



**HAL**  
open science

# Transport dans des films minces d'hydrogel : gonflement, frottement et rhéologie

Jessica Delavoipière

## ► To cite this version:

Jessica Delavoipière. Transport dans des films minces d'hydrogel : gonflement, frottement et rhéologie. Matière Molle [cond-mat.soft]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS386 . tel-02555223

**HAL Id: tel-02555223**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02555223>**

Submitted on 27 Apr 2020

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

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



# Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux  
*Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, ESPCI Paris*

## Transport dans des films minces d'hydrogel : gonflement, frottement et rhéologie

Par Jessica DELAVOÏPIÈRE

Thèse de doctorat en physico-chimie des polymères

Dirigée par Antoine CHATEAUMINOIS, Emilie VERNEUIL,  
Yvette TRAN et Bertrand HEURTEFEU

Présenté et soutenue publiquement le 11 septembre 2018

Devant un jury composé de :

Mme Elisabeth CHARLAIX	Professeur, LIPhy, Grenoble	Présidente du jury
M. Patrick GUÉNOUN	Directeur de recherche, CEA Saclay	Rapporteur
M. Jean-Baptiste SALMON	Directeur de recherche, LOF, Bordeaux	Rapporteur
Mme Emmanuelle MARIE	Chargée de recherche, ENS Paris	Examinatrice
M. Antoine CHATEAUMINOIS	Directeur de recherche, ESPCI Paris	Directeur de thèse
Mme Emilie VERNEUIL	Chargée de recherche, ESPCI Paris	Co-directrice
Mme Yvette TRAN	Maître de conférences, ESPCI Paris	Co-directrice
M. Bertrand HEURTEFEU	Ingénieur, Saint-Gobain Recherche	Invité



# Remerciements

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes trois encadrants académiques : Antoine Chateauminois, Emilie Verneuil et Yvette Tran. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous tout au long de cette thèse et du stage qui l'a précédée. Merci pour votre enthousiasme et l'ensemble de vos conseils. Un grand merci pour votre implication, votre accompagnement sans failles et votre aide précieuse sur le plan expérimental comme théorique. Vous avez formé une équipe d'encadrement complémentaire et avec laquelle il était très agréable de travailler au quotidien. Je voudrais également adresser un grand merci à Bertrand Heurtefeu, mon encadrant industriel. Lors de mes passages à SGR, tu as toujours su prendre du temps pour me familiariser avec l'organisation de Saint-Gobain et avec le fonctionnement du travail à SGR. Cela m'a permis de bien m'intégrer dans cet environnement et je t'en remercie.

J'adresse ensuite tous mes remerciements à mon jury de thèse qui a accepté d'évaluer mes travaux. Merci à Jean-Baptiste Salmon et à Patrick Guénoun pour avoir bien voulu être rapporteurs. Merci à Elisabeth Charlaix et à Emmanuelle Marie d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

L'essentiel de cette thèse s'est effectué au sein du laboratoire SIMM. Je souhaite donc remercier très chaleureusement Christian Frétigny, directeur du laboratoire et Guylaine Ducouret, directrice adjointe, pour m'avoir accueillie dans cette unité. Merci à l'ensemble des personnes m'ayant aidée à surmonter certaines difficultés rencontrées au cours de cette thèse, notamment Christian Frétigny, François Lequeux et Dominique Hourdet. Je remercie particulièrement Ekkachai Martwong pour son aide précieuse pour la synthèse des films d'hydrogels. Je voudrais aussi remercier les personnes qui permettent le bon fonctionnement du laboratoire au quotidien : Pierre Christine, Mayu Hirano-Courcot, Pierre Landais, Gilles Garnaud, Freddy Martin, Armand Hakopian mais aussi Ludovic Olanier et Alexandre Lantheaume pour les belles pièces réalisées à l'atelier, Mohamed Hanafi pour son aide précieuse sur les différentes techniques de caractérisation et Bruno Bresson pour sa patience lors de nos séances d'AFM. Je remercie aussi les deux stagiaires de M2, Yunwei Shangguan et Hadrien Borel, que j'ai eu la chance d'encadrer et qui ont permis d'apporter des éléments complémentaires à ce travail. Je tiens bien sûr à remercier l'ensemble des permanents et non-permanents pour l'ambiance très agréable de travail. Un merci particulier à Hélène Montes pour la bonne humeur qu'elle apporte en permanence au laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer à Saint-Gobain Recherche. Merci à François Creuzet, Hélène Lannibois-Dréan et Boris Jaffrennou de m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour leur suivi et leur intérêt dans mes résultats. Merci également à Jérémie Teisseire pour son implication dans mes travaux et les discussions pertinentes lors des réunions de suivi.

Je voudrais aussi remercier Stéphane Lohou pour m'avoir initiée au tire-films et Guillaume Durieu pour m'avoir permis de réaliser des mesures de DVS à SGR. Merci également à Sergey Grachev de m'avoir formée et aidée pour les mesures de XPS. Je souhaite aussi remercier tous les membres des groupes LP et RFL qui m'ont toujours accueillie avec bonne humeur.

Lors de cette thèse, j'ai également eu la chance de pouvoir travailler avec Marc Fermigier et Chung-Yuen Hui. Je leur adresse mes sincères remerciements pour les discussions très enrichissantes et leur apport significatif à ces travaux.

Enfin, merci à mes parents, ma soeur, mon grand-père et Romain pour tout ce qu'ils m'apportent au quotidien. Pour finir, une pensée particulière pour ma grand-mère.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Réalisation de films minces d'hydrogel modèles</b>	<b>5</b>
1.1 Choix des systèmes . . . . .	5
1.1.1 Transition vitreuse . . . . .	5
1.1.2 Transition de type LCST . . . . .	7
1.2 Réalisation des films minces d'hydrogel modèles . . . . .	9
1.2.1 Choix de la stratégie de synthèse . . . . .	9
1.2.2 Synthèse des chaînes de polymères fonctionnalisées -ène . . . . .	10
1.2.3 Substrats et dépôt des films . . . . .	13
1.3 Caractérisation des films d'hydrogel . . . . .	15
1.3.1 Copolymères fonctionnalisés -ène . . . . .	15
1.3.2 Température de transition vitreuse des polymères réticulés à l'état sec . . . . .	17
1.3.3 Epaisseur des films à sec et dans l'eau . . . . .	17
1.3.4 Transition de phase des films de PNIPAM . . . . .	20
1.4 Films d'hydrogel gonflés . . . . .	21
1.4.1 Isothermes d'adsorption . . . . .	21
1.4.2 Gonflement unidirectionnel d'hydrogels à l'équilibre diffusionnel . . . . .	23
1.4.3 Instabilités de gonflement . . . . .	27
1.4.4 Mesure d'angle de contact . . . . .	30
<b>2 Gonflement d'un film d'hydrogel en atmosphère humide convectée</b>	<b>33</b>
2.1 Cinétique de gonflement des films d'hydrogel : état de l'art . . . . .	33
2.1.1 Cinétique de gonflement 1D des films d'hydrogel . . . . .	33
2.1.2 Questions ouvertes . . . . .	37
2.2 Dispositif expérimental . . . . .	38
2.2.1 Description de l'écoulement . . . . .	38
2.2.2 Conditions de température et d'humidité . . . . .	39
2.2.3 Mesure de la variation d'épaisseur . . . . .	40
2.3 Résultats . . . . .	43
2.3.1 Apparition de la buée . . . . .	43
2.3.2 Cinétique de gonflement . . . . .	45
2.4 Conclusion . . . . .	55

<b>3</b>	<b>Contact poroélastique de films minces confinés</b>	<b>57</b>
3.1	Poroélasticité d'un film de gel dans un contact : état de l'art . . . . .	58
3.1.1	Indentation poroélastique d'un gel dans un contact statique . . . . .	58
3.1.2	Frottement de gels dans l'eau . . . . .	61
3.1.3	Questions ouvertes . . . . .	64
3.2	Cinétique de drainage d'un film de gel confiné dans un contact statique	65
3.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	65
3.2.2	Résultats . . . . .	68
3.2.3	Modèle poroélastique d'un contact confiné . . . . .	70
3.2.4	Validation du modèle . . . . .	75
3.3	Rôle du drainage poroélastique dans le frottement . . . . .	78
3.3.1	Dispositif expérimental . . . . .	78
3.3.2	Frottement en régime stationnaire . . . . .	80
3.3.3	Perspectives : mise en glissement et poroélasticité . . . . .	100
3.4	Conclusion . . . . .	108
<b>4</b>	<b>Transitions et changements de phase au cours du drainage poroélastique de films d'hydrogel</b>	<b>111</b>
4.1	Equilibre d'indentation de films gonflés de polymères à transition ou changement de phase . . . . .	112
4.2	Protocole de mesure des propriétés mécaniques du film d'hydrogel au cours du drainage . . . . .	113
4.2.1	Dispositif expérimental . . . . .	113
4.2.2	Mesure de l'épaisseur du film . . . . .	116
4.3	Transition vitreuse au cours du drainage dans un contact . . . . .	117
4.3.1	Raideur latérale . . . . .	117
4.3.2	Module de cisaillement $G^*(\phi_{eau})$ . . . . .	119
4.4	Réponse mécanique d'hydrogels au passage de transition de phase de type LCST . . . . .	125
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>135</b>
<b>A</b>	<b>Mesure de l'épaisseur d'un film d'hydrogel</b>	<b>141</b>
<b>B</b>	<b>Mesure de l'indentation au centre <math>\delta</math> du film d'hydrogel</b>	<b>143</b>
<b>C</b>	<b>Indentation élastique d'une couche : déflexion à l'interface film substrat</b>	<b>145</b>
<b>D</b>	<b>Propriétés mécaniques du film de PDMA utilisé pour l'étude de frottement stationnaire</b>	<b>147</b>
<b>E</b>	<b>Implémentation numérique du modèle poroélastique de glissement pour <math>Pe &gt; 1</math></b>	<b>149</b>

---

F Estimation de l'énergie dissipée par le flux poroélastique en frottement stationnaire	153
G Mesure des propriétés viscoélastiques des films	155
Bibliographie	159



# Introduction

## Problématique industrielle

Quand un substrat froid est mis au contact d'une atmosphère humide, des gouttelettes d'eau se forment à sa surface : c'est la buée. L'apparition de ces gouttes conduit à la diffusion de la lumière et perturbe les propriétés optiques du substrat. Le flou qui en résulte entraîne différentes situations inconfortables comme le choix d'un produit alimentaire à travers une porte de réfrigérateur embuée, l'attente du désembuage du pare-brise par ventilation dans l'habitacle d'une voiture ou encore d'un miroir de salle de bain. Une solution, utilisée sur les vitres des automobiles ou certains miroirs de salle de bain, consiste à chauffer la vitre. Cependant, cette solution est coûteuse en énergie. C'est pourquoi un intérêt grandissant est porté sur le développement de revêtements anti-buée.

Différentes stratégies de fonctionnalisation de surface peuvent être adoptées pour obtenir des surfaces anti-buée. Une première approche consiste à rendre la surface superhydrophobe. Dans ce cas, des gouttelettes de forme quasi-sphérique se forment à la surface et, pour des substrats placés verticalement, sont facilement évacuées par gravité. Ces surfaces sont souvent obtenues par texturation à l'échelle micrométrique voire nanométrique [1]. Elles sont néanmoins difficiles à nettoyer. De plus, les textures sont fragiles mécaniquement et surtout susceptibles d'être polluées par les huiles présentes dans l'atmosphère. Ces textures posent également des problèmes de transparence qui sont critiques pour les vitrages. Les problèmes du vieillissement et de la transparence de ces revêtements ne sont pas encore résolus aujourd'hui. Une autre approche consiste à utiliser des revêtements hydrophiles et c'est une des approches privilégiées au niveau industriel. Ces revêtements sont de bons candidats pour deux raisons. D'une part, grâce à leur affinité pour l'eau, ils peuvent servir de réservoirs qui absorbent l'eau et donc retarder l'apparition de la buée. Les brevets concernant les revêtements anti-buée offrent un panorama assez large des différentes chimies utilisées dans ce but : les formulations à base d'alcool polyvinylique [2], de résines acryliques [3] ou encore de poly(éthylène)glycol [4] sont les plus récurrentes. D'autre part, si l'hydrophilie de la surface est suffisante, il pourrait se former à la surface un film d'eau plutôt que des gouttelettes. Cela permet de conserver les propriétés optiques du substrat en permanence. Cette hydrophilie de la surface peut être apportée par des tensioactifs liés au réseau de polymère par exemple [5].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à des revêtements à base de polymères hydrophiles. En effet, ils combinent potentiellement le caractère absorbant d'eau et mouillant vis-à-vis des gouttelettes d'eau liquide.

D'un point de vue applicatif, la conception de tels revêtements présente plusieurs enjeux. Le premier consiste à optimiser la fonctionnalité de ces revêtements, c'est-à-dire à maximiser le temps au bout duquel la buée apparaît. Dans ce but, comprendre comment l'hydrophilie des réseaux de polymères et les conditions environnementales, qui dépendent des applications, influent sur le retard d'apparition de la buée est essentiel. Le deuxième enjeu est la tenue dans le temps de ces revêtements. En effet, actuellement, ils présentent des défauts de tenue mécanique. Des rayures ou encore des décollements sont observés quand ils sont nettoyés avec un solvant. Afin d'améliorer la résistance à l'endommagement, il est nécessaire de comprendre quels paramètres pilotent les propriétés mécaniques des films mais aussi les forces de frottement développées quand ils sont sollicités dans un contact. Tout particulièrement, l'influence de l'architecture des réseaux de polymères et de leur état d'hydratation sur leurs propriétés mécaniques et frictionnelles sont à comprendre.

## Problématique scientifique

Dans ce contexte, notre étude porte sur des films minces (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) d'hydrogels greffés sur des substrats rigides. Ces films hydrophiles peuvent être gonflés jusqu'à 80 – 90% par de l'eau. Nous nous intéressons aux phénomènes de transport dans ces films minces d'hydrogel, en lien avec leur architecture et leur nature chimique, sous deux aspects.

D'une part, il s'agit de comprendre le gonflement des films soumis à un flux d'air humide. Nous étudierons dans quelles conditions la buée se forme à la surface des films d'hydrogel en fonction de l'humidité du flux de gaz et de la différence de température entre ce flux et le film d'hydrogel. Nous nous demanderons également quel est le rôle de l'hydrophilie de la surface sur la nucléation de la buée : modifie-t-elle le moment où la buée se forme ? Une fois les conditions d'apparition de la buée déterminées, il s'agit de connaître la vitesse de gonflement des films pour pouvoir prédire un temps caractéristique de formation de la buée. La cinétique de gonflement de gels ou de films de gel soumis à une atmosphère humide (sans convection) a beaucoup été étudiée dans la littérature [6, 7]. Le transport par diffusion dans le gel a été par conséquent beaucoup discuté. A l'inverse, le problème d'un film mince refroidi et soumis à un flux convectif humide reste ouvert. Dans ce cas, la diffusion d'eau dans le film peut être couplée avec la diffusion dans la phase vapeur. Quels paramètres physico-chimiques et environnementaux régissent alors la cinétique et l'équilibre de gonflement du film ? Comment intervient l'hygroscopie du polymère qui est fixée par sa nature chimique ? Quel rôle joue l'architecture du réseau ? La détermination des isothermes de sorption permettra de discuter de l'hygroscopie des polymères en lien avec la cinétique de gonflement.

---

D'autre part, il s'agit d'étudier le lien entre l'hydratation des films et leurs propriétés dans un contact. En effet, lorsqu'une pression est appliquée sur un gel, ce réseau - qui est capable de retenir de l'eau à l'équilibre - se dégonfle par drainage de l'eau. La réponse mécanique d'un gel dans un contact couple donc la réponse élastique du réseau de polymère et le transport de fluide dans ce réseau : c'est la poroélasticité. Dans la littérature, le rôle de la poroélasticité est bien identifié pour des contacts d'indentation sur des hydrogels massifs [8, 9, 10]. Dans notre étude, les hydrogels sont préparés sous forme de films. Les films considérés sont minces (de l'ordre du  $\mu m$ ) et formeront donc avec les solides macroscopiques rigides des contacts confinés géométriquement, c'est-à-dire dont la taille est grande devant l'épaisseur. Or, d'une part, on sait que les contraintes de contact dans un film confiné sont amplifiées. D'autre part, les écoulements de drainage dans ce film de gel seront, du fait du confinement, prononcés : le champ de pression correspondant sera aussi amplifié. Ainsi, l'étude des propriétés de contact d'un film de gel combine à la fois les aspects propres au comportement des gels (élasticité du réseau, hydrophilie des polymères et drainage sous contrainte) et les spécificités liées au confinement géométrique. Dans cette étude, nous chercherons à répondre plus particulièrement aux questions suivantes : dans des contacts d'indentation, quel est le rôle de la poroélasticité ? Comment le couplage entre la réponse élastique du réseau de polymère et la diffusion de l'eau dans les pores du réseau influe-t-il sur le temps caractéristique de drainage ? Quelle est l'influence de l'architecture du réseau sur ce couplage ? Lorsque le contact est mis en glissement, peu d'études s'intéressent au rôle de la poroélasticité sur la force de frottement. Alors, comment les phénomènes d'écoulement de l'eau dans le réseau affectent-ils la dissipation liée au frottement ? Quels sont les temps caractéristiques associés ? Comment sont-ils influencés par l'architecture du réseau de polymère ?

Qu'il s'agisse de l'effet de flux convectifs humides ou de sollicitations de contact, de fortes variations de l'état d'hydratation des gels peuvent se produire. Selon la nature des polymères, un changement d'état d'hydratation lié au gonflement du film ou à son drainage peut induire différentes transitions. Par exemple, un polymère vitreux suffisamment hydraté peut devenir caoutchoutique. Un autre exemple est celui des polymères thermosensibles. Ces polymères possèdent une lacune de miscibilité dans leur diagramme température-contenu en solvant. Ils subissent une séparation de phase (de type LCST) au-delà d'une certaine température qui dépend aussi de leur état d'hydratation. Cette transition a beaucoup été étudiée en faisant varier la température [11, 12]. Cependant, à température fixée, cette séparation de phase peut être induite en modifiant l'état d'hydratation des films de polymères. Très peu d'études ont mis en évidence cette possibilité. Or, dans un contact sur un gel, l'eau est chassée et ce scénario peut se produire. Nous chercherons ainsi à comprendre comment ces transitions jouent un rôle sur la façon dont les contacts s'établissent sur des films de gel. Comment ces transitions se couplent-elles avec

le transport d'eau au sein du réseau de polymère ? Quelle est leur influence sur le gonflement des films ? Comment modifient-elles les propriétés mécaniques et frictionnelles des films ?

Pour répondre à ces questions, nous préparons des films minces d'hydrogel de chimie et d'architecture bien maîtrisées. Nous développons une stratégie de synthèse de films d'hydrogel réticulés et greffés chimiquement, et donc stables pour les études de gonflement en présence d'eau et les mesures mécaniques. Cette stratégie permet d'obtenir des films sur une large gamme d'épaisseurs submicrométrique et micrométrique tout en ajustant leurs paramètres physico-chimiques (nature chimique, densité de réticulation). Elle permet également de varier la nature chimique des polymères pour avoir des systèmes d'hygroscopies différentes et de contrôler la présence ou l'absence de transitions. Ces aspects sont développés dans le premier chapitre du manuscrit.

Nous disposons donc de systèmes modèles. Pour caractériser les propriétés d'intérêt de ces films, nous concevons et réalisons des montages expérimentaux adaptés à nos films qui sont minces et de faibles modules. Les résultats obtenus sont analysés en développant des modèles théoriques permettant de rendre compte des phénomènes observés en lien étroit avec l'architecture et la physico-chimie des films d'hydrogel.

Dans le second chapitre, nous nous concentrons sur l'étude du gonflement d'un film d'hydrogel refroidi et soumis à une atmosphère humide convectée.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de contacts poroélastiques de films minces confinés et à l'état caoutchoutique. Le transport d'eau dans le film est étudié dans un contact statique puis en régime de frottement à force normale imposée.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous demandons comment les transitions et changements de phase se manifestent au cours du drainage poroélastique des films d'hydrogel. Pour cela, nous mesurons les propriétés mécaniques en cisaillement des films d'hydrogel en fonction de leur état d'hydratation.

# Réalisation de films minces d'hydrogel modèles

---

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse des films minces d'hydrogel modèles de chimie bien contrôlée, dont les propriétés physiques seront étudiées dans la suite du manuscrit. Comment avons-nous choisi les polymères hydrophiles utilisés ? Comment leur hygroscopie varie-t-elle ? Quels sont les polymères modèles sélectionnés pour l'étude de la transition vitreuse/caoutchoutique et de la transition de phase LCST ? Quelle stratégie de synthèse des polymères et des films adopter ? La stratégie de synthèse doit être simple, flexible et généralisable à différents types de polymères hydrophiles. Elle doit permettre d'obtenir des films d'hydrogels de polymères stables (réticulation chimique) sur une large gamme d'épaisseurs submicrométrique et micrométrique, et de paramètres physico-chimiques facilement ajustables (densité de réticulation ou gonflement). Les propriétés physico-chimiques doivent de plus être homogènes dans tout le film.

## 1.1 Choix des systèmes

Parmi le large choix de polymères hydrophiles disponibles, nous avons choisi de travailler sur trois polymères différents : le poly(poly(éthylène glycol)méthyl ether méthacrylate) (poly(PEGMA)), le poly(diméthylacrylamide) (PDMA) et le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) (Figure 1.1). Les polymères choisis sont de type acrylate et acrylamide car ils sont adaptés à une polymérisation radicalaire qui est une technique simple et répandue de polymérisation. Les trois polymères choisis permettent d'étudier l'influence de l'hygroscopie, de la transition vitreuse et d'une transition de type LCST sur les phénomènes de transport au sein des réseaux sous flux de gaz humide ou au sein de contacts immergés.

### 1.1.1 Transition vitreuse

Les propriétés de transition vitreuse des films choisis diffèrent en fonction de leur nature physico-chimique et de leur état d'hydratation. Les températures de transition vitreuse de ces polymères réticulés ont été mesurées par DSC à l'état sec (cf paragraphe 1.3.2). Tandis que les films de poly(PEGMA) secs ont une température de transition vitreuse de  $-53^{\circ}\text{C}$ , les films de PDMA et de PNIPAM secs ont des

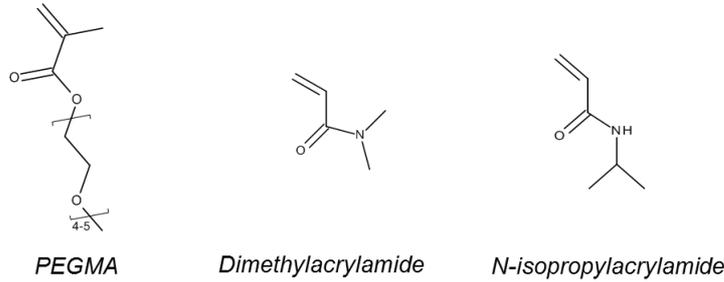


FIGURE 1.1 – Structure chimique des monomères

températures de transition vitreuse respectives de 100°C et 152°C. Ainsi, à l'état sec et à température ambiante, les films de poly(PEGMA) sont caoutchoutiques tandis que les films de PDMA et de PNIPAM sont vitreux. Une fois gonflés dans l'eau, tous les films sont caoutchoutiques, quelle que soit leur structure chimique. En effet, quand un réseau de polymère est gonflé par des molécules de bas poids moléculaire, comme l'eau, la mobilité moléculaire augmente. Une des interprétations données à cet effet est que le volume libre du système augmente et le réseau est alors dit "plastifié". Ainsi, sa température de transition vitreuse diminue et cette évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'état d'hydratation peut être formalisée par l'équation de Flory-Fox [13] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{eau}}{T_{g,eau}} + \frac{w_p}{T_{g,p}} \quad (1.1)$$

où  $T_g$ ,  $T_{g,eau}$  et  $T_{g,p}$  sont les températures de transition vitreuse du polymère gonflé dans l'eau, de l'eau et du polymère à l'état sec ;  $w_{eau}$  et  $w_p = 1 - w_{eau}$  sont les fractions massiques en eau et en polymère dans le gel.

La Figure 1.2 représente l'évolution de la température de transition vitreuse calculée d'après la loi de Flory-Fox pour les trois polymères d'intérêt en fonction de la fraction volumique en eau. La fraction volumique en eau peut être calculée à partir de la fraction massique en eau par l'équation suivante :

$$\phi_{eau} = \frac{\rho_p w_{eau}}{\rho_{eau} + w_{eau}(\rho_p - \rho_{eau})} \quad (1.2)$$

avec  $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  la masse volumique de l'eau et  $\rho_p$  la masse volumique du polymère ( $\rho_{poly(PEGMA)} = 1050 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\rho_{PDMA} = 962 \text{ kg m}^{-3}$  et  $\rho_{PNIPAM} = 1200 \text{ kg m}^{-3}$ ).

Nous avons utilisé les valeurs de température de transition vitreuse mesurées à l'état sec sur les polymères réticulés (cf paragraphe 1.3.2) et la température de transition vitreuse de l'eau  $T_{g,eau} = -137^\circ\text{C}$ . D'après la théorie de Flory-Fox, tandis que les films de poly(PEGMA) restent caoutchoutiques à température ambiante quel que soit leur état d'hydratation, les films de PDMA et de PNIPAM passent de

l'état vitreux à l'état caoutchoutique à  $25^\circ\text{C}$  pour des fractions volumiques en eau  $\phi_{g,PDMA} = 14\%$  et  $\phi_{g,PNIPAM} = 23\%$ .

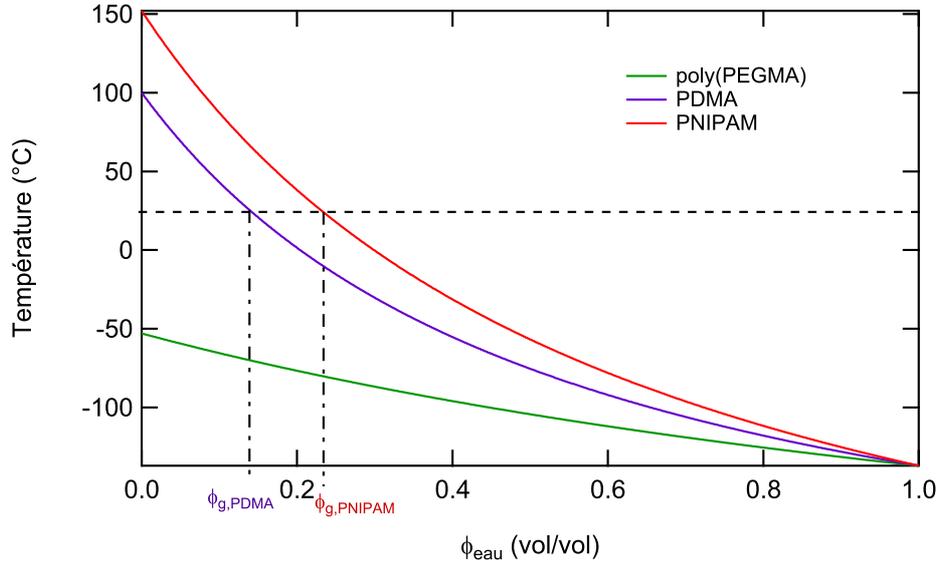


FIGURE 1.2 – Evolution de la température de transition vitreuse des gels de poly(PEGMA), PDMA et PNIPAM en fonction de la fraction volumique en eau, calculée d'après l'équation de Flory-Fox. Les fractions volumiques en eau  $\phi_{g,PDMA}$  et  $\phi_{g,PNIPAM}$  pour lesquelles les transitions vitreuses du PDMA et du PNIPAM sont attendues à température ambiante, sont reportées sur l'axe des abscisses.

### 1.1.2 Transition de type LCST

Outre la transition vitreuse, le PNIPAM est également connu pour ses propriétés thermo-stimulables [11]. Les diagrammes de phase de mélanges eau/PNIPAM ont beaucoup été étudiés et mettent en évidence des changements de solubilité qui dépendent à la fois de la température et de la teneur en eau du mélange binaire. Ce changement de solubilité est souvent expliqué par un changement de configuration entre un ensemble de chaînes diluées dans l'eau à faibles températures, et un ensemble de chaînes repliées sur elles-mêmes à hautes températures. Ce changement de configuration résulte d'un équilibre entre la formation/dissociation de liaisons hydrogène et la présence d'interactions hydrophobes [14]. Il en résulte une séparation de phase à hautes températures.

La température de transition de phase du PNIPAM en solution diluée est d'environ  $32^\circ\text{C}$ . Par usage, cette température est appelée LCST (pour Lower Critical Solution Temperature). Mais au sens strict, la température de transition de phase du PNIPAM en solution est minimale pour une fraction volumique en eau  $\phi_{\text{eau}}$  de l'ordre de  $55\% \pm 5\%$  [15]. Cette LCST est rapportée dans la littérature comme étant

comprise entre 24°C et 28°C suivant les publications et les méthodes utilisées pour la déterminer [11]. Cette température est décrite comme étant indépendante de la masse molaire du PNIPAM et inchangée pour des chaînes de PNIPAM réticulées [12]. Cette indépendance vis-à-vis de la masse molaire n'est pas le cas pour la large majorité des polymères. Elle fait du PNIPAM un polymère modèle de choix. Elle explique le grand intérêt suscité et les très nombreuses études sur le PNIPAM.

La Figure 1.3 représente le diagramme de phase température-fraction volumique du mélange binaire PNIPAM-eau. Il est obtenu en combinant les données de la littérature pour la LCST du mélange PNIPAM/eau et la prédiction de Flory-Fox pour la détermination de la température de transition vitreuse.

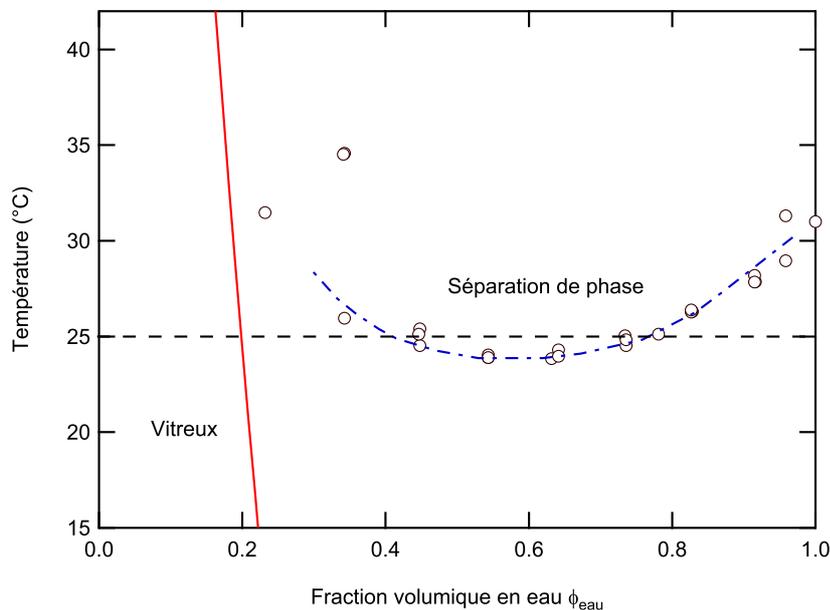


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase du mélange binaire PNIPAM/eau mettant en évidence la transition de phase de type LCST (ligne mixte bleue d'après [15]) et la transition vitreuse (ligne rouge d'après l'équation (1.1))

Ce diagramme indique qu'une diminution de l'état d'hydratation des films de PNIPAM à une température fixée à 25°C, supérieure à la LCST, pourrait permettre, outre la transition vitreuse évoquée précédemment, la séparation de phase du PNIPAM pour  $\phi_{eau} \approx 0,7 - 0,8$ .

La transition vitreuse est bien connue pour modifier les propriétés élastiques et la perméabilité du réseau de polymères. Il a aussi été montré que la transition de phase de type LCST de gels de polyacrylamide peut également entraîner la modification de leurs propriétés élastiques [16] (cf chapitre 4).

Ainsi, travailler sur ces trois réseaux de polymères hydrophiles (poly(PEGMA), PDMA et PNIPAM) permet d'étudier l'influence de ces deux types de transition

(transition vitreuse, LCST) sur les propriétés de transport dans un réseau de polymère réticulé quand le contenu en eau dans les films est modifié soit par exposition à un flux de vapeur, soit sous l'action de contraintes dans des contacts.

## 1.2 Réalisation des films minces d'hydrogel modèles

### 1.2.1 Choix de la stratégie de synthèse

La réalisation de films minces peut se faire par différentes approches. Les films d'hydrogel peuvent tout d'abord être synthétisés par polymérisation et réticulation simultanées de monomères, comme cela est courant pour des réseaux d'hydrogel à l'état massif [17],[18]. Cependant, la polymérisation radicalaire doit être effectuée sous atmosphère contrôlée pour éviter l'inhibition de la réaction par le dioxygène. Sinon, un gradient de réticulation peut apparaître le long de l'épaisseur du film.

Ce problème est d'autant plus critique que les films minces ont un grand rapport surface sur volume. Pour éviter cette grande sensibilité au dioxygène, la stratégie de synthèse retenue dite CLAG (pour Cross-Linking And Grafting) consiste en une préparation de chaînes de polymères préformées puis en une réticulation et un greffage sur le substrat de façon simultanée [19]. Ici, la réticulation et le greffage des chaînes de polymères préformées sont réalisés par chimie click thiol-ène. Celle-ci présente de nombreux avantages [20] : la sensibilité à l'oxygène est moindre, elle ne requiert pas d'ajout d'amorceur pouvant polluer le film, le rendement de la réaction est important et celle-ci peut être activée dans des conditions douces par la température ou par une exposition aux UV. Une autre flexibilité offerte par la chimie thiol est la possibilité de former des ponts disulfures qui permettent un ajustement de la longueur du réticulant et rendent possible la réticulation chimique entre chaînes de polymère.

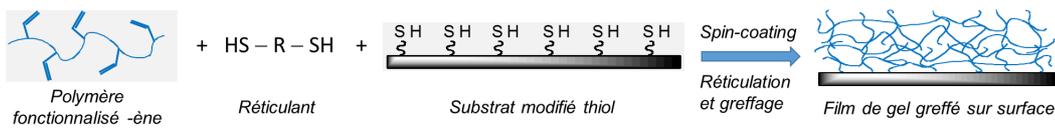


FIGURE 1.4 – Stratégie de synthèse des films d'hydrogel. Les chaînes de polymère fonctionnalisées -ène sont déposées par spin-coating sur le substrat modifié thiol en présence de réticulants dithiol. La chimie click thiol-ène permet à la fois le greffage des chaînes sur le substrat et la réticulation entre chaînes.

Dans cette étude, nous utilisons donc une stratégie simple pour la synthèse de films modèles de réseaux de polymères greffés. Elle consiste à déposer des chaînes de polymères préformées et fonctionnalisées ène par spin-coating sur des surfaces modifiées thiol, en présence de réticulant dithiol. La réaction click thiol-ène [21] permet simultanément le greffage covalent à la surface et la réticulation chimique entre chaînes, comme le schématise la Figure 1.4.

Cette étape de greffage et de réticulation est réalisée à l'état sec. Cette méthode, déjà optimisée pour le PNIPAM, a été adaptée pour le PDMA au cours de cette thèse. De plus, avec l'aide d'Ekkachai Martwong, doctorant au laboratoire, nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse pour le poly(PEGMA). Des films de gels de chimie contrôlée sont ainsi obtenus pour chacun des polymères d'intérêt.

Le greffage covalent empêche les films de se décoller lorsqu'ils sont gonflés par un solvant ou des vapeurs de solvant et/ou soumis à des contraintes de cisaillement. Cette étape est critique car un greffage insuffisant entraîne systématiquement le décollement des films dont le taux de gonflement est typiquement de 3 ou 4. Les films ont un taux de réticulation contrôlé ce qui permet de jouer sur leur taux de gonflement.

Comme détaillé dans le paragraphe 1.3.3, les films présentent également une très bonne homogénéité en épaisseur. Le contrôle de l'ensemble de ces paramètres permet une étude fiable de l'influence de l'architecture et de la chimie des films d'hydrogel sur leurs propriétés de gonflement et sur leurs propriétés mécaniques et de frottement.

### 1.2.2 Synthèse des chaînes de polymères fonctionnalisées -ène

Pour la première étape de synthèse des chaînes de polymères fonctionnalisées -ène, les objectifs sont multiples.

D'une part, nous cherchons à préparer des films d'épaisseur micrométrique. En effet, les films doivent être suffisamment épais pour pouvoir réaliser les mesures de propriétés mécaniques (cf paragraphe 4.2.1) mais suffisamment fins pour pouvoir visualiser des franges d'interférences entre les rayons réfléchis aux interfaces substrat-film et film-air afin de mesurer leur variation d'épaisseur lors de leur drainage. Des films de 5 à 10  $\mu\text{m}$  à l'état gonflé sont bien adaptés à ces contraintes. Pour préparer ces films d'épaisseur micrométrique, nous souhaitons synthétiser des polymères de grande masse molaire  $M_w$  (typiquement  $M_w > 250 \text{ kg mol}^{-1}$ ). En effet, quand la concentration et la masse molaire de polymère augmentent, la viscosité des solutions de polymère déposé par coating (spin-coating par exemple) augmente et donc l'épaisseur des films également.

Plus précisément, au cours de travaux précédents réalisés au laboratoire, l'épaisseur des films d'hydrogel déposés par spin-coating a été étudiée en fonction de la masse molaire des polymères et de la concentration en polymères  $C_p$  de la solution de spin-coating (Figure 1.5). L'épaisseur résulte d'un équilibre entre les forces visqueuses et les forces centrifuges. Il a été vérifié que l'épaisseur est proportionnelle à  $\eta^{1/2}C_p$ , avec  $\eta$  la viscosité de la solution. De plus, la viscosité  $\eta$  varie comme  $C_p M_w^\alpha$  avec  $\alpha = 0,8$  le paramètre de Mark-Houwink [22]. Ainsi, comme la Figure 1.5 le montre, pour réaliser des films d'épaisseurs micrométriques, il est préférable de synthétiser des polymères de masse molaire  $M_w$  supérieure ou égale à  $250 \text{ kg mol}^{-1}$ .

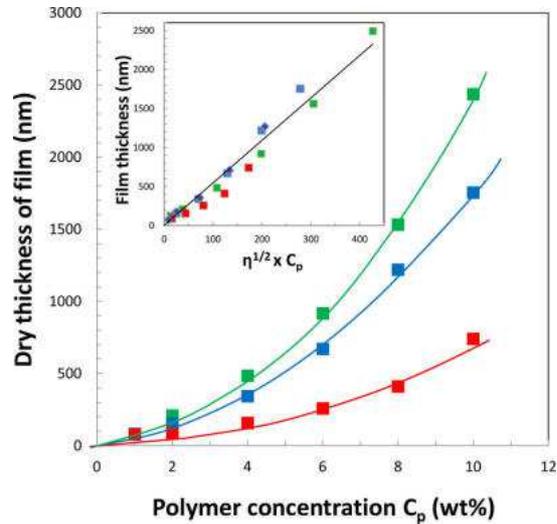


FIGURE 1.5 – Épaisseur sèche de films de PNIPAM en fonction de la concentration massique en polymère  $C_p$  dans la solution de spin-coating (solvant méthanol/butanol  $V/V = 1/1$ ) pour différentes masses molaires :  $66 \text{ kg mol}^{-1}$  (marqueurs rouges),  $254 \text{ kg mol}^{-1}$  (marqueurs bleus) et  $665 \text{ kg mol}^{-1}$  (marqueurs verts). Les lignes continues sont des guides pour les yeux. Encart : épaisseur sèche des films en fonction de  $\eta^{1/2} C_p = M^{\alpha/2} C_p^{3/2}$  avec  $\alpha = 0,8$ . La figure est extraite de la référence [22].

D'autre part, un compromis doit être respecté pour le taux de fonctionnalisation des chaînes de polymère par les fonctions -ène. Celui-ci doit être suffisamment grand pour que la densité de greffage sur le substrat soit suffisante pour assurer une stabilité chimique et l'absence de décohésion du film lors de son gonflement. Mais il ne doit pas être trop important car l'hydrogel serait alors trop réticulé et il ne gonflerait pas assez (des gonflements inférieurs à 1,5 sont évités).

Des travaux précédents au laboratoire ont montré que le taux de fonctionnalisation visé doit être compris entre 2% et 10%. Un taux de fonctionnalisation inférieur à 1% ne permet pas la formation de films d'hydrogel qui tiennent au gonflement, à cause d'un taux de greffage insuffisant. En revanche, un taux de fonctionnalisation supérieur à 10% donne un gonflement trop faible (inférieur à 1,5).

Les polymères fonctionnalisés -ène sont synthétisés par simple voie radicalaire conventionnelle car il n'est pas nécessaire que la distribution de masse soit étroite, étant donné que les polymères sont destinés ensuite à être réticulés.

### 1.2.2.1 Synthèse du PNIPAM fonctionnalisé -ène

La synthèse du PNIPAM fonctionnalisé -ène a été développée précédemment au laboratoire [21]. Le PNIPAM utilisé durant cette étude a été synthétisé par le doctorant Ekkachai Martwong. La synthèse s'effectue dans l'eau à température ambiante pour éviter la précipitation du PNIPAM.

Le principe est décrit dans la Figure 1.6 où le groupement  $R_1$  est un hydrogène et le groupement  $R_2$  est un groupement  $(CH)(CH_3)_2$ . Une première étape consiste à copolymériser le NIPAM avec de l'acide acrylique (AA) par polymérisation radicalaire conventionnelle. La polymérisation est amorcée par le couple rédox persulfate d'ammonium/métabisulfite de sodium. La concentration du métabisulfite de sodium permet le contrôle de la masse des chaînes synthétisées [23]. Une seconde étape consiste à fonctionnaliser le copolymère poly(NIPAM-co-AA) obtenu par amidification des motifs acide acrylique avec de l'allylamine. Cette étape est activée par le couple EDC/NHS. Le copolymère est ensuite purifié par dialyse dans l'eau salée pendant 3 jours, puis dans l'eau pendant trois jours, puis récupéré par lyophilisation.

La synthèse a été réalisée avec un ratio 95/5 de NIPAM/AA dans la première étape et un excès d'allylamine dans la deuxième étape.

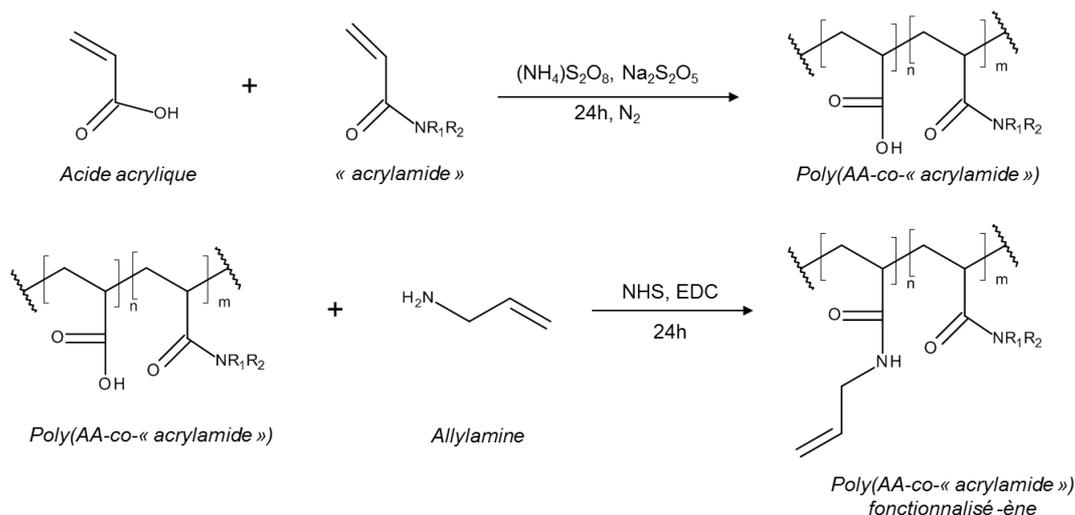


FIGURE 1.6 – Synthèse d'un polymère de type acrylamide fonctionnalisé -ène en deux étapes : synthèse du copolymère poly(AA-co-"acrylamide") puis fonctionnalisation du copolymère par amidification.

### 1.2.2.2 Synthèse du PDMA fonctionnalisé -ène

Le DMA ayant une structure chimique proche du NIPAM, la synthèse du PDMA fonctionnalisé -ène a été réalisée par la même stratégie de synthèse que le PNIPAM (Figure 1.6) où les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements  $CH_3$ . Comme le PDMA ne présente pas de transition de type LCST, la synthèse est réalisée à  $60^\circ C$ . Les conditions de modification sont adaptées (excès d'allylamine et du couple EDC/NHS) pour avoir une fonctionnalisation -ène suffisante en vue d'un greffage efficace sur le substrat. Un greffage est considéré comme efficace quand les films d'hydrogel ne se décollent pas quand ils sont gonflés par de l'eau.

La synthèse a été réalisée avec un ratio 95/5 de DMA/AA dans la première étape et un excès d'allylamine dans la deuxième étape.

### 1.2.2.3 Synthèse du poly(PEGMA) fonctionnalisé -ène

Pour le poly(PEGMA), la synthèse en deux étapes dans l'eau décrite dans les paragraphes précédents n'a pas permis de récupérer des chaînes linéaires fonctionnalisées. Lors de l'étape de synthèse du copolymère poly(PEGMA-co-AA), la formation d'un gel physique dû aux liaisons hydrogène entre les motifs PEGMA et AA est constatée. Ainsi, Ekkachai Martwong a développé une autre méthode de synthèse du poly(PEGMA) fonctionnalisé -ène en solvant organique en une seule étape, schématisée sur la Figure 1.7. Elle consiste à copolymériser par polymérisation radicalaire du PEGMA avec l'allylméthacrylate (AMA) portant la fonction -ène désirée. Les inhibiteurs contenus dans les produits commerciaux de PEGMA et d'AMA sont éliminés auparavant par purification sur colonne d'alumine. La copolymérisation est effectuée pendant 24h à 70°C en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN) qui sert d'amorceur thermique, soluble en solvant organique. La réaction est effectuée dans du toluène sous azote. Enfin, la purification du poly(PEGMA) fonctionnalisé -ène est effectuée par précipitation dans le diéthyléther.

La synthèse a été réalisée en faisant varier le ratio PEGMA/AMA entre 2% et 10% afin de pouvoir moduler ultérieurement le taux de réticulation des films d'hydrogel.

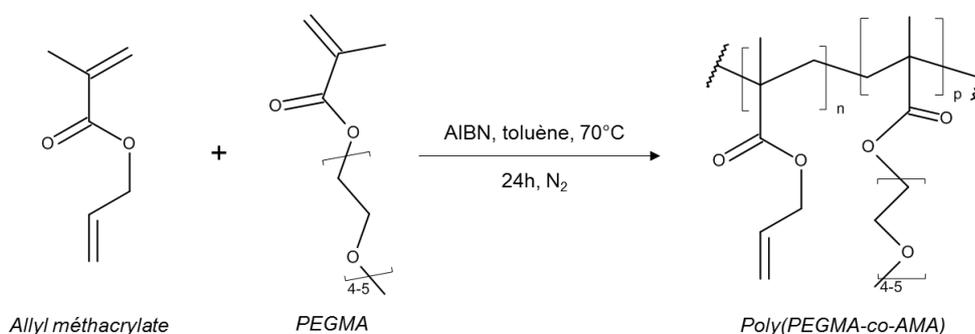


FIGURE 1.7 – Synthèse du poly(PEGMA) fonctionnalisé -ène en une étape.

### 1.2.3 Substrats et dépôt des films

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium et des lames de verre. Les wafers de silicium sont utilisés quand la réflexion de la lumière par le substrat est requise, en particulier ici pour les mesures d'épaisseur par ellipsométrie, mesures de gonflement par interférométrie (cf partie 2.2.3). Les lames de verre sont utilisées quand la transparence est nécessaire, pour l'observation d'un contact verre/film d'hydrogel par interférométrie en réflexion à travers le film (cf paragraphe 3.2.1).

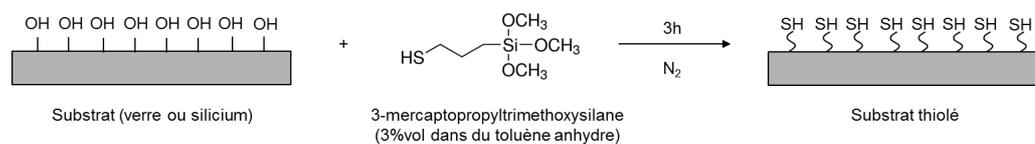


FIGURE 1.8 – Schéma de la fonctionnalisation des substrats par silanisation. Les surfaces activées sont immergées dans la solution de silane pendant trois heures, dans un réacteur sous atmosphère d'azote.

La chimie de surface de ces deux types de substrat étant la même, la procédure de préparation des substrats est identique. Ils sont dans un premier temps nettoyés et activés pendant 20 minutes dans une solution piranha ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ) chauffée à  $200^\circ C$ . Cette solution très oxydante permet d'éliminer toute trace de contaminants organiques et d'activer les groupes silanols SiOH en surface. Les substrats sont ensuite rapidement transférés dans un réacteur purgé par du diazote. Une solution de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (MPTS) à 3% en volume dans du toluène anhydre y est introduite (Figure 1.8). Après trois heures d'immersion dans la solution de silane sous diazote, les substrats sont rincés aux ultra-sons dans un bain de toluène puis séchés sous un flux de diazote. Les précautions de silanisation (solvant anhydre et atmosphère de diazote) permettent de favoriser les réactions du silane avec le substrat plutôt que leur condensation en volume (réticulation des silanes).

Pour le dépôt de films par spin-coating, les chaînes de polymères préformées sont mises en solution dans un solvant adapté : celui-ci doit solubiliser les chaînes de polymères et permettre un bon mouillage et un bon étalement sur les substrats thiolés lors du spin-coating. Les chaînes de polymères sont solubilisées dans le solvant sous agitation pendant au moins 12 heures. La concentration massique en polymère varie entre 6% en masse et 20% en masse. Le réticulant dithiol choisi pour être soluble dans ce solvant est ensuite ajouté à la solution de polymères avant le spin-coating pour éviter la réticulation en volume. La solution est agitée pendant 20 minutes avant spin-coating pour permettre la bonne dissolution du réticulant. Le dithiol est en excès molaire d'un facteur 30 (par rapport aux motifs monomères réactifs -ène). Cet excès est nécessaire pour la formation de réticulants de longueur variable (par la formation de ponts disulfures) permettant la réticulation entre chaînes. Nous avons constaté qu'un excès molaire inférieur à 20 ne permettait pas la formation de films de gels.

Les solvants choisis sont respectivement un mélange butanol/méthanol (1 : 1 v/v) pour le PNIPAM, le diméthylformamide (DMF) pour le PDMA et le toluène pour le poly(PEGMA). Du 1,4-dithioerythritol est utilisé comme réticulant pour le PNIPAM et le PDMA tandis que du 2,2'-(éthylendioxy)diethanethiol est utilisé pour le poly(PEGMA). Le spin-coating est réalisé avec une vitesse comprise entre 1500 et 6000 tours.min<sup>-1</sup>, et une accélération de 300 tours.min<sup>-2</sup> pendant 30s. L'épaisseur des films est ajustée en changeant la vitesse de rotation et/ou la

concentration en polymères de la solution spin-coatée. Après spin-coating, les films sont placés à l'étuve sous vide à 120°C ou 150°C pendant 24 h pour la réticulation à l'état sec. Augmenter la température de l'étuve permet d'augmenter le taux de réticulation des films grâce à l'accroissement du rendement de la réaction thiol-ène. Les films sont ensuite rincés aux ultrasons dans le solvant de spin-coating puis dans l'eau pour éliminer les chaînes de polymères libres et l'excès de dithiol. Ils sont enfin séchés sous flux de diazote.

### 1.3 Caractérisation des films d'hydrogel

Cette partie s'intéresse à la caractérisation physico-chimique des chaînes de polymères préformées ainsi qu'à celle des films d'hydrogel. Une première caractérisation des films consiste en la mesure de leur épaisseur dans l'air et dans l'eau. La température de la transition de phase des films de PNIPAM est mesurée. L'isotherme d'adsorption des films d'hydrogel est également déterminée sous atmosphère humide contrôlée. La topographie de la surface des films de gel dans l'air et dans l'eau est observée par AFM. Enfin, des mesures d'angles de contact sont réalisées à la surface des films d'hydrogel pour caractériser l'hydrophilie de leur surface.

#### 1.3.1 Copolymères fonctionnalisés -ène

Le poids moléculaire et la dispersité des copolymères  $D$  définie par le rapport  $\frac{M_w}{M_n}$  avec  $M_w$  la masse molaire moyenne en masse et  $M_n$  la masse molaire moyenne en nombre, sont déterminés par chromatographie GPC (pour Gel Permeation Chromatography). Les mesures sont réalisées avec une chromatographie équipée avec des colonnes OHPak SB-806M HQ en utilisant une solution aqueuse de  $\text{NaNO}_3$  de concentration 0,2 M comme éluant avec un débit de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ . Elles sont réalisées à 35°C pour le PDMA et le poly(PEGMA) et à 28°C pour le PNIPAM pour éviter sa précipitation.

Le ratio molaire de fonctions -ène est déterminé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  (Bruker 400 MHz). Les solvants utilisés sont l'oxyde de deutérium ( $\text{D}_2\text{O}$ ) pour le PDMA et le PNIPAM et le chloroforme deutéré pour le poly(PEGMA). La Figure 1.9 présente le spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un PDMA fonctionnalisé -ène. Le taux de fonctionnalisation  $\tau$  est déterminé par intégration des pics :

$$\tau = \frac{x}{x + y + z} = \frac{\mathcal{A}_d/2}{(\mathcal{A}_b + \mathcal{A}_c)/3} \quad (1.3)$$

avec  $x$ ,  $y$  et  $z$  les fractions molaires respectives d'acide acrylique modifié -ène, d'acide acrylique et de DMA dans le copolymère poly(AA-co-DMA) fonctionnalisé -ène, et  $\mathcal{A}_b$ ,  $\mathcal{A}_c$  et  $\mathcal{A}_d$  les aires des pics correspondant aux protons notés  $b$ ,  $c$  et  $d$  sur le spectre RMN (Figure 1.9).

Ici, le ratio de groupes -ène est de  $2,5\% \pm 1\%$ . L'incertitude est liée à l'intégration des pics. Nous estimons la barre d'erreur à 1%.

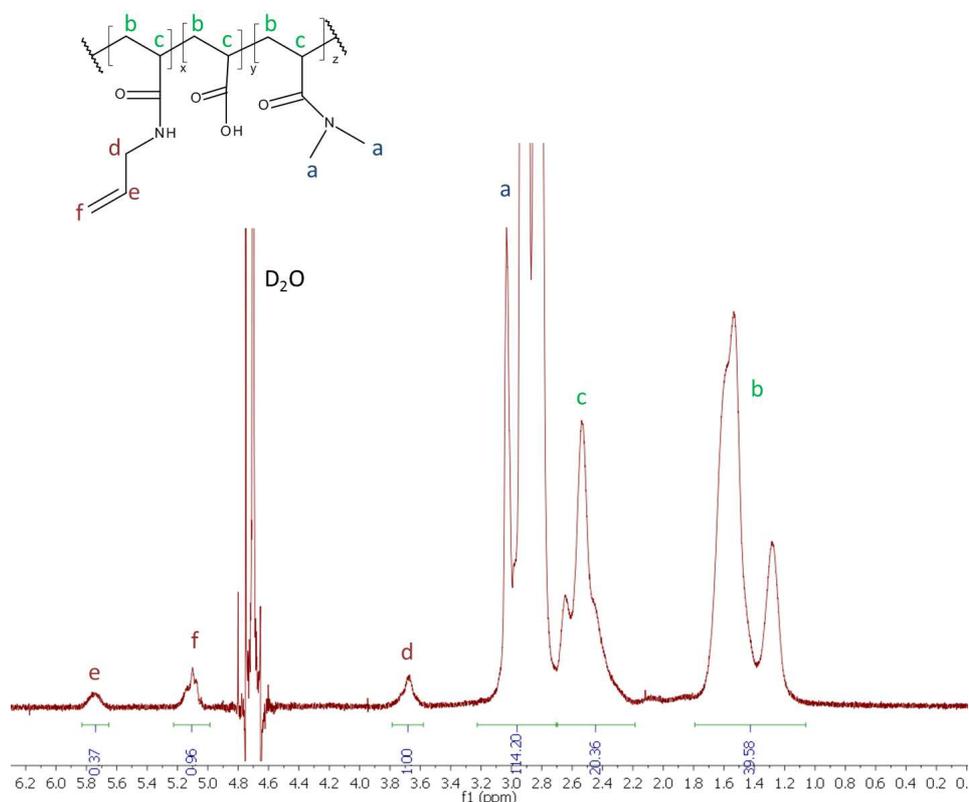


FIGURE 1.9 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{D}_2\text{O}$  de PDMA fonctionnalisé -ène synthétisé par copolymérisation avec de l'acide acrylique suivi d'un couplage peptidique dans l'eau.

Le tableau 1.1 présente les caractéristiques chimiques des copolymères synthétisés et utilisés dans cette étude. Les taux de fonctionnalisation sont bien dans la gamme visée. Les masses molaires obtenues sont pour la plupart supérieures à  $250 \text{ kg mol}^{-1}$  ce qui permet de réaliser des films micrométriques. Pour le polymère de plus faible masse molaire (poly(DMA) de masse molaire  $M_w = 87 \text{ kg mol}^{-1}$ ), la solution pour le spin-coating sera plus concentrée en polymère pour obtenir des épaisseurs semblables (cf tableau 1.3 pour les détails de synthèse).

Les dispersités obtenues pour le poly(DMA) et le poly(NIPAM) sont correctes pour une polymérisation de type radicalaire conventionnelle avec un amorçage par couple redox. Les grandes masses molaires et dispersités obtenues pour le poly(PEGMA) peuvent s'expliquer par la ramification possible des chaînes au niveau du groupement -ène des unités allylamine. Cependant, cela n'est pas gênant pour la réalisation de films de polymère pour laquelle le paramètre-clé est la distance moyenne entre points de réticulation qui est gouvernée par le ratio de groupes -ène, et non pas par la longueur des chaînes.

Polymère	$M_w$ (kg mol <sup>-1</sup> )	D	Ratio des groupes -ène
poly(NIPAM)	337	2,1	2,7 ±1%
poly(DMA)	320	2,2	2,5 ±1%
	87	1,8	2,7 ±1%
poly(PEGMA)	709	7,4	9,3 ±1%
	> 3000	> 2	3,7 ±1%

TABLE 1.1 – Caractéristiques des polymères fonctionnalisés -ène : poids moléculaire  $M_w$ , dispersité D et ratio des groupes -ène.

### 1.3.2 Température de transition vitreuse des polymères réticulés à l'état sec

Les températures de transition vitreuse des polymères réticulés sont mesurées à l'état sec par DSC (DSC Q200, TA Instruments). Pour cela, des bouts de films réticulés sont décollés du substrat de verre par grattage et sont placés dans des capsules dont le couvercle est troué. Tout d'abord, une première montée en température est réalisée pour évaporer l'eau résiduelle présente dans l'échantillon. Puis une descente en température et une seconde montée en température à 20°C.min<sup>-1</sup> sont ensuite réalisées pour mesurer la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse du PDMA  $T_{g,PDMA}$  est mesurée à 100 ± 3°C. De la même manière, les températures de transition vitreuse du poly(PEGMA)  $T_{g,poly(PEGMA)}$  et du PNIPAM  $T_{g,PNIPAM}$  réticulés sont mesurées :  $T_{g,poly(PEGMA)} = -53 \pm 3^\circ C$  et  $T_{g,PNIPAM} = 152 \pm 3^\circ C$ .

### 1.3.3 Epaisseur des films à sec et dans l'eau

Tous les films d'hydrogel synthétisés sont systématiquement caractérisés en mesurant leur épaisseur dans l'air ambiant (humidité  $RH$  entre 30% et 40%) au moyen de méthodes décrites dans l'annexe A.

L'épaisseur sèche  $e_{sec}$  est ensuite déduite des mesures réalisées à l'air en se fondant sur la relation :  $e_{sec} = e_{air} \times (1 - \phi_{eau}(RH))$  avec  $\phi_{eau}(RH)$  la fraction volumique en eau dans le film soumis à humidité ambiante  $RH$  mesurée entre 30% et 40%. Cette fraction en eau  $\phi_{eau}(RH)$  est déduite des mesures des isothermes d'adsorption des films (cf § 1.4.1).

L'épaisseur des films dans l'eau  $e_0$  est mesurée au moyen de différentes méthodes adaptées en fonction du substrat et de l'épaisseur du film (cf annexe A).

Le gonflement  $S$  des films est alors défini comme :

$$S = \frac{e_0}{e_{sec}} \quad (1.4)$$

Il nous fournit une indication sur le degré de réticulation. Son indépendance vis-à-vis de l'épaisseur du film est une indication de son homogénéité dans l'épaisseur du film.

La mesure du gonflement de deux films de PDMA réalisés dans les mêmes conditions de réticulation et greffage, d'épaisseurs respectives de 500 nm et 1650 nm révèle ainsi un taux de gonflement identique. Cela confirme les résultats précédents de Li *et al* [21] qui montrent que le gonflement de films d'épaisseur supérieure à 200 nm ne dépend pas de l'épaisseur. Ainsi, le degré de réticulation est homogène dans l'épaisseur des films synthétisés. En effet, s'il n'était pas homogène, le gonflement varierait en fonction de l'épaisseur.

Le tableau 1.2 présente les films préparés et caractérisés pour cette étude. Grâce au spin-coating de solutions de différentes concentrations en polymère et avec des vitesses de rotation diverses, des films de différentes épaisseurs sont obtenus. L'incertitude sur l'épaisseur est de l'ordre de 10 % étant donné la rugosité de la surface des films. Pour un même polymère fonctionnalisé -ène, les différents taux de gonflement sont obtenus avec des réticulations et greffages réalisés à différentes températures comme le détaille le tableau 1.3. Par exemple, à partir de chaînes de PDMA fonctionnalisées avec un même ratio de fonctions -ène de 2,5%, des films de gonflement 1,9 sont obtenus avec une température de 150°C tandis qu'avec une température de 120°C, les films présentent un gonflement de 4. L'incertitude sur le gonflement  $S$  est de 10% pour chaque échantillon.

Polymère	Epaisseur sèche $e_{sec}$	Gonflement $S$
poly(DMA)	de 270 nm à 4,8 $\mu\text{m}$	1,8 à 5
poly(PEGMA)	de 910 nm à 3,96 $\mu\text{m}$	2,5 à 3
poly(NIPAM)	de 920 nm à 1,85 $\mu\text{m}$	3 à 7

TABLE 1.2 – Caractéristiques des films de polymères préparés : les différentes épaisseurs sèches des films  $e_{sec}$  sont obtenues par spin-coating avec des solutions de concentrations en polymère différentes et des vitesses de rotation différentes. Les divers taux de gonflement sont obtenus en faisant varier la température lors de l'étape de greffage et réticulation.

Polymère	$M_w$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )	Ratio des groupes -ène	[C] de la solution de spin-coating ( $\%$ m)	Vitesse de spin-coating (tours/min)	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Epaisseur sèche ( $\mu\text{m}$ )	Gonflement ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ )
poly(DMA)	320	2,5%	6	3000	120	0,27	4,35
			15	2000	120	1,5	4,3
				3000		1,2	4
				4000		1,05	4
			17	3000	120	2,6	3,9
						150	1,65
poly(PEGMA)	87	2,7%	13	3000	150	0,5	1,9
			17			0,88	1,9
	709	9,3%	20	3000	120	3,5	2,6
						6000	0,91
	> 3000	non purifié	10	3000	120	1,5	2,8
						3000	1,9
poly(NIPAM)	337	2,7%	10	3000	150	3,5	2,6
						1,85	4

TABLE 1.3 – Détails des conditions de synthèse des films.

### 1.3.4 Transition de phase des films de PNIPAM

Par microscopie à force atomique, nous cherchons à déterminer le gonflement des films de PNIPAM préparés en fonction de la température et particulièrement, la température à laquelle ils subissent une séparation de phase.

Pour cela, une marche est réalisée à l'aide d'une lame de rasoir sur le film. Le film est gonflé par une goutte d'eau déionisée. Le profil de la marche est ensuite mesuré par AFM en mode contact à différentes températures. La Figure 1.10 représente le gonflement (obtenu par la relation (1.4)) en fonction de la température pour un film de PNIPAM d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 1,8 \mu\text{m}$ . La température de transition du film est repéré par un saut du taux de gonflement à  $T = 30,5^\circ\text{C}$ .

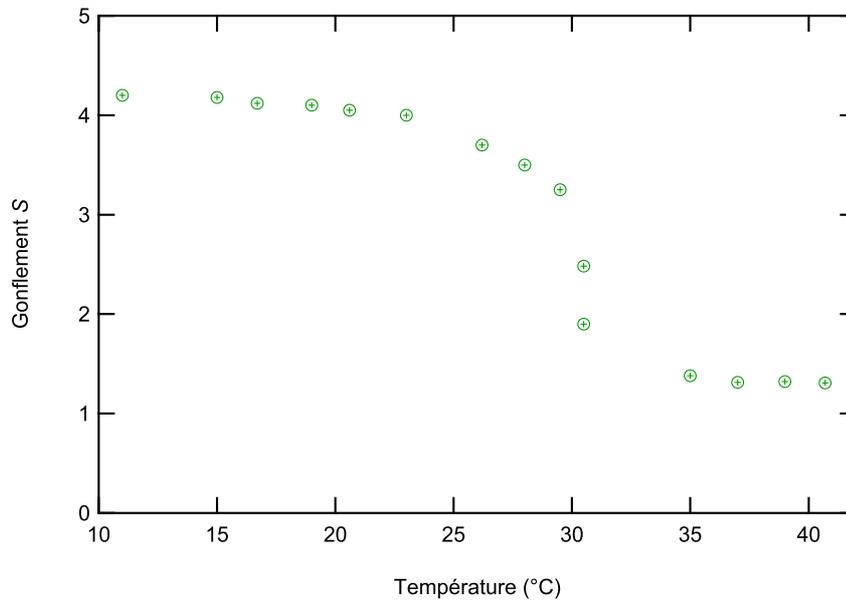


FIGURE 1.10 – Gonflement d'un film de PNIPAM d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 1,8 \mu\text{m}$  en fonction de la température.

En combinant ces données avec la loi de Flory-Fox pour l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction volumique en eau (relation (1.1)), nous pouvons tracer un diagramme de phase hypothétique de nos films de PNIPAM comme représenté sur la Figure 1.11. Nous ne connaissons pas précisément la courbe représentant la séparation de phase. Cependant, nous la traçons schématiquement en prenant en compte la transition de phase observée sur nos films à  $30,5^\circ\text{C}$  pour une fraction en eau  $\phi_{eau} = 60\%$  et le fait que dans la littérature la LCST est mesurée entre  $24$  et  $28^\circ\text{C}$  [11] (prise à  $28^\circ\text{C}$  sur le schéma ici).

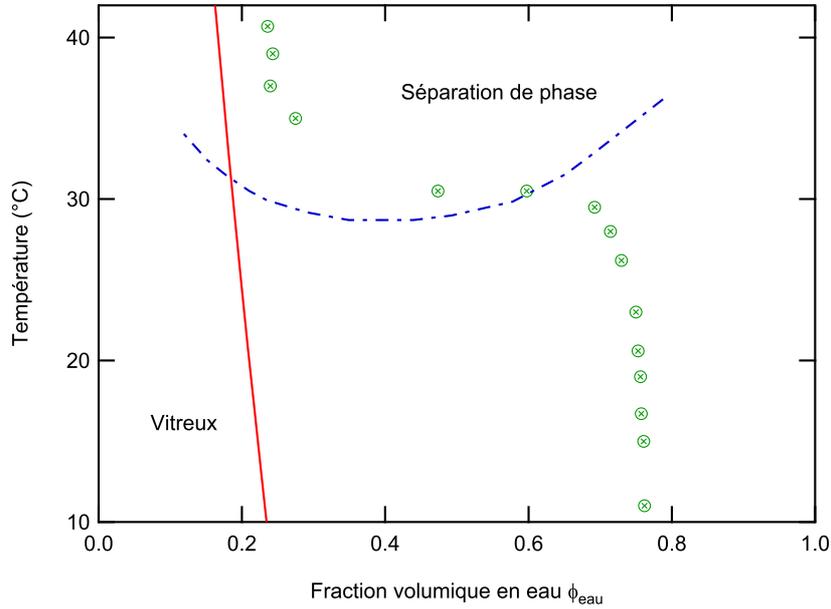


FIGURE 1.11 – Diagramme de phase hypothétique de nos systèmes films de PNI-PAM/eau mettant en évidence l'état d'hydratation de nos films en fonction de la température (points verts), la transition de phase de type LCST (ligne mixte bleue adaptée de la littérature) et la transition vitreuse (ligne rouge d'après l'équation (1.1)).

## 1.4 Films d'hydrogel gonflés

### 1.4.1 Isothermes d'adsorption

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons au gonflement des films d'hydrogel à l'équilibre avec une atmosphère d'humidité contrôlée. Remarquons que les films d'hydrogel préparés ont une grande surface en comparaison avec leur épaisseur et sont greffés à leur substrat. Ainsi, le gonflement est unidirectionnel : le film gonfle dans la direction perpendiculaire à la surface.

Les isothermes d'adsorption des films d'hydrogel sont mesurées à Saint-Gobain Recherche par sorption dynamique de vapeur (DVS Intrinsic, Surface Measurement System). Les mesures sont réalisées sur des films d'hydrogel greffés sur substrat de silicium. A température constante  $T$ , les films sont soumis à un flux de diazote chargé en vapeur d'eau de concentration en vapeur d'eau fixée. Les films gonflent donc en absorbant de la vapeur d'eau et la DVS mesure l'augmentation de masse associée pour chaque concentration en vapeur d'eau.

L'activité de l'eau  $a_{eau}$  dans la phase vapeur est définie par :

$$a_{eau} = \frac{p}{p_{sat}(T)} \quad (1.5)$$

avec  $p$  la pression partielle en eau et  $p_{sat}(T)$  la pression de vapeur saturante de l'eau à la température  $T$ . Dans l'hypothèse d'un mélange de gaz idéal, on a la relation  $\frac{p}{p_{sat}(T)} = \frac{C}{C_{sat}(T)}$  avec  $C$  la concentration en vapeur d'eau et  $C_{sat}(T)$  la concentration de vapeur saturante de l'eau. Ainsi, dans cette étude, l'activité de l'eau  $a_{eau}$  est considérée égale à l'humidité relative  $RH = \frac{C}{C_{sat}(T)}$  avec :

$$C_{sat}(T) = \frac{p_{sat}(T)M}{RT} \quad (1.6)$$

avec  $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$  la masse molaire de l'eau,  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  la constante universelle des gaz parfaits et  $p_{sat}(T)$  la pression de vapeur saturante de l'eau définie par la formule de Rankine (dérivée de la formule de Clapeyron en considérant la chaleur latente de vaporisation  $L_{vap}$  indépendante de la température) :

$$p_{sat}(T) = p_{ref} e^{13.7 - \frac{5120}{T}} \quad (1.7)$$

avec  $p_{ref} = 1 \text{ atm}$  la pression de référence.

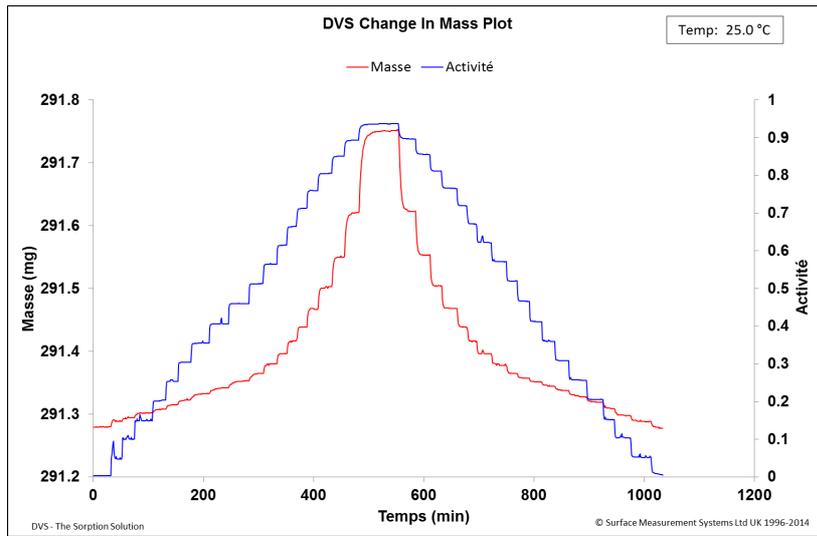


FIGURE 1.12 – Données types de DVS : évolution de la masse et de l'activité en fonction du temps, mesure à  $25^\circ\text{C}$  pour une activité variant de 0 à 0,95 puis de 0,95 à 0 par paliers de 0,05, sur un film de PDMA déposé sur un wafer de silicium. Une stabilité au  $\mu\text{g}$  pendant au moins 10 minutes est attendue avant de passer au palier suivant.

Les mesures des isothermes d'adsorption et de désorption sont réalisées en faisant varier l'activité de 0 à 95% par paliers de 5% puis de 95% à 0% par paliers de 5 ou 10%. La Figure 1.12 montre un exemple de données brutes obtenues par DVS sur un film de PDMA greffé sur un wafer de silicium. A chaque palier d'activité en eau, un équilibre de la masse  $m = m_{wafer} + m_{film}$  est atteint avec  $m_{wafer}$  la masse du

wafer nu et  $m_{film}$  la masse du film d'hydrogel. Connaissant la masse du wafer nu, la fraction massique en eau  $w_{eau}$  est déduite par l'équation suivante :

$$w_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{film}} = \frac{m - m_{a=0}}{m - m_{wafer}} \quad (1.8)$$

avec  $m_{a=0}$  la masse de l'échantillon à l'état sec. Elle est ensuite convertie en fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  grâce à l'équation (1.2). La Figure 1.13 représente les isothermes d'adsorption obtenus pour les films de PDMA, poly(PEGMA) et PNIPAM. Les points correspondant à une activité de 1 sont calculés à partir de la mesure de gonflement dans l'eau grâce à la relation entre le gonflement total  $S$  (défini par l'équation (1.4)) et la fraction volumique en eau :  $\phi_{eau} = \frac{S}{S-1}$ . Ils sont différents pour les trois films de polymères étudiés ici car leur taux de réticulation et leur nature chimique diffèrent.

Les isothermes d'adsorption des trois films de polymères sont bien distinctes ce qui traduit leur différence d'hygroscopicité.

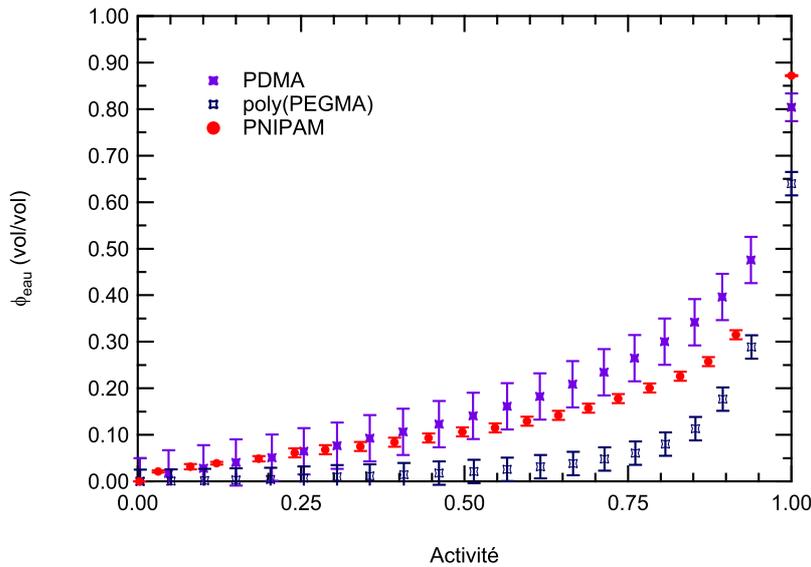


FIGURE 1.13 – Isothermes d'adsorption à l'équilibre des films de PNIPAM, PDMA et poly(PEGMA)

#### 1.4.2 Gonflement unidirectionnel d'hydrogels à l'équilibre diffusionnel

Dans ce paragraphe, nous nous reportons à la littérature pour décrire les mesures de gonflement unidirectionnel d'hydrogels à l'équilibre diffusionnel.

Rappelons qu'un film d'hydrogel gonfle dans la direction perpendiculaire à la surface. Le gonflement est unidirectionnel étant donné que le film a une surface infinie (en comparaison avec son épaisseur).

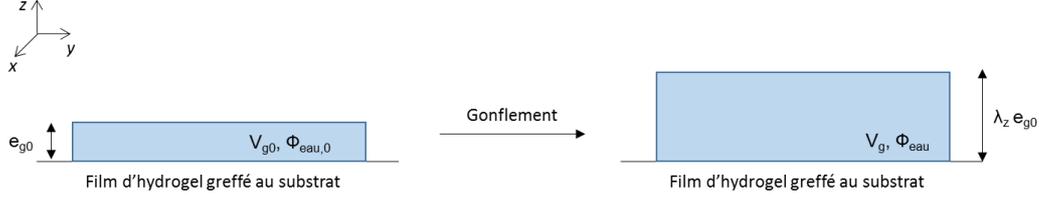


FIGURE 1.14 – Gonflement à une dimension d'un film d'hydrogel greffé à un substrat rigide.

Tout comme le gonflement en volume d'un gel [24], le gonflement à une dimension de films d'hydrogel résulte d'un équilibre entre la force thermodynamique de mélange du polymère avec l'eau, qui favorise le gonflement, et la force de rappel élastique du réseau qui s'y oppose.

Considérons un film de gel greffé à une surface (Oxy) pris dans son état de référence de volume  $V_{g0}$  et d'épaisseur  $e_{g0}$ . Soumis à un gonflement, il s'étire dans la direction  $z$  d'un facteur  $\lambda_z$ , son épaisseur devient donc  $e_g = \lambda_z e_{g0}$  et sa fraction volumique en eau passe de  $\phi_{eau,0}$  dans son état de référence à  $\phi_{eau}$  à l'état gonflé (Figure 1.14). On a donc la relation suivante :

$$\lambda_z = \frac{e_g}{e_{g0}} = \frac{1 - \phi_{eau,0}}{1 - \phi_{eau}} \quad (1.9)$$

La variation d'énergie libre par unité de volume du système  $\Delta f_{gel}$ , c'est-à-dire l'énergie de déformation du film de gel par unité de volume, qui compare l'énergie avant et après gonflement s'écrit :

$$\Delta f_{gel} = \Delta f_{ela} + \Delta f_{mix} \quad (1.10)$$

avec  $\Delta f_{ela}$  l'énergie élastique nécessaire pour déformer le réseau et  $\Delta f_{mix}$  l'énergie nécessaire au mélange du polymère et de l'eau. Pour une déformation unidirectionnelle, l'énergie élastique s'écrit, en négligeant les termes du second ordre :

$$\Delta f_{ela} = \frac{1}{2} G_0 (\lambda_z^2 - 1) \quad (1.11)$$

avec  $G_0$  le module de cisaillement du film de gel dans son état de référence. Lors du gonflement, la fraction volumique en eau dans le gel varie de  $\phi_{eau,0}$  à  $\phi_{eau}$ . Cela revient à considérer le mélange d'une solution de polymères de concentration en eau  $\phi_{eau,0}$  et de volume  $V_{g0}$ , avec de l'eau pure de volume  $(\lambda_z - 1)V_{g0}$ . Ce mélange aboutit à une nouvelle solution de polymères de concentration en eau  $\phi_{eau}$  et de volume  $V_g = \lambda_z V_{g0}$ . Le changement d'énergie libre associé s'écrit :

$$V_{g0} \Delta f_{mix} = \lambda_z V_{g0} f_{sol}(\phi_{eau}) - V_{g0} f_{sol}(\phi_{eau,0}) - (\lambda_z - 1) V_{g0} f_{sol}(1) \quad (1.12)$$

où  $f_{sol}(\phi_{eau})$  est l'énergie libre par unité de volume d'une solution de polymères de fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$ . D'après Flory, cette énergie peut s'écrire :

$$f_{sol}(\phi_{eau}) = \frac{kT}{v_0} (\phi_{eau} \ln(\phi_{eau}) + \chi(1 - \phi_{eau})(\phi_{eau})) \quad (1.13)$$

avec  $\chi$  le paramètre d'interaction de Flory qui décrit les interactions entre le polymère et l'eau et  $v_0$  le volume moléculaire de l'eau. La valeur critique  $\chi = 0,5$  correspond à un solvant  $\theta$ . Quand le paramètre de Flory est plus petit que 0,5, les interactions entre le polymère et l'eau sont favorables et le polymère est dit en bon solvant. A l'inverse, quand il est plus grand que 0,5, le polymère est dit en mauvais solvant.

La variation d'énergie libre totale du système gel+eau peut s'écrire :

$$\Delta F_{gel}(\phi_{eau}) = F(\phi_{eau}) - F(\phi_{eau,0}) - F(eau\ pure) \quad (1.14)$$

D'après les équations (1.10) à (1.13), elle s'écrit aussi :

$$\Delta F_{gel} = \Delta f_{ela} V_{g0} + \Delta f_{mix} V_{g0} \quad (1.15)$$

$$\Delta F_{gel} = \frac{1}{2} G_0 \left[ \left( \frac{1 - \phi_{eau,0}}{1 - \phi_{eau}} \right)^2 - 1 \right] V_{g0} + \left( \frac{1 - \phi_{eau,0}}{1 - \phi_{eau}} \right) V_{g0} f_{sol}(\phi_{eau}) - V_{g0} f_{sol}(\phi_{eau,0}) \quad (1.16)$$

Par définition, à température constante, en l'absence de contraintes extérieures et à nombre de molécules de polymère constant  $n_p$ , le potentiel chimique de l'eau dans le film de gel s'écrit :

$$\mu = \left. \frac{\partial F(\phi_{eau})}{\partial n_{eau}} \right)_{n_p} \quad (1.17)$$

avec  $n_{eau} = \frac{\phi_{eau} V_g}{v_0} = \frac{V_{g0}}{v_0} (1 - \phi_{eau,0}) \frac{\phi_{eau}}{1 - \phi_{eau}}$  le nombre de molécules d'eau dans le film de gel.

En utilisant l'équation (1.14), on obtient :

$$\mu = \left. \frac{\partial \Delta F_{gel}(\phi_{eau})}{\partial n_{eau}} \right)_{n_p} + \left. \frac{\partial F(\phi_{eau,0})}{\partial n_{eau}} \right)_{n_p} + \left. \frac{\partial F(eau\ pure)}{\partial n_{eau}} \right)_{n_p} \quad (1.18)$$

D'une part,  $F(eau\ pure) = (n_{eau} - n_{eau,0}) \mu^\circ$  avec  $n_{eau,0}$  le nombre de moles d'eau dans le gel à l'état de référence et  $\mu^\circ$  le potentiel chimique de l'eau pure. D'autre part, le deuxième terme  $\left. \frac{\partial F(\phi_{eau,0})}{\partial n_{eau}} \right)_{n_p}$  est nul car  $F(\phi_{eau,0})$  est une constante. Nous pouvons ainsi relier l'activité de l'eau  $a_{eau}$  dans le film de gel (qui est directement liée à son potentiel chimique) avec la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  par :

$$\mu = \mu^\circ + kT \ln(a_{eau}) = \frac{v_0}{V_{g0}} \frac{(1 - \phi_{eau})^2}{1 - \phi_{eau,0}} \left. \frac{\partial \Delta F_{gel}(\phi_{eau})}{\partial \phi_{eau}} \right)_{n_p} + \mu^\circ \quad (1.19)$$

A l'équilibre, il y a égalité des activités de l'eau dans le film et dans la phase vapeur. Ainsi, en dérivant l'équation (1.16) par rapport à la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$ , l'isotherme d'adsorption (qui exprime l'activité en eau dans la phase

vapeur en fonction de la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  dans le film) s'écrit, après calculs :

$$a_{eau} = \phi_{eau} e^{(1-\phi_{eau})+\chi(1-\phi_{eau})^2} e^{\frac{v_0 G_0}{kT} \left( \frac{1-\phi_{eau,0}}{1-\phi_{eau}} \right)} \quad (1.20)$$

Connaissant la fraction volumique en eau maximale  $\phi_{max}$ , la condition aux limites  $a_{eau}(\phi_{max}) = 1$  permet d'exprimer cette isotherme en fonction de  $\chi$  et  $\phi_{max}$  uniquement :

$$a_{eau} = \phi_{eau} e^{(1-\phi_{eau})+\chi(1-\phi_{eau})^2} \left( \frac{1}{\phi_{max} e^{(1-\phi_{max})+\chi(1-\phi_{max})^2}} \right)^{\left( \frac{1-\phi_{max}}{1-\phi_{eau}} \right)} \quad (1.21)$$

avec la relation entre  $G_0$  et  $\phi_{max}$  qui s'écrit :

$$e^{\frac{v_0 G_0 (1-\phi_{eau,0})}{kT}} = \left( \frac{1}{\phi_{max} e^{(1-\phi_{max})+\chi(1-\phi_{max})^2}} \right)^{1-\phi_{max}} \quad (1.22)$$

Dans l'expression de l'activité de l'eau  $a_{eau}$  (équation (1.21)), nous pouvons distinguer le terme de mélange qui comprend les deux premiers facteurs et qui dépend uniquement de  $\chi$ , et le terme d'élasticité du réseau avec le dernier facteur qui dépend à la fois de  $\chi$  et de  $\phi_{max}$ .

Il est nécessaire de bien remarquer que nous avons ici fait l'hypothèse que le paramètre de Flory  $\chi$  est indépendant de la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$ . C'est une hypothèse forte car il est possible que l'affinité du polymère pour l'eau varie avec son hydratation.

L'isotherme d'adsorption expérimentale du film d'hydrogel peut être ajustée par le modèle de gonflement à une dimension de Flory en utilisant l'équation (1.21). La Figure 1.15 présente cet ajustement pour un film de PDMA. L'ajustement est obtenu en fixant  $\phi_{max}$  à sa valeur expérimentale, avec le paramètre de Flory comme seul paramètre d'ajustement :  $\chi_{PDMA} = 0,57 \pm 0,01$ . Cet ajustement est en bon accord avec l'isotherme d'adsorption tandis qu'un écart est constaté lors de la désorption. En accord avec ce qui a été observé par Mezquia *et al* [6], nous observons une hystérèse à la désorption pour des fractions volumiques inférieures à une fraction limite  $\phi_d = 13\%$  (encart Figure 1.15) que l'on peut attribuer à la transition vitreuse. Nous constatons en effet que  $\phi_d$  est proche de la fraction  $\phi_g = 15\%$  calculée par la loi de Flory-Fox (cf partie 1.1.1 et Figure 1.2). Le régime vitreux lors de la désorption est caractérisé par un excès de solvant car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint durant les temps de mesure.

Dans la suite, nous nous intéressons uniquement au gonflement des films donc aux isothermes d'adsorption. Nous pouvons remarquer que, dans l'expression de l'isotherme d'adsorption (éq (1.21)), le terme élastique qui est le seul à dépendre de la fraction volumique maximale en eau  $\phi_{max}$  est négligeable sauf quand la fraction en eau  $\phi_{eau}$  tend vers 1. C'est pourquoi les isothermes d'adsorption sont supposées

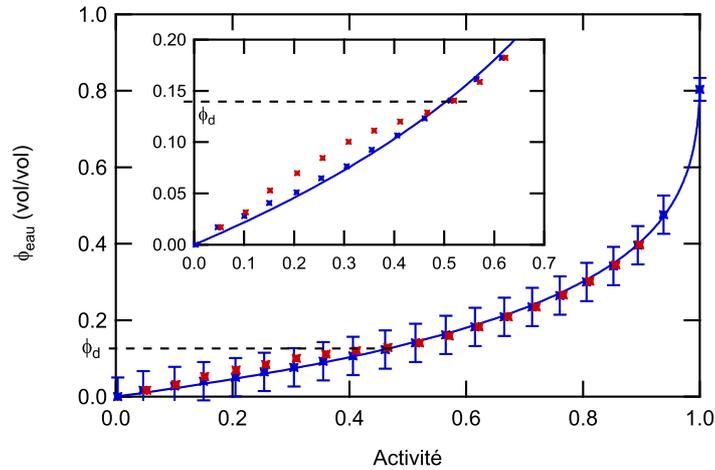


FIGURE 1.15 – Isothermes d’adsorption (croix bleues) et de désorption (croix rouges) d’un film de PDMA à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . La courbe bleue représente l’ajustement des données d’adsorption par le modèle de Flory décrivant le gonflement d’un film de gel à 1D (éq (1.21)) :  $\chi = 0,57 \pm 0,01$ . Encart : agrandissement du début des isothermes. Les lignes pointillées correspondent à la fraction volumique  $\phi_d$  à partir de laquelle les isothermes d’adsorption et de désorption sont superposés.

inchangées par le taux de réticulation pour des activités comprises entre 0 et 0,95 ( $\phi_{eau} \in [0; 0,5]$ ).

Pour les isothermes d’adsorption des films de PNIPAM et de poly(PEGMA), l’ajustement par le modèle développé ci-dessus ne convient pas. Ceci signifie que l’hypothèse d’un paramètre de Flory  $\chi$  constant n’est pas valable dans ce cas, comme cela a déjà été observé dans la littérature [6, 12, 25, 26]. Pour ajuster par un modèle ces deux isothermes, il faudrait prendre en compte cette dépendance du paramètre de Flory  $\chi$  avec la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  mais nous ne nous y attarderons pas ici puisque nous utiliserons l’isotherme d’adsorption expérimentale dans la suite.

### 1.4.3 Instabilités de gonflement

Les films d’hydrogel peuvent présenter à la surface des instabilités, appelées aussi *sulci*, dues au gonflement (Figure 1.16). En effet, étant greffés à la surface du substrat et ayant une épaisseur très faible  $e$  devant la dimension latérale  $L$  ( $e/L \ll 10^{-3}$ ), les films d’hydrogel ne peuvent gonfler que dans la direction perpendiculaire au plan du substrat. Or la réticulation et le greffage sur la surface sont réalisés à l’état sec donc le film gonflé est soumis à des contraintes de compression dans la direction parallèle au substrat (Figure 1.17). Lorsque ces contraintes de compression deviennent plus grandes que le seuil de flambage de la couche élastique, elles donnent lieu à des instabilités de flambage qui permettent de relaxer ces contraintes. Observées pour la première fois sur des gels par Tanaka *et al* [27],

la formation de ces instabilités a depuis été décrite de manière exhaustive dans la littérature [28, 29, 30, 31]. Cependant, il n'y a pas d'avis unanime sur le gonflement critique à partir duquel ces instabilités apparaissent. Il a en effet été remarqué que des films de gel plus réticulés pouvaient ne pas plisser : la tension de surface l'emporte alors sur les faibles contraintes de compression obtenues lorsque le gonflement est faible [32].

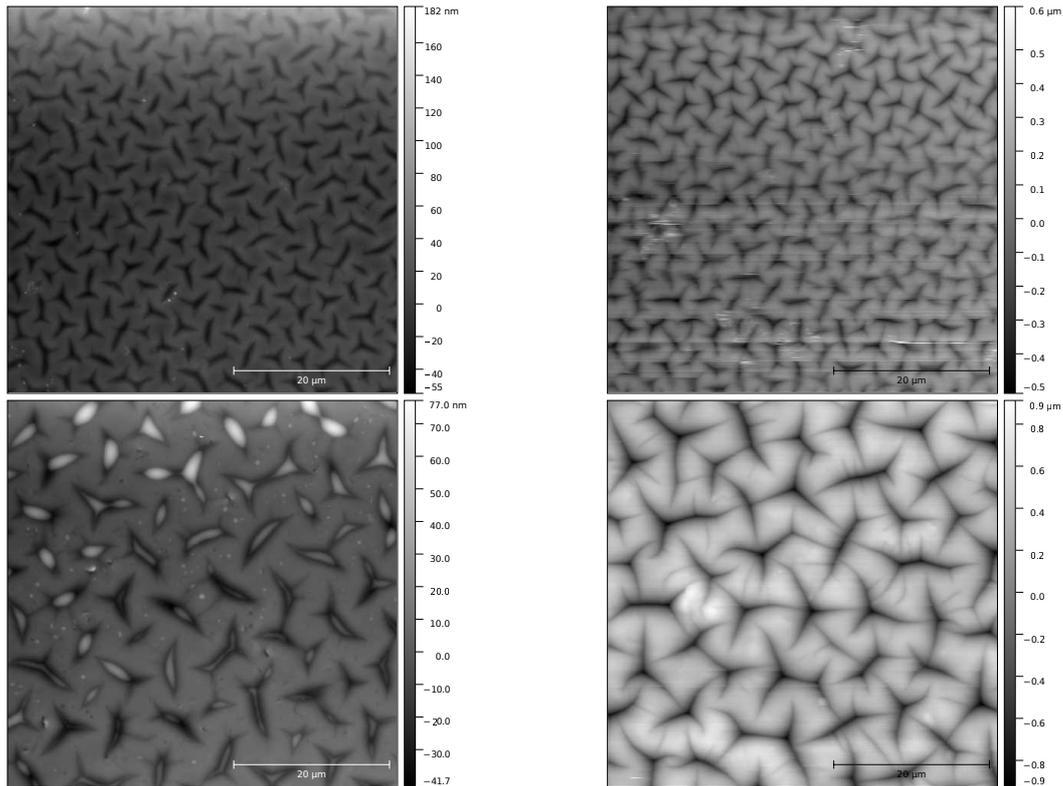


FIGURE 1.16 – Topographie de la surface de films de PDMA : colonne de gauche : images à l'air ; colonne de droite : images dans l'eau. 1ère ligne : film d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 1,2 \mu\text{m}$  et de gonflement  $S = 4$  : 2ème ligne : film d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 2,6 \mu\text{m}$  et de gonflement  $S = 3,9$



FIGURE 1.17 – Schéma de la formation d'instabilités de gonflement : sous contraintes de compression, des instabilités de longueur d'onde  $\lambda$  et de hauteur  $h$  se forment.

Dans ce travail, nous ne nous focalisons pas sur ces instabilités mais nous les

caractérisons par des mesures AFM à l'air et dans l'eau. Nous avons remarqué que les films d'hydrogel de gonflement inférieur ou égal à 2 ne présentaient pas d'instabilités. Pour les films de gonflement supérieur à 2, la longueur d'onde  $\lambda$  des instabilités présentes à leur surface est proportionnelle à l'épaisseur du film, ce qui est une caractéristique attendue et observée dans la littérature.

La Figure 1.16 montre un exemple d'instabilités observées par AFM à la surface de deux films de PDMA dans l'air et dans l'eau. A même taux de gonflement, un film deux fois plus épais présente, dans l'eau, des instabilités de même morphologie mais de longueur d'onde deux fois plus grande. Par transformée de Fourier 2D des images, nous montrons en effet que le film d'épaisseur gonflée  $4,8 \mu\text{m}$  a des instabilités de taille caractéristique  $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$  tandis que le film d'épaisseur gonflée  $10,1 \mu\text{m}$  a des instabilités de taille caractéristique  $\lambda = 7,1 \mu\text{m}$ . Nous constatons de manière surprenante qu'une fois développées, une trace de ces instabilités reste présente quand le film est séché à l'air aussi bien pour les polymères vitreux (exemple du PDMA sur la Figure 1.16 à gauche) que les polymères caoutchoutiques (exemple du poly(PEGMA) sur la Figure 1.18). La quantité non nulle de vapeur d'eau contenue dans l'air peut expliquer un gonflement résiduel et donc des instabilités résiduelles. Cependant, la hauteur  $h$  des instabilités semble plus importante pour les films de PDMA que pour les films de poly(PEGMA). La transition vitreuse lors du séchage du PDMA peut expliquer la présence de ces instabilités résiduelles puisqu'elle fige le système en diminuant sa mobilité. Ce phénomène a déjà été observé par Brochard-Wyart *et al* [33] sur des films réticulés de polyvinylpyrrolidone (PVP).

La rugosité correspondant à ces instabilités est suffisamment faible pour être négligée dans les expériences de contact.

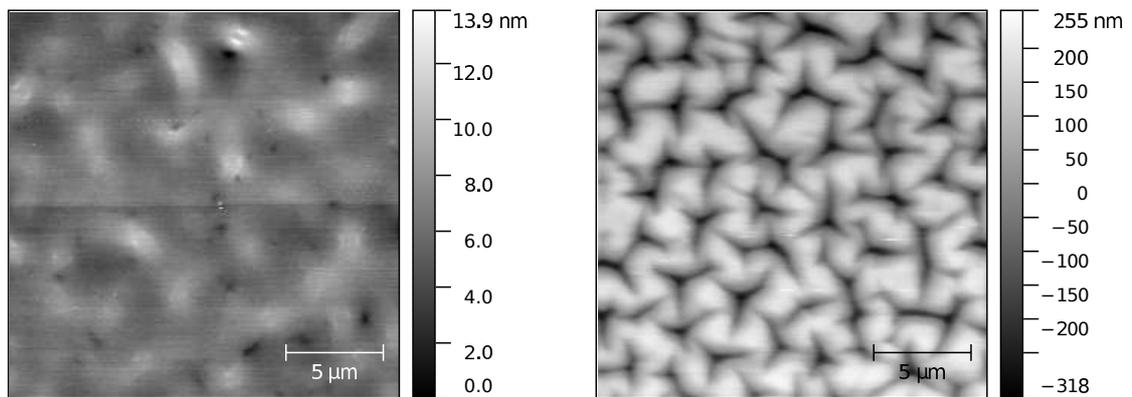


FIGURE 1.18 – Topographie de la surface de films de poly(PEGMA) : à gauche : image à l'air ; à droite : image dans l'eau. Film d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 910 \text{ nm}$  et de gonflement  $S = 3$ .

#### 1.4.4 Mesure d'angle de contact

Afin de caractériser les propriétés de mouillage de la surface des films d'hydrogel, des mesures d'angle de contact ont été réalisées. Le mouillage est étudié sous atmosphère d'humidité contrôlée. Toutes les mesures ont été effectuées dans les conditions d'équilibre proches de l'immersion dans l'eau, soit une atmosphère d'activité  $a = 0,97$  (obtenue par équilibre avec une solution saturée en sel de sulfate de potassium  $K_2SO_4$ ). Une goutte de quelques  $\mu L$  est déposée à la surface des films et l'angle de contact est mesuré en imageant avec une caméra en vue de côté.

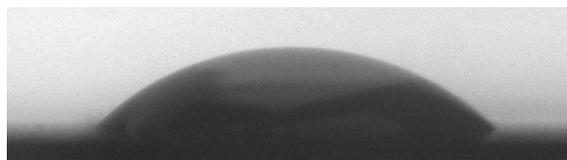


FIGURE 1.19 – Vue de côté d'une goutte d'eau à la surface d'un film de PDMA d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 270$  nm et de gonflement  $S = 4$ . L'angle de contact est d'environ  $45^\circ$ .

Malgré l'hydrophilie des polymères étudiés et le fait qu'ils contiennent plus de 50% en eau (pour une activité de 0.97 d'après leurs isothermes d'adsorption montrées à la Figure 1.13), les angles de contact mesurés à l'équilibre sont tous non nuls. Les angles sont compris entre  $10^\circ$  et  $50^\circ$ , un exemple étant donné avec un film d'hydrogel de PDMA à la Figure 1.19. A priori, nous ne pouvons pas distinguer l'aspect relatif à la rugosité induite par les instabilités de gonflement de l'aspect relatif à l'hydrophilie de la surface. Cependant, les angles non nuls sont observés quelle que soit la planéité des surfaces de gels, que le film présente ou non des instabilités de gonflement. Il est ainsi déduit qu'indépendamment de la texture, l'eau est en mouillage partiel sur le film de gel gonflé. Cela est surprenant pour des films saturés à 80% d'eau. Ce phénomène de mouillage partiel de l'eau sur un film de polymère saturé d'eau a été reporté dans la littérature [34, 35]. Les auteurs l'expliquent par l'exhibition préférentielle des parties hydrophobes des chaînes de polymères à la surface des films. Ces valeurs élevées d'angle de contact conduisent à la condensation de l'eau à la surface du gel gonflé sous forme de gouttes suffisamment bombées pour qu'elles diffusent la lumière.

\*  
\* \*

En résumé, des films de trois natures chimiques différentes (poly(PEGMA), PDMA et PNIPAM) ont été préparés. Des films de différentes épaisseurs et de différents taux de gonflement ont été synthétisés de manière contrôlée. Ils sont de plus greffés de manière covalente au substrat ce qui est essentiel pour leur tenue au

gonflement dans l'eau et/ou en situation de frottement. Ce greffage entraîne un gonflement unidirectionnel des films. Il peut causer, pour des gonflements importants, la formation d'instabilités qui ont été caractérisées par AFM. Leur gonflement à l'équilibre en présence de vapeur d'eau a également été mesuré par DVS afin de caractériser leur hygroscopie.



# Gonflement d'un film d'hydrogel en atmosphère humide convectée

---

Etant donné leur hygroscopicité, c'est-à-dire leur affinité pour l'eau, les films d'hydrogel gonflent lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère humide. Des gradients de concentration en eau peuvent se développer dans le film de gel et/ou dans la vapeur avoisinante, causant ainsi des phénomènes de transport. Si de plus, le film d'hydrogel est refroidi, les phénomènes de transport dans la vapeur sont amplifiés.

Dans ce chapitre, après avoir dressé un état de l'art sur le gonflement des films d'hydrogel en vapeur humide, nous nous intéresserons au gonflement d'un film d'hydrogel refroidi et soumis à un flux de gaz humide. Nous chercherons à relier la cinétique de gonflement des films d'hydrogel à leur hygroscopicité, qui est fixée par la nature chimique du réseau de polymère. Nous nous demanderons également si la transition vitreuse influe sur la cinétique de gonflement.

## 2.1 Cinétique de gonflement des films d'hydrogel : état de l'art

### 2.1.1 Cinétique de gonflement 1D des films d'hydrogel

La cinétique de gonflement de films minces de polymères soumis à une atmosphère contrôlée en vapeur de solvant a été étudiée en détail dans la littérature sur des systèmes polymères amorphes/eau (Fujita *et al* [7] avec du polyvinylacétate et du polyméthylacrylate, Mezquia *et al* [6] avec du polyacrylamide), polyisobutylène/toluène (Doumenc *et al* [36],[37]), acétate de cellulose/acétone (Sanopoulou *et al* [38]). Dans ces études, le flux limitant le gonflement des films est le flux de diffusion dans l'épaisseur du film de polymère. Le gonflement est alors discuté en termes de coefficient de diffusion mutuelle du solvant dans le film  $D_m$ . Il est décrit de manière différente dans le régime concentré en polymère et dans les régimes dilué et semi-dilué.

Il a été observé que la diffusion de vapeur de solvant dans des polymères à l'état vitreux est bien distincte de celle dans des polymères à l'état caoutchoutique [39]. Les deux cas sont présentés dans ce paragraphe.

### 2.1.1.1 Films de polymères caoutchoutiques

En considérant la diffusion du solvant dans le film, l'évolution temporelle de sa fraction volumique  $\phi_s(z, t)$  dans l'épaisseur  $z$  du film peut être décrite par la loi de Fick si le coefficient de diffusion mutuelle  $D_m$  est constant :

$$\frac{\partial \phi_s(z, t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 \phi_s(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.1)$$

De plus, la diffusion dans le film est couplée avec les échanges thermiques dûs à la chaleur latente de condensation du solvant lors de l'absorption [37]. Ces échanges thermiques sont d'autant plus importants et non négligeables que l'activité du solvant est grande. Une petite variation de température entraîne alors une importante variation de la concentration en vapeur saturante et donc de la fraction en solvant  $\phi_s$ , par équilibre des activités du solvant de part et d'autre de la surface du film de polymère. Pour mesurer le coefficient de diffusion  $D_m$ , il faut se placer dans une situation où les effets thermiques sont négligeables. D'après ce qui précède, ce n'est pas le cas pour les grandes activités en solvant où les échanges thermiques dominent.

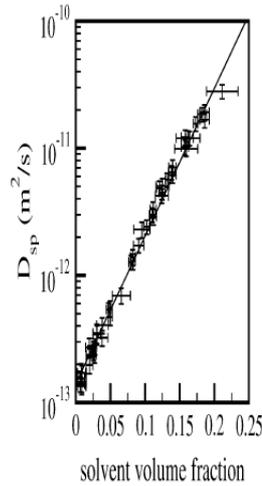


FIGURE 2.1 – Coefficient de diffusion mutuelle en fonction de la fraction volumique en solvant pour des films de PIB/toluène ( $T = 25^\circ C$ , épaisseur sèche des films : 13, 52, 63  $\mu m$  ( $M_w = 5 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ) et 99  $\mu m$  ( $M_w = 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ )). La ligne pleine correspond à un ajustement par une loi exponentielle. La figure est extraite de la référence [36].

Ainsi, la gravimétrie peut être utilisée dans le régime concentré ( $\phi_{eau} < 30\%$ ) pour déterminer le coefficient de diffusion  $D_m$ . L'enjeu est d'étudier la dépendance de  $D_m$  vis-à-vis de la concentration en solvant. Le principe utilisé est le suivant : des mesures gravimétriques sont réalisées avec de petits incréments de la concentration en vapeur de solvant de telle sorte que le coefficient de diffusion  $D_m$  peut être

considéré constant dans la plage de concentration considérée. La cinétique de gonflement est modélisée par le couplage de l'équation de Fick et de l'équation de transfert thermique. Une résolution numérique de ces équations couplées fournit l'évolution temporelle de la fraction en solvant  $\phi_s$  en fonction du coefficient de diffusion  $D_m$ . Par une procédure de minimisation de l'écart entre les variations théoriques et expérimentales de la fraction volumique en solvant  $\phi_s$ , le coefficient de diffusion  $D_m$  est obtenu pour chaque concentration en vapeur de solvant étudiée. Pour un système toluène-polysobutylène (PIB), une forte dépendance du coefficient de diffusion  $D_m$  avec la fraction en solvant  $\phi_s$  a été observée avec par exemple, une décroissance de  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  quand la fraction en toluène est diminuée de 30% à 1% (Figure 2.1 d'après [36]). Ceci peut se comprendre par une théorie liée au volume libre [7, 40]. La dépendance en concentration des coefficients de diffusion des systèmes polymères-solvant organique est en effet décrite correctement par un modèle qui prend en compte le changement de volume libre lorsque la concentration en solvant organique est modifiée. Plus la concentration en solvant est grande, plus le volume libre disponible pour le transport des molécules de solvant est grand. Le transport est donc facilité et le coefficient de diffusion mutuelle  $D_m$  augmente.

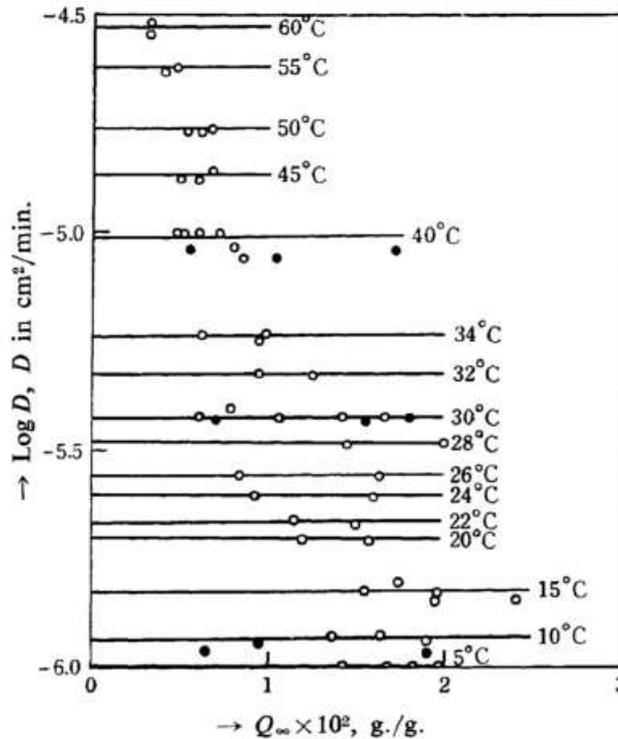


FIGURE 2.2 – Coefficient de diffusion mutuelle en fonction de la fraction massique en eau pour des films de PVA/eau ( $T = 25^\circ\text{C}$ , épaisseur sèche des films : de 100 à 410  $\mu\text{m}$  ( $M_n = 8,3 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ )). La figure est extraite de la référence [7].

En revanche, pour des systèmes polymères/eau, la dépendance du coefficient de diffusion mutuelle  $D_m$  est faible avec la concentration en vapeur d'eau [7] tant que le diffusant n'induit pas de transition. La Figure 2.2 l'illustre pour des films de polyvinylacetate (PVA) gonflés par de la vapeur d'eau. Typiquement, les coefficients de diffusion sont de l'ordre de  $10^{-12} - 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  en régime concentré pour des températures comprises entre 5 et 25°C [41, 7]. Pour des molécules de petite taille comme les molécules d'eau, Kishimoto *et al* [7] font l'hypothèse que la diffusion n'est plus gouvernée par le volume libre mais par la probabilité de vibrations localisées de quelques monomères qui suffiraient à permettre le passage de l'eau. Ces phénomènes très localisés sont alors, dans une première approche, indépendants de la concentration en vapeur d'eau.

En régimes dilué et semi-dilué, une technique nommée "sliding symmetric tube" (SST) a été développée par De Mezquia *et al* [42] pour déterminer le coefficient de diffusion. Elle repose sur la mesure de la diffusion de solvant entre deux solutions de polymères de concentrations très proches afin que la variation de coefficient de diffusion  $D_m$  soit négligeable entre les deux solutions. La diffusion étant l'unique moteur ici, une modélisation par l'équation de Fick suffit à déterminer le coefficient de diffusion  $D_m$ . Dans ce régime, de faibles dépendances en fonction de la fraction en solvant sont mesurées avec par exemple, un passage de  $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  quand la fraction en eau est diminuée de 97% à 75% pour un système eau-polyacrylamide à l'état caoutchoutique [6].

### 2.1.1.2 Films de polymères vitreux

Lorsque le polymère est vitreux, un phénomène supplémentaire rentre en compte : la relaxation des chaînes de polymères qui se fait alors pendant un temps caractéristique comparable à la durée des mesures.

Expérimentalement, les cinétiques de gonflement et de séchage sont plus lentes que les cinétiques fickiennes (de type sigmoïdale plutôt qu'en  $\sqrt{t}$ ). La Figure 2.3 illustre la cinétique de séchage de films de polyacrylamide à l'état vitreux. Le changement de pente autour de  $t^{1/2} \approx 50 \text{ s}^{1/2}$  délimite deux régimes : le premier est dominé par la diffusion tandis que le second est dominé par la relaxation viscoélastique. Il résulte de ces cinétiques plus lentes des gradients de concentration importants sur l'épaisseur des films. Ces phénomènes sont d'autant plus critiques dans les phases de séchage où une "peau vitreuse" se forme à la surface du film [43]. La présence de cette peau, de faible coefficient de diffusion, ralentit alors le séchage du coeur caoutchoutique. Cela amplifie le gradient de concentration le long de l'épaisseur du film.

Pour prendre en compte l'effet de la relaxation viscoélastique des chaînes de polymères sur la cinétique de gonflement, l'équation de diffusion (2.1) peut alors être couplée au modèle de Long et Richman [39]. Ce dernier prend en compte

la relaxation des chaînes de polymère en incluant son effet sur la solubilité du solvant à l'interface film/vapeur. La résolution de ce système permet de modéliser les cinétiques observées expérimentalement sur des systèmes vitreux [38],[44] et d'obtenir le coefficient de diffusion  $D_m$  correspondant.

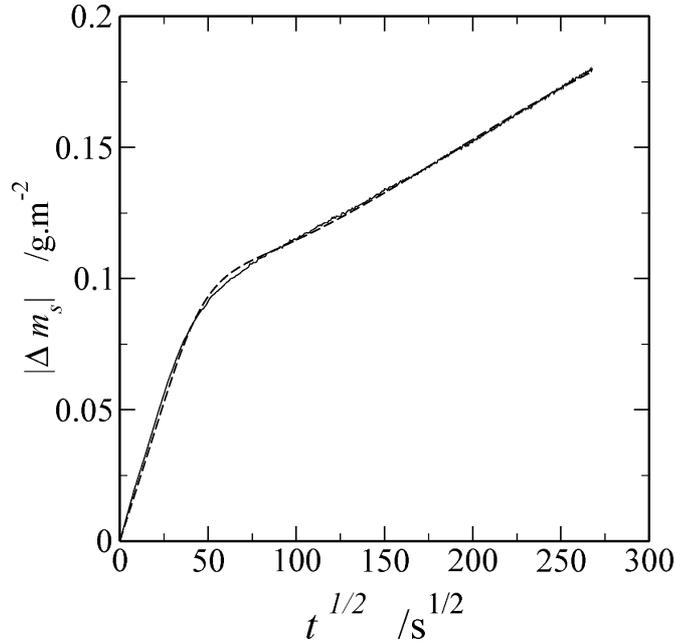


FIGURE 2.3 – Cinétique de séchage d'un film de polyacrylamide gonflé par de la vapeur d'eau à  $25^{\circ}C$ . Epaisseur sèche : 36 mm, fractions volumiques de polymère initiale et finale : 0,142 et 0,135 respectivement. Fraction volumique de polymère correspondant à la transition vitreuse : 0,26. Ligne continue : données expérimentales ; ligne pointillée : ajustement par simulation numérique. D'après [6].

En ajustant les cinétiques expérimentales de gonflement par le modèle décrit ci-dessus (Figure 2.3), De Mezquia *et al* [6] ont montré, sur un système polyacrylamide-eau, que le coefficient de diffusion  $D_m$  diminuait de trois ordres de grandeur quand la fraction en eau  $\phi_{eau}$  diminue de 0,2 à 0,1. Cette forte dépendance est caractéristique de la transition vitreuse. Sur le même principe qu'à faibles concentrations en solvant organique dans le régime caoutchoutique, le volume libre est fortement diminué et le transport des molécules, d'eau ici, est beaucoup plus difficile. Les diminutions observées du coefficient de diffusion mutuelle  $D_m$  sont ainsi encore plus importantes sur un système vitreux.

### 2.1.2 Questions ouvertes

Quand un film d'hydrogel est soumis à un flux de vapeur humide et refroidi à une température  $T_{sub}$  inférieure à la température du flux de gaz humide  $T_0$ , outre le flux de diffusion du solvant dans le film décrit dans la partie précédente, nous

pouvons envisager le développement d'un gradient de concentration dans la phase vapeur. La diffusion dans le film peut alors être couplée avec la diffusion dans la phase vapeur. Cela soulève les questions suivantes :

- quel flux gouverne le gonflement d'un film mince d'hydrogel refroidi et soumis à un flux de vapeur humide ?
- comment la cinétique de gonflement est-elle influencée par l'hygroscopie des films d'hydrogel ?
- le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique modifie-t-il la cinétique de gonflement ?
- quels rôles jouent les paramètres environnementaux (température, humidité, écoulement...) sur la cinétique de gonflement ?

Afin de répondre à ces questions, l'étude est menée sur les trois systèmes modèles décrits dans le chapitre 1, poly(PEGMA), PDMA, PNIPAM, dont l'hygroscopie varie et pour lesquels il y a une transition vitreuse au cours du gonflement pour certains (films de PNIPAM et de PDMA). Nous avons systématiquement étudié sur chacun de ces systèmes l'effet des paramètres environnementaux sur la cinétique de gonflement.

## 2.2 Dispositif expérimental

L'étude du gonflement des films d'hydrogel modèles a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental que nous avons développé durant cette thèse (Figure 2.4). Ce dispositif permet de réaliser la mesure de l'évolution temporelle du gonflement dans un écoulement bien contrôlé et dans des conditions d'humidité et de température maîtrisées.

### 2.2.1 Description de l'écoulement

Une cellule de Plexiglas, de longueur  $L$  et de largeur  $W$  grandes devant son épaisseur  $h$ , est mise en place afin d'éviter les effets de bords ( $L = 28$  cm,  $W = 4$  cm et  $h = 1$  cm). L'entrée de la cellule est dessinée avec une courbure douce pour permettre l'établissement d'un écoulement laminaire. Les expériences sont réalisées avec deux débits  $Q$  différents de  $0,1$  L min<sup>-1</sup> et  $1$  L min<sup>-1</sup>, contrôlés à l'aide d'un débitmètre. Ces débits correspondent respectivement à des vitesses caractéristiques au niveau de l'échantillon  $U_0 = \frac{Q}{Wh}$  de  $4,2 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup> et  $4,2 \cdot 10^{-2}$  m s<sup>-1</sup> et donc à des nombres de Reynolds  $Re = \frac{U_0 h}{\nu}$  de 2,8 et 28, avec  $\nu = 1,5 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> la viscosité cinématique du gaz.

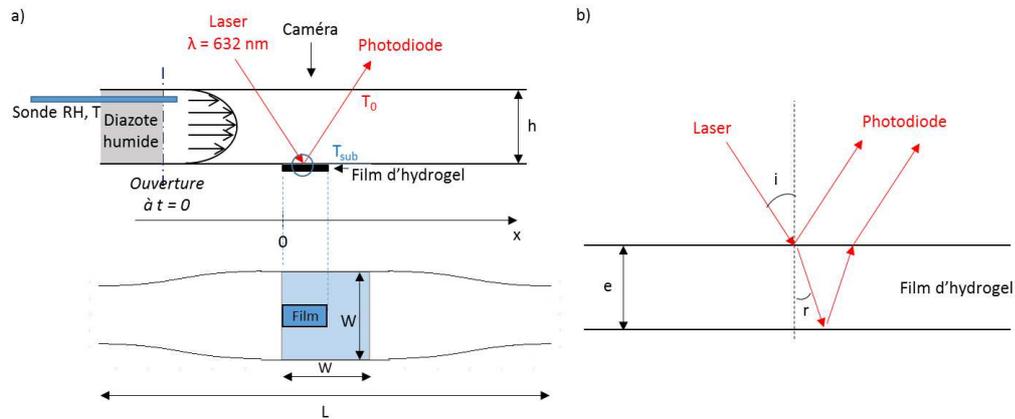


FIGURE 2.4 – Schéma du dispositif expérimental. a) En haut : vue de côté : aux temps  $t < 0$ , le film d'hydrogel est refroidi à la température  $T_{sub}$  à l'aide d'un module à effet Peltier (non représenté) et séché avec un flux de diazote sec. Au temps  $t = 0$ , un flux de diazote humide est envoyé dans la cellule en Plexiglas : le film d'hydrogel gonfle et sa variation d'épaisseur est mesurée localement en  $x = 1$  cm grâce à une mesure interférométrique (cf zone encadrée agrandie sur le schéma b)). La caméra permet d'observer l'apparition de la buée. En bas : vue de dessus : le film d'hydrogel est aligné avec le bord du module à effet Peltier (carré bleu clair) de dimension  $W \times W$ . La cellule d'écoulement, de longueur  $L$ , présente un profil d'élargissement progressif en entrée et en sortie afin d'assurer un écoulement laminaire. b) Principe de la mesure de la variation d'épaisseur par un dispositif interférométrique utilisant un laser et une photodiode.

### 2.2.2 Conditions de température et d'humidité

Une vanne placée en amont de la cellule permet d'envoyer au choix du diazote sec ou du diazote humide, obtenu en faisant barboter le gaz dans de l'eau distillée ou dans des solutions salines saturées, afin d'en ajuster l'humidité relative. L'humidité  $RH$  varie entre 20% et 90%.

Une sonde de température et d'humidité est placée en haut de la cellule et fournit la température du flux entrant  $T_0$  et son humidité  $RH$ . Le temps de réponse de la sonde d'humidité  $\tau_{sondeRH}$  étant grand ( $> 15$  min) par rapport à la durée de certaines expériences, l'hygrométrie du diazote humide est mesurée *a posteriori* en retirant l'échantillon de la cellule et en laissant l'hygromètre s'équilibrer dans les mêmes conditions d'écoulement, d'humidité et de température que dans l'expérience. De plus, pour les expériences avec le plus grand nombre de Reynolds ( $Re = 28$ ), une attention particulière est apportée au maintien d'un écoulement laminaire en retirant la sonde de température et d'humidité. Les mesures de température et d'hygrométrie sont alors réalisées *a posteriori* également. Cela induit une incertitude sur la température  $T_0$  de l'ordre de  $1^\circ C$ . Typiquement, la température du flux entrant  $T_0$  varie entre  $22^\circ C$  et  $28^\circ C$  en fonction de la température du

laboratoire.

La concentration en vapeur d'eau  $C_0$  du flux de diazote humide est alors défini comme  $C_0 = RH \times C_{sat}(T_0)$ .

Afin de refroidir l'échantillon à une température  $T_{sub}$  inférieure à la température du flux entrant  $T_0$ , l'échantillon est placé à la surface d'un module à effet Peltier de dimension  $W \times W = 4 \times 4 \text{ cm}^2$ , situé au milieu de la face inférieure de la cellule (voir Figure 2.4 a) bas). La température à la surface du Peltier est contrôlée par un asservissement de type PID (Proportionnelle - Intégrale - Dérivée) par une interface Labview, avec des variations de  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . La température au niveau de l'échantillon  $T_{sub}$  est différente de la température à la surface du Peltier lors de l'utilisation de substrats en verre de 1 mm d'épaisseur. Elle est alors mesurée avec un thermocouple collé à la surface d'un substrat de même nature sans film greffé, placé sur le Petlier également. Les films d'hydrogel sont refroidis à des températures  $T_{sub}$  comprises entre  $4^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$ . Les variations de température à la surface du film d'hydrogel, qui peuvent être causées par la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau (de l'ordre de  $0,5^\circ\text{C}$  d'après Doumenc *et al* [37]), sont négligées dans cette étude.

Avant chaque expérience, le film d'hydrogel est refroidi à la température  $T_{sub}$  et séché avec du diazote sec. Au temps  $t = 0$ , un flux de diazote humide est envoyé dans la cellule, le film se met à gonfler et la mesure du gonflement est effectuée localement à  $x = 1 \text{ cm}$  du bord d'entrée de l'échantillon.

### 2.2.3 Mesure de la variation d'épaisseur

Pour permettre la mesure de gonflement, la paroi supérieure de la cellule d'écoulement est constituée, au-dessus du module à effet Peltier, d'une lame de verre. Cette dernière laisse passer le faisceau monochromatique d'un laser hélium-néon de longueur d'onde  $\lambda = 632 \text{ nm}$ , focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille de focale  $f = 5 \text{ cm}$ . La taille de la zone éclairée par le laser est de  $400 \mu\text{m}$  environ. Ce faisceau, d'angle d'incidence  $i = 50^\circ$  est réfléchi à la surface de l'échantillon et la lumière réfléchie est recueillie par une photodiode. Le signal lumineux d'intensité  $I$  recueilli résulte des interférences entre les rayons réfléchis aux interfaces air-film d'hydrogel et film d'hydrogel-substrat (voir Figure 2.4 b)). Ce signal dépend du déphasage  $\varphi$  entre les deux rayons réfléchis :

$$I = \frac{I_{min} + I_{max}}{2} (1 + \Gamma \cos(\varphi)) \quad (2.2)$$

avec  $I_{max}$  et  $I_{min}$  les intensités maximale et minimale, et  $\Gamma$  le facteur de contraste défini par :

$$\Gamma = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (2.3)$$

et  $\varphi$  le déphasage :

$$\varphi = \pi + \frac{4\pi}{\lambda} ne \cos(r) \quad (2.4)$$

où  $e$  est l'épaisseur du film hydraté et  $n$  son indice de réfraction. D'après les lois de Snell-Descartes, l'angle du rayon réfracté dans le film  $r$  s'écrit tel que :

$$\cos(r(n)) = \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(i)}{n}\right)^2} \quad (2.5)$$

avec  $n$  l'indice du film de polymère hydraté. Cet indice dépend du contenu en eau du film et nous supposons qu'il varie linéairement avec celui-ci. Nous supposons aussi l'additivité des volumes :  $e = e_w + e_{sec}$  sans effet de la dilution sur les volumes molaires partiels avec  $e_w$  l'épaisseur occupée par l'eau dans le film. Ainsi :

$$n = \frac{n_p e_{sec} + n_w (e - e_{sec})}{e} \quad (2.6)$$

où  $n_p$  et  $n_w$  sont respectivement les indices du film de polymère sec et de l'eau et  $e_{sec}$  l'épaisseur du film de polymère sec. Ainsi, à une variation de déphasage  $\delta\varphi$  au cours du gonflement du film correspond une variation d'épaisseur du film  $\delta e$  telle que :

$$\delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} \delta(ne \cos(r)) = \frac{4\pi n_w}{\lambda} (e_w \delta \cos(r) + \cos(r) \delta e_w) \quad (2.7)$$

Or, l'indice typique des films d'hydrogel à l'état sec vaut 1,5 et l'indice du gel hydraté  $n_w$  varie entre 1,5 et 1,33. D'après l'équation (2.5), la variation de l'angle du rayon réfracté  $r$  correspondante serait telle que  $\delta \cos(r) = 0,04$ . Ainsi,  $\frac{e_w \delta \cos(r)}{\cos(r) \delta e_w} = 0,05$  au maximum et nous pouvons donc considérer que  $\cos(r) = cst = \cos(r(n_{moy}))$  avec  $n_{moy} \approx 1,4$ . La variation d'épaisseur s'écrit donc :

$$\delta e \approx \frac{\lambda}{4\pi n_w \cos(r)} \delta\varphi \quad (2.8)$$

La variation d'épaisseur peut être convertie en fraction volumique en eau moyenne dans le film par la relation :

$$\phi_{eau} = \frac{\delta e}{e_{sec} + \delta e} \quad (2.9)$$

Lors d'une acquisition, le signal temporel de la photodiode oscille (Figure 2.5 en haut). Entre deux extrema consécutifs, le déphasage varie de  $\pi$  donc d'après l'équation (2.8), la variation d'épaisseur correspondante est de :

$$\delta e_{min-max} = \frac{\lambda}{4n_w \cos(r(n = 1.4))} = 141 \text{ nm} \quad (2.10)$$

La détermination des coordonnées temporelles des extrema permet alors de représenter l'évolution temporelle de la variation d'épaisseur  $\delta e$  du film (Figure 2.5 en bas).

Nous pouvons également remarquer que, dans un premier temps, la tension moyenne est stable puis elle chute : cela correspond au moment où la croissance des instabilités de gonflement diffuse la lumière (zone 1 de la Figure 2.6), la tache

de diffusion devenant plus large que la taille du capteur de la photodiode. Ensuite, la tension augmente pendant un court moment (entre les lignes pointillées bleue et rouge de la Figure 2.5) et cela est corrélé au moment où est observée à la caméra la condensation de l'eau dans les rides formées par les instabilités (zone 2 de la Figure 2.6) : la surface est alors moins diffusante. Ainsi, nous considérons que le dernier point correspondant à la phase de gonflement du film est celui avant cette augmentation de tension. La variation d'épaisseur correspondante sera notée  $\delta e_{buée}$ , correspondant à une fraction volumique en eau  $\phi_{eau,buée}$ . Après cet instant, l'eau condense sur la surface du film, d'abord dans les plis puis sous forme de gouttelettes. Cette dernière étape correspond à une diminution de la tension car les gouttelettes d'eau diffusent à nouveau la lumière (zone 3 de la Figure 2.6).

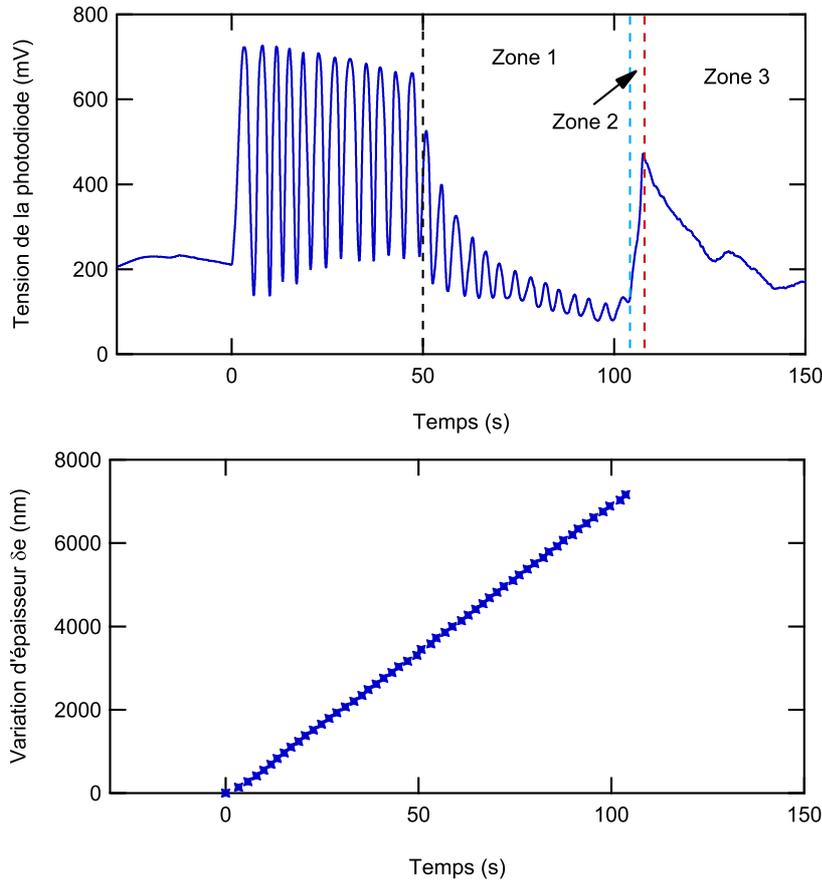


FIGURE 2.5 – Mesure par interférométrie de l'épaisseur du film. En haut : tension de la photodiode en fonction du temps ; en bas : variation de l'épaisseur du film correspondante pour un film de PDMA d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 3 \mu\text{m}$  et de gonflement  $S = 3,4$  à  $T_{sub} = 6,6^\circ\text{C}$  exposé à un flux de vapeur d'humidité  $RH = 88 \pm 3\%$  à  $T_0 = 24,3^\circ\text{C}$

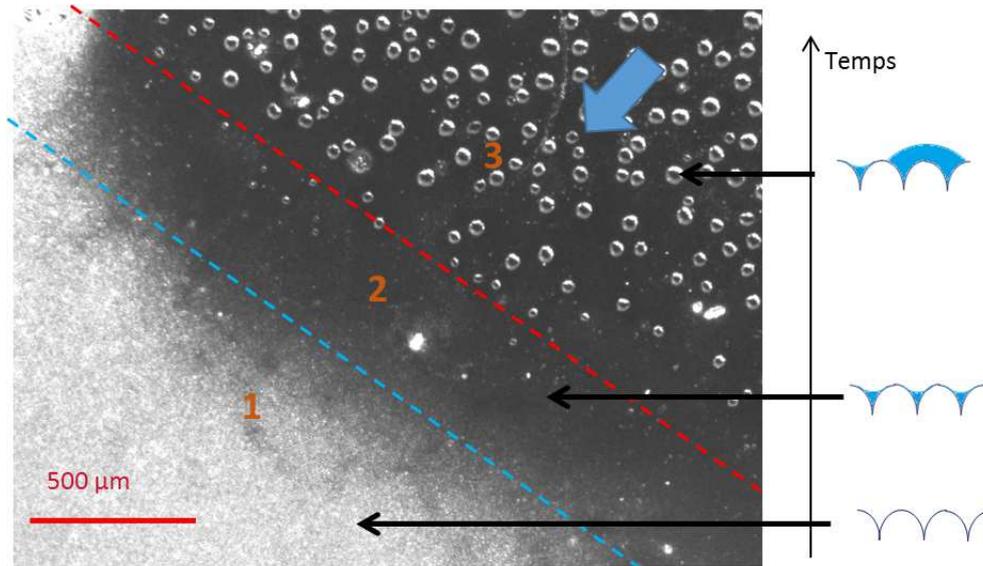


FIGURE 2.6 – Image type de l’apparition de la buée à la surface des films. La flèche bleue indique la direction du flux de diazote humide. La zone 1 correspond à un film partiellement gonflé pour lequel les instabilités diffusent la lumière. La zone 2 correspond au remplissage des plis des instabilités par la condensation de l’eau. La zone 3 correspond à l’apparition des gouttelettes d’eau à la surface du film.

## 2.3 Résultats

### 2.3.1 Apparition de la buée

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux conditions dans lesquelles la buée se forme à la surface des films d’hydrogel. Il est connu qu’une surface hydrophile permet de diminuer la barrière énergétique à franchir pour nucléer des gouttelettes d’eau [45]. Dans ce cas, la buée peut apparaître pour des concentrations en eau inférieures à la concentration de vapeur saturante  $C_{sat}(T)$ , c’est-à-dire pour des activités  $a_{eau} < 1$ . Cet effet est encore accentué pour des surfaces texturées : le terme d’énergie de surface est augmenté par la grande surface développée. La surface des films d’hydrogel étudiés étant à la fois hydrophile (angle de contact entre  $10^\circ$  et  $50^\circ$ , cf partie 1.4.4) et texturée par les instabilités de gonflement, nous nous demandons donc si la nucléation de gouttes est anticipée sur ces dernières.

La Figure 2.7 représente la variation temporelle de l’épaisseur d’un film de PDMA pour différents écarts de température  $\Delta T = T_0 - T_{sub}$ . Le dernier point expérimental correspond au moment de l’apparition de la buée si toutefois la différence de température est suffisamment grande pour que celle-ci soit observée (expériences représentées par des marqueurs pleins). Au contraire, lorsque la différence de température est trop faible, ici inférieure ou égale à  $10,4^\circ C$ , l’apparition de buée

n'est pas observée. En calculant l'activité maximale qu'il est possible d'atteindre à la surface du film d'hydrogel comme étant  $a_{max} = \frac{RH \times C_{sat}(T_0)}{C_{sat}(T_{sub})}$ , nous constatons que la buée n'apparaît que lorsque  $a_{max} \geq 1$ . Le caractère hydrophile et texturé de la surface ne permet pas ici d'anticiper la condensation de l'eau de façon significative.

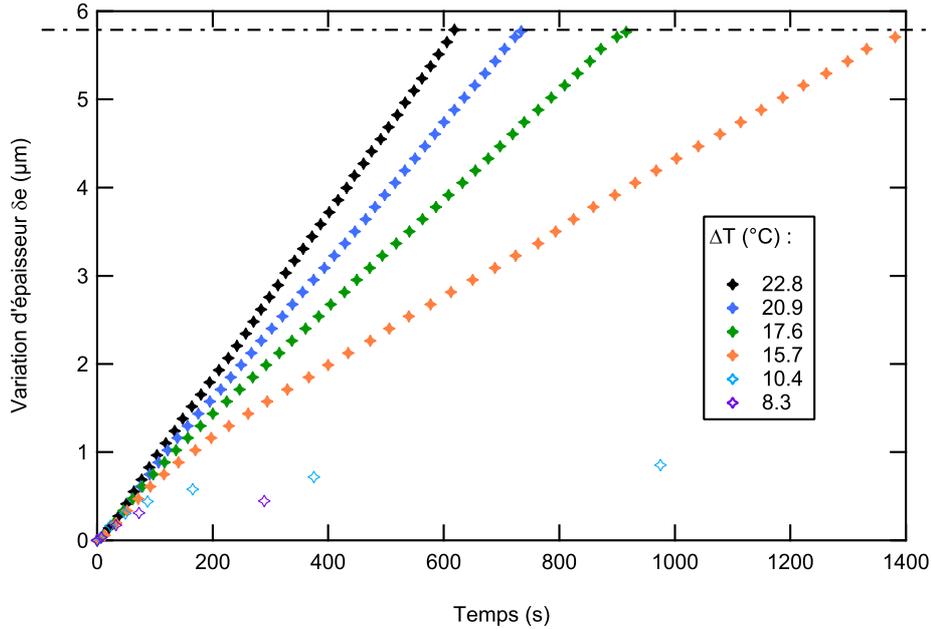


FIGURE 2.7 – Variation temporelle de l'épaisseur d'un film de PDMA d'épaisseur sèche :  $e_{sec} = 1,7 \mu\text{m}$ , gonflement  $S = 4,4$  pour différents écarts de températures  $\Delta T = T_0 - T_{sub}$  avec  $T_0 = 28^\circ\text{C}$  et soumis à un flux de diazote de débit  $0,1 \text{ L min}^{-1}$ , d'humidité  $RH = 60\%$ . Les marqueurs creux représentent des expériences pour lesquelles la buée n'est pas apparue. La ligne mixte indique la variation d'épaisseur au moment de l'apparition de la buée : celle-ci est identique pour toutes les différences de température  $\Delta T$  testées.

Intéressons-nous maintenant à la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,buée}$  pour laquelle la buée se forme lorsque les conditions de température le permettent.

Pour cela, l'étude est réalisée sur des films minces (d'épaisseur inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ) pour pouvoir mesurer précisément leur gonflement dans l'eau par ellipsométrie. La Figure 2.8 représente la variation d'épaisseur d'un film mince de PDMA pour une humidité donnée du flux de diazote et différentes températures du substrat. Quelle que soit la température du substrat, l'apparition de la buée, correspondant au dernier point expérimental, se fait pour la même variation d'épaisseur  $\delta e_{buée} = 820 \text{ nm}$ , qui correspond à une fraction volumique moyenne en eau  $\phi_{eau,buée} = 0,75$ . De manière indépendante, son gonflement en immersion dans l'eau a été mesuré par ellipsométrie à température ambiante :  $S = 4,35$  correspondant à une fraction

volumique en eau maximale :  $\phi_{max} = \frac{S-1}{S} = 0,77$ . Etant donné les incertitudes expérimentales, il est conclu que  $\phi_{eau,buée} = \phi_{max}$ . Ce résultat a été vérifié sur des films minces de PDMA de différentes épaisseurs et sur des films minces de PNIPAM et de poly(PEGMA).

Ainsi, dans l'hypothèse où la fraction en eau est homogène dans le film (cf paragraphe suivant), la buée apparaît quand le film d'hydrogel est saturé en eau, c'est-à-dire pour une activité  $a_{eau} = 1$ . La condition classique de nucléation est donc retrouvée et le rôle de l'hydrophilie et de la texturation de la surface est négligeable ici.

Par cette mesure, il apparaît que le gonflement maximum des films est indépendant de la température du substrat  $T_{sub}$  de 2 à 25 °C (Figures 2.8 et 2.9). Si l'on se réfère à l'équation (1.21) pour  $\phi_{eau} = \phi_{max}$ , cela signifie que le paramètre d'interaction de Flory  $\chi$  ne varie pas de manière significative au voisinage de  $\phi_{max}$  sur cette plage de température, et ce pour les trois polymères étudiés.

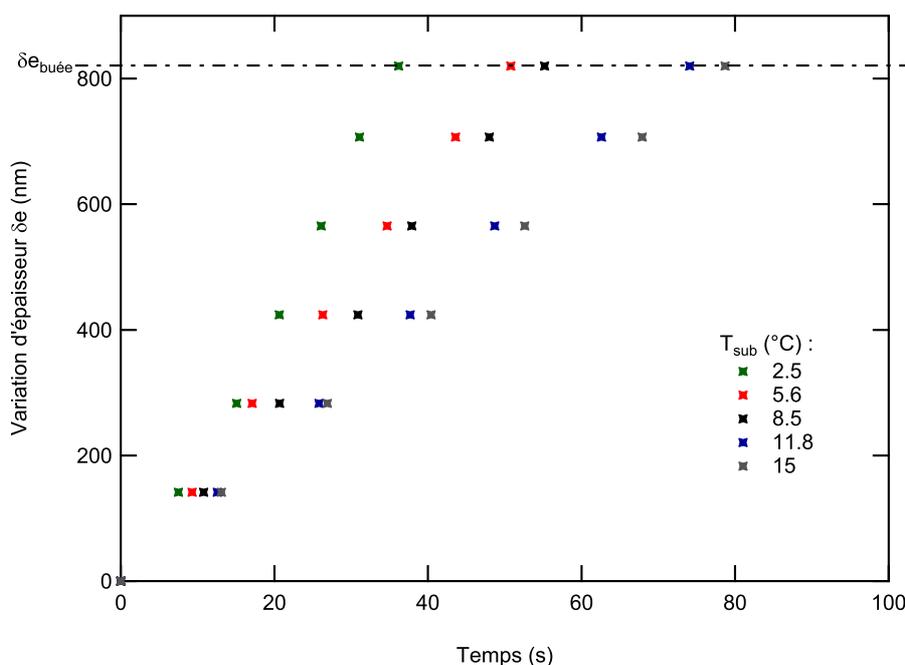


FIGURE 2.8 – Cinétique de gonflement d'un film de PDMA (épaisseur sèche :  $e_{sec} = 270$  nm, gonflement  $S = 4,35$ ) pour différentes températures de substrat  $T_{sub}$  (flux de diazote d'humidité  $RH = 88\%$ ). La ligne pointillée correspond à la variation d'épaisseur au moment de l'apparition de la buée.

### 2.3.2 Cinétique de gonflement

L'étude de la cinétique de gonflement est réalisée sur des films d'épaisseurs comprises entre 900 nm et 3  $\mu$ m et de gonflements compris entre 3 et 5 pour les films de PDMA, et égaux à 7 et 2,7 pour ceux de PNIPAM et poly(PEGMA).

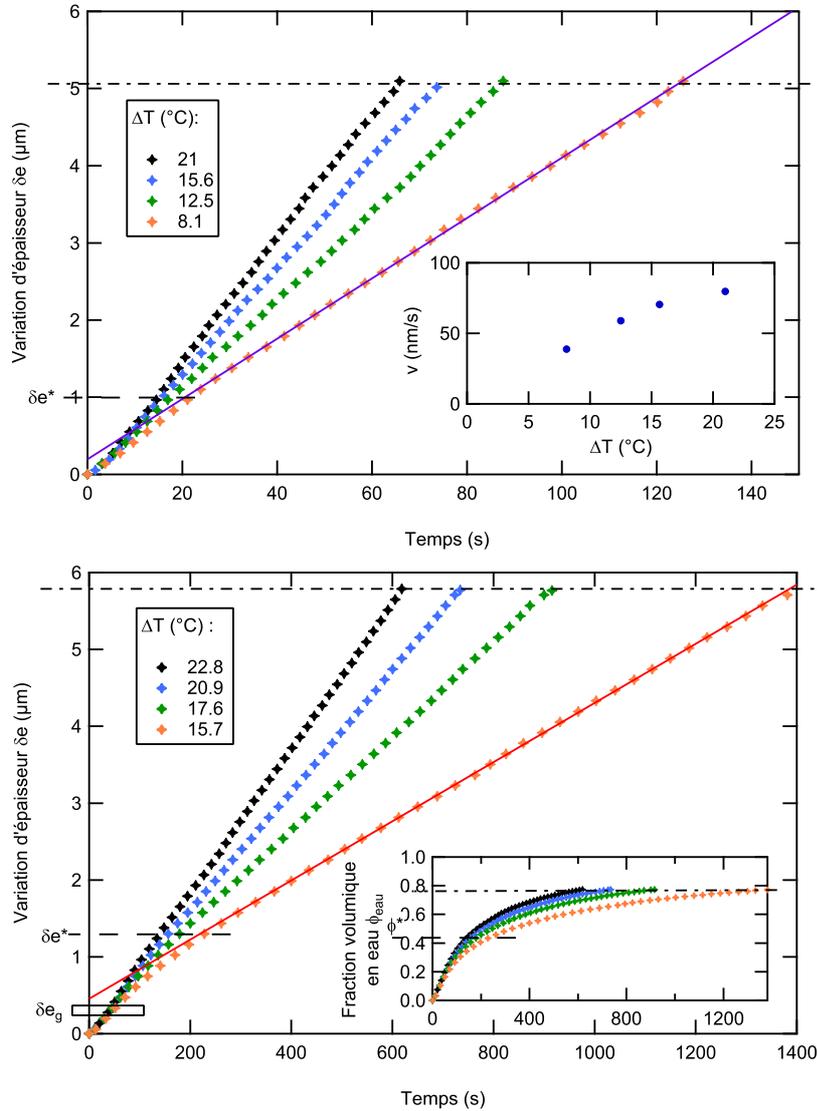


FIGURE 2.9 – Cinétique de gonflement d'un film de PDMA : en haut : épaisseur sèche :  $e_{sec} = 1,5 \mu\text{m}$ , gonflement  $S = 4,4$  pour différents écarts de température  $\Delta T = T_0 - T_{sub}$  (flux de diazote de débit  $1 \text{ L min}^{-1}$ , d'humidité  $RH = 88\%$ ). Encart : Vitesse de gonflement déterminée dans le régime linéaire en fonction de la différence de température. En bas : épaisseur sèche :  $e_{sec} = 1,7 \mu\text{m}$ , gonflement  $S = 4,4$  pour différents écarts de températures  $\Delta T = T_0 - T_{sub}$  et soumis à un flux de diazote de débit  $0,1 \text{ L min}^{-1}$ , d'humidité  $RH = 60\%$ . La zone encadrée correspond à la transition vitreuse comme prédit par Flory-Fox (Figure 1.2 avec  $T_{sub} \in [0; 25]^{\circ}\text{C}$ ). Encart : fraction volumique en eau en fonction du temps. Les lignes mixtes correspondent à la variation d'épaisseur et à la fraction en eau au moment de l'apparition de la buée. Les lignes continues correspondent à l'ajustement par une droite dans le régime de gonflement linéaire. Les lignes en pointillés correspondent à la variation d'épaisseur et à la fraction en eau au moment de l'entrée dans le régime linéaire.

La Figure 2.9 présente un exemple-type de cinétique de gonflement obtenu pour les deux débits étudiés sur un film de PDMA soumis à un flux d'humidité fixée et pour lequel la température  $T_{sub}$  varie. La variation d'épaisseur  $\delta e$  est représentée en fonction du temps pour différents écarts de température  $\Delta T = T_0 - T_{sub}$ . Après un premier régime non-linéaire, l'épaisseur augmente linéairement en fonction du temps. Pour un polymère donné, l'entrée dans ce régime linéaire s'effectue pour une même variation d'épaisseur  $\delta e^*$  correspondant à la même fraction volumique en eau  $\phi^*$  pour toutes les conditions expérimentales testées (pour différentes