydrophobicity on hydrogel friction» ; *Soft Matter* **4**, p. 1033 (2008). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b716465c>; number : 5. 4, 5
- [15] J. GONG & Y. OSADA ; «Gel friction : A model based on surface repulsion and adsorption» ; *The Journal of Chemical Physics* **109**, p. 8062–8068 (1998). ISSN 0021-9606, 1089-7690. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.477453>. 4, 6, 99
- [16] A. SCHALLAMACH ; «A theory of dynamic rubber friction» ; *Wear* **6**, p. 375–382 (1963). ISSN 0043-1648. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164863902060>. 4, 93, 94
- [17] Y. CHERNYAK & A. LEONOV ; «On the theory of the adhesive friction of elastomers» ; *Wear* **108**, p. 105–138 (1986). ISSN 00431648. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004316488690092X>. 4, 112
- [18] A. LEONOV ; «On the dependence of friction force on sliding velocity in the theory of adhesive friction of elastomers» ; *Wear* **141**, p. 137–145 (1990). ISSN 00431648. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004316489090198J>. 4, 112
- [19] A. K. SINGH & V. A. JUVEKAR ; «Steady dynamic friction at elastomer–hard solid interface : A model based on population balance of bonds» ; *Soft Matter* **7**, p. 10601 (2011). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1sm06173a>. 4, 94

- [20] G. KAGATA, J. P. GONG & Y. OSADA; «Surface friction of polymer gels 2. Effect of charge»; p. 5 (2001). 5
- [21] J. M. SKOTHEIM & L. MAHADEVAN; «Soft lubrication : The elastohydrodynamics of nonconforming and conforming contacts»; *Physics of Fluids* **17**, p. 092 101 (2005). ISSN 1070-6631, 1089-7666. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1985467>; number : 9. 5, 6
- [22] T. SALEZ & L. MAHADEVAN; «Elastohydrodynamics of a sliding, spinning and sedimenting cylinder near a soft wall»; *Journal of Fluid Mechanics* **779**, p. 181–196 (2015). ISSN 0022-1120, 1469-7645. https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0022112015004255/type/journal_article. 5
- [23] N. L. CUCCIA, S. POTHINENI, B. WU, J. MÉNDEZ HARPER & J. C. BURTON; «Pore-size dependence and slow relaxation of hydrogel friction on smooth surfaces»; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, p. 11 247–11 256 (2020). ISSN 0027-8424, 1091-6490. <http://www.pnas.org/lookup/doi/10.1073/pnas.1922364117>. 6
- [24] T. YAMAMOTO, T. KUROKAWA, J. AHMED, G. KAMITA, S. YASHIMA, Y. FURUKAWA, Y. OTA, H. FURUKAWA & J. P. GONG; «In situ observation of a hydrogel–glass interface during sliding friction»; *Soft Matter* **10**, p. 5589–5596 (2014). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4SM00338A>; number : 30. 6
- [25] R. SIMIČ, M. YETKIN, K. ZHANG & N. D. SPENCER; «Importance of Hydration and Surface Structure for Friction of Acrylamide Hydrogels»; *Tribology Letters* **68**, p. 64 (2020). ISSN 1573-2711. <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01304-x>; number : 2. 6, 119
- [26] T. BAUMBERGER, C. CAROLI & O. RONSIN; «Self-healing slip pulses and the friction of gelatin gels»; *The European Physical Journal E* **11**, p. 85–93 (2003). ISSN 1292-8941. <http://link.springer.com/10.1140/epje/i2003-10009-7>; number : 1. 6, 7, 125
- [27] M. A. BIOT; «General Theory of ThreeDimensional Consolidation»; *Journal of Applied Physics* **12**, p. 155–164 (1941). ISSN 0021-8979, 1089-7550. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1712886>. 7, 12
- [28] C.-Y. HUI, Y. Y. LIN, F.-C. CHUANG, K. R. SHULL & W.-C. LIN; «A contact mechanics method for characterizing the elastic properties and permeability of gels»; *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **44**, p. 359–370 (2006). ISSN 0887-6266, 1099-0488. <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.20613>. 7, 13
- [29] J. DELAVOIPÈRE, Y. TRAN, E. VERNEUIL, B. HEURTEFEU, C. Y. HUI & A. CHATEAUMINOIS; «Friction of Poroelastic Contacts with Thin Hydrogel Films»; *Langmuir* **34**, p. 9617–9626 (2018). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.8b01466>. 7, 21, 22, 24, 26, 29, 84, 130

BIBLIOGRAPHIE

- [30] T. SHOAIB & R. M. ESPINOSA-MARZAL ; «Insight into the Viscous and Adhesive Contributions to Hydrogel Friction» ; *Tribology Letters* **66**, p. 96 (2018). ISSN 1023-8883, 1573-2711. <http://link.springer.com/10.1007/s11249-018-1045-7>. 7, 8
- [31] K. L. JOHNSON^T, K. KENDALL & A. D. ROBERTS ; «Surface Energy and the Contact of Elastic Solids» ; p. 14 (2022). 8, 65
- [32] M. RUTHS, C. DRUMMOND & J. ISRAELACHVILI ; «Characterization of Biomolecular Interactions with the Surface Forces Apparatus» ; dans «Handbook of Imaging in Biological Mechanics», 37 ; p. pp. 457–480 (CRC Press) (2014). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01138108>. 9
- [33] C. DRUMMOND, J. ISRAELACHVILI & P. RICHETTI ; «Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water» ; *Physical Review E* **67**, p. 066110 (2003). ISSN 1063-651X, 1095-3787. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.67.066110>. 9
- [34] H. ZHAI, W. ZHANG, L. WANG & C. V. PUTNIS ; «Dynamic force spectroscopy for quantifying single-molecule organo–mineral interactions» ; *CrystEngComm* **23**, p. 11–23 (2021). ISSN 1466-8033. <http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CE00949K>. 9
- [35] E. P. CHAN, Y. HU, P. M. JOHNSON, Z. SUO & C. M. STAFFORD ; «Spherical indentation testing of poroelastic relaxations in thin hydrogel layers» ; *Soft Matter* **8**, p. 1492–1498 (2012). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C1SM06514A> ; number : 5. 12, 13
- [36] Y. LAI & Y. HU ; «Unified solution for poroelastic oscillation indentation on gels for spherical, conical and cylindrical indenters» ; *Soft Matter* **13**, p. 852–861 (2017). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SM02341J>. 13
- [37] Y. HU & Z. SUO ; «Viscoelasticity and poroelasticity in elastomeric gels» ; *Acta Mechanica Sinica* **25**, p. 441–458 (2012). ISSN 08949166. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0894916612600391>. 13
- [38] M. GALLI & M. L. OYEN ; «Spherical indentation of a finite poroelastic coating» ; *Applied Physics Letters* **93**, p. 031911 (2008). ISSN 0003-6951, 1077-3118. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2957993> ; number : 3. 13
- [39] Y. ZHENG, Y. HU & S. CAI ; «Contact mechanics of a gel under constrained swelling» ; *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **124**, p. 427–445 (2019). ISSN 00225096. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022509618304265>.
- [40] J. DELAVOIPÈRE, Y. TRAN, E. VERNEUIL & A. CHATEAUMINOIS ; «Poroelastic indentation of mechanically confined hydrogel layers» ; *Soft Matter* **12**, p. 8049–8058 (2016). ISSN 1744-683X, 1744-6848. <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SM01448H>. 13, 14, 19, 21, 44

- [41] M. DOI; *Soft matter physics*; first edition édition (Oxford University Press, Oxford; New York) (2013); ISBN 978-0-19-965295-2; oCLC : ocn857650756. 17, 126
- [42] K. C. VALANIS & R. F. LANDEL; «The StrainEnergy Function of a Hyperelastic Material in Terms of the Extension Ratios»; *Journal of Applied Physics* **38**, p. 2997–3002 (1967). ISSN 0021-8979, 1089-7550. <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1710039>. 17
- [43] L. R. G. TRELOAR; *The physics of rubber elasticity : by L.R.G. Treloar*; Oxford classic texts in the physical sciences; 3^e édition (Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford : New York) (2005); ISBN 978-0-19-857027-1. 19
- [44] O. THEODOLY, Z.-H. HUANG & M.-P. VALIGNAT; «New Modeling of Reflection Interference Contrast Microscopy Including Polarization and Numerical Aperture Effects : Application to Nanometric Distance Measurements and Object Profile Reconstruction»; *Langmuir* **26**, p. 1940–1948 (2010). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la902504y>. 22
- [45] B. CHOLLET, M. LI, E. MARTWONG, B. BRESSON, C. FRETIGNY, P. TABELING & Y. TRAN; «Multiscale Surface-Attached Hydrogel Thin Films with Tailored Architecture»; *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, p. 11 729–11 738 (2016). ISSN 1944-8244, 1944-8252. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b00446>. 44
- [46] J. B. BRZOSKA, I. B. AZOUZ & F. RONDELEZ; «Silanization of Solid Substrates : A Step Toward Reproducibility»; *Langmuir* **10**, p. 4367–4373 (1994). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00023a072>. 46
- [47] Y. WANG & M. LIEBERMAN; «Growth of Ultrasooth Octadecyltrichlorosilane SelfAssembled Monolayers on SiO₂»; *Langmuir* **19**, p. 1159–1167 (2003). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la020697x>. 49
- [48] E. T. VANDENBERG, L. BERTILSSON, B. LIEBERG, K. UVDAL, R. ERLANDSSON, H. ELWING & I. LUNDSTRÖM; «Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide»; *Journal of Colloid and Interface Science* **147**, p. 103–118 (1991). ISSN 00219797. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002197979190139Y>. 49
- [49] P. A. SOAVE; «Refractive index control in bicomponent polymer films for integrated thermo-optical applications»; *Optical Engineering* **48**, p. 124603 (2009). ISSN 0091-3286. <http://opticalengineering.spiedigitallibrary.org/article.aspx?doi=10.1117/1.3275452>. 51
- [50] G. SUDRE, D. HOURDET, F. COUSIN, C. CRETON & Y. TRAN; «Structure of Surfaces and Interfaces of Poly(*N,N* -dimethylacrylamide) Hydrogels»; *Langmuir* **28**, p. 12 282–12 287 (2012). ISSN 0743-7463, 1520-5827. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la301417x>. 53

BIBLIOGRAPHIE

- [51] C. L. JOHNSON & A. C. DUNN ; «Tribological Characterization of Gradient-density Polyacrylamide Hydrogel Surfaces» ; *Experimental Mechanics* **61**, p. 829–842 (2021). ISSN 0014-4851, 1741-2765. <https://link.springer.com/10.1007/s11340-021-00704-x>.
- [52] J. P. GONG, A. KII, J. XU, Y. HATTORI & Y. OSADA ; «A Possible Mechanism for the Substrate Effect on Hydrogel Formation» ; *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, p. 4572–4576 (2001). ISSN 1520-6106, 1520-5207. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp003244e>. 53
- [53] J. DELAVOIPÈRE ; «Transport dans des films minces d’hydrogel : gonflement, frottement et rhéologie» ; p. 175. 57
- [54] M. BARQUINS ; «Friction and wear of rubber-like materials» ; *Wear* **160**, p. 1–11 (1993). ISSN 00431648. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004316489390400G>. 65
- [55] P. MARY, A. CHATEAUMINOIS & C. FRETIGNY ; «Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes» ; *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, p. 3665–3673 (2006). ISSN 0022-3727, 1361-6463. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/39/16/021>. 65
- [56] E. GUYON, J. HULIN, L. PETIT & P. DE GENNES ; *Hydrodynamique physique* ; Savoirs actuels (InterEditions) (1991) ; ISBN 978-2-7296-0255-0. <https://books.google.fr/books?id=U0pxjgEACAAJ>. 74
- [57] G. S. BEAVERS & D. D. JOSEPH ; «Boundary conditions at a naturally permeable wall» ; *Journal of Fluid Mechanics* **30**, p. 197–207 (1967). 74
- [58] A. CHATEAUMINOIS, C. FRETIGNY & L. OLANIER ; «Friction and shear fracture of an adhesive contact under torsion» ; *Phys. Rev. E* **81**, p. 026 106 (2010). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.81.026106>. 87
- [59] M. C. AUDRY, C. FRETIGNY, A. CHATEAUMINOIS, J. TEISSERE & E. BARTHEL ; «Slip dynamics at a patterned rubber/glass interface during stick-slip motions» ; *The European Physical Journal E* **35**, p. 83 (2012). ISSN 1292-8941, 1292-895X. <http://link.springer.com/10.1140/epje/i2012-12083-0> ; number : 9. 87
- [60] M. RUBINSTEIN & R. COLBY ; *Polymer Physics* (Oxford University Press) (2003) ; ISBN 978-1-61344-943-1. <https://books.google.fr/books?id=EJrYoAEACAAJ>. 98
- [61] K. VORVOLAKOS & M. CHAUDHURY ; «The effects of molecular weight and temperature on the kinetic friction of silicone rubbers» ; *LANGMUIR* **19**, p. 6778–6787 (2003). ISSN 0743-7463 ; number : 17. 99
- [62] J. ERKELENS & B. LINSEN ; «Quantitative determination of hydroxyl groups and water for silica» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **29**, p. 464–468 (1969). ISSN 0021-

9797. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979769901283>. 105
- [63] L. SHEN, H. JIANG, J. CAO & H. ZHANG; «The effect of electro-migrating 3-Aminopropyltriethoxysilane on the improvement of the reinforced concrete durability»; *Construction and Building Materials* **214**, p. 101–110 (2019). ISSN 09500618. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819310189>. 106
- [64] J. POYNTING; «On pressure perpendicular to the shear planes in finite pure shear, and on the lengthening of loaded wires when twisted.»; *Proceedings of the Royal Society A* **82**, p. 546–559 (1909). 111
- [65] J. POYNTING; «The changes in length in volume of an Indian-rubber cord when twisted.»; *India-Rubber Journal* **October 4**, p. 6 (1913).
- [66] G. ZURLO, J. BLACKWELL, N. COLGAN & M. DESTRADE; «The Poynting effect»; *American Journal of Physics* **88**, p. 1036–1040 (2020). 111
- [67] A. GENT, J. SUH & S. KELLY III; «Mechanics of rubber shear springs.»; *International Journal of Non-Linear Mechanics* **42**, p. 241–249 (2007). 111
- [68] M. VAHABI, B. VOS, DE CAGNY H.C.G., D. BONN, G. KOENDERINK & F. MACKINTOSH; «Normal stresses in semiflexible polymer hydrogels»; *Physical Review E* **97**, p. 032418 (2018). 111
- [69] H. DE CAGNY, B. VOS, M. VAHABI, A. KURNIAWAN, M. DOI, G. KOENDERINK & D. BONN; «Porosity governs normal stresses in polymer gels»; *Physical Review Letters* **117**, p. 217802 (2016). 111
- [70] Y. A. MEIER, K. ZHANG, N. D. SPENCER & R. SIMIC; «Linking Friction and Surface Properties of Hydrogels Molded Against Materials of Different Surface Energies»; *Langmuir* (2019). ISSN 0743-7463. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01636>. 119
- [71] A. KIL, J. XU, J. P. GONG, Y. OSADA & X. ZHANG; «Heterogeneous Polymerization of Hydrogels on Hydrophobic Substrate»; *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, p. 4565–4571 (2001). ISSN 1520-6106. <https://doi.org/10.1021/jp003242u>; number : 20 Publisher : American Chemical Society. 119
- [72] A. CHATEAUMINOIS, D. T. NGUYEN & C. FRETIGNY; «Effects of stretching on the frictional stress of rubber»; *Soft Matter* p. 9 (2017). 120
- [73] A. K. SINGH, V. A. JUVEKAR & J. R. BELLARE; «A model for frictional stress relaxation at the interface between a soft and a hard solid»; *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **146**, p. 104191 (2021). ISSN 0022-5096. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509620304166>. 125

- [74] P. BERTHOUD, T. BAUMBERGER, C. G'SELL & J.-M. HIVER; «Physical analysis of the state- and rate-dependent friction law : Static friction»; *Physical Review B* **59**, p. 14 313–14 327 (1999). ISSN 0163-1829, 1095-3795. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.14313>. 125
- [75] T. SHOAIB & R. M. ESPINOSA-MARZAL; «Influence of Loading Conditions and Temperature on Static Friction and Contact Aging of Hydrogels with Modulated Microstructures»; *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, p. 42 722–42 733 (2019). ISSN 1944-8244. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14283>; number : 45. 125
- [76] «Digital Library of Mathematical Functions»; <https://dlmf.nist.gov/16.5.E2>; wolfram. 144
- [77] «Generalized Hypergeometric Function»; <http://functions.wolfram.com/07.31.03.0120.01>; wolfram. 144

RÉSUMÉ

Les films minces d'hydrogel sont des systèmes prometteurs pour des applications en ingénierie biomédicale (cartilage articulaire synthétique, lentilles de contact) ou optique (revêtements anti-buée) grâce à leur biocompatibilité, leur transparence et leurs propriétés lubrifiantes. Les propriétés frictionnelles de ces systèmes dans l'eau, cruciales pour leur utilisation, sont complexes car elles mettent en jeu plusieurs mécanismes physiques souvent couplés. La lubrification par un film d'eau, les écoulements poroélastiques dans le gel sous l'effet de gradients de pression et les interactions moléculaires à l'interface entre le gel et la surface glissante sont évoqués pour expliquer le frottement des gels. Dans ce travail de thèse, nous avons mesuré puis décrit le rôle des interactions moléculaires interfaciales dans le frottement des hydrogels dans l'eau. Pour cela, nous avons développé un dispositif expérimental permettant de supprimer à la fois les contributions poroélastiques et de lubrification par un film d'eau. En faisant glisser une lentille sphérique de silice en rotation sur un film de gel de polydiméthylacrylamide d'épaisseur micrométrique immergé dans l'eau, sous force normale et vitesse imposées, nous mesurons les forces de frottement et nous observons le contact gel/silice par interférométrie. En fonctionnalisant la silice par des silanes variés, nous mettons en évidence un effet important de la chimie de surface de la lentille de silice sur les forces de frottement mesurées et leur dépendance en vitesse de glissement, laquelle est variée sur trois ordres de grandeur. En régime transitoire, nous mettons en évidence un phénomène de vieillissement de l'interface lorsque la lentille est maintenue en contact avec le gel sur des temps longs avant d'initier le glissement. Pour discuter ces observations, nous proposons un modèle de frottement en régime stationnaire basé sur l'adsorption/désorption thermodynamique des chaînes polymères sur la surface glissante. Ce modèle rend compte des observations expérimentales à partir de paramètres moléculaires en accord avec la physicochimie des silices silanisées.

MOTS CLÉS

Hydrogels, Frottement, Interface, Poroélasticité, Interactions moléculaires

ABSTRACT

Thin hydrogel films find applications in biomedical engineering (synthetic articular cartilage, contact lenses) or optics (anti-fog coatings) thanks to their biocompatibility, transparency, and lubricating properties. The frictional properties of these systems in water, which are crucial for their use, arise from the complex coupling of several physical mechanisms. Fluid film lubrication, poroelastic flows in the gel due to pressure gradients, and molecular interactions at the interface between the gel and the sliding surface are all involved in gel friction. In the present work, we provide a description of the role played by interfacial molecular interactions on friction of hydrogels in water. To this end, we built an experimental set up in which both poroelastic flows and water film lubrication are suppressed. By sliding a spherical silica lens with a rotative trajectory over a micrometer-thick polydimethylacrylamide gel film immersed in water, under imposed normal force and velocity, we measure the frictional forces and observe the gel/silica contact by interferometry. By functionalizing the silica with various silanes, we show an effect of surface chemistry of the silica lens on the measured friction forces and their dependence on sliding speed, over three decades in velocity. In transient regime, we demonstrate an ageing phenomenon of the interface when the lens is maintained in contact with the gel over long times before sliding initiation. We derive a model for steady state friction based on the thermodynamic adsorption/desorption of polymer chains on the sliding surface. This model successfully accounts for our experimental observations with a set of molecular parameters which agree with the physico-chemistry of our silanated systems.

KEYWORDS

Hydrogels, Friction, Interface, Poroelasticity, Molecular interactions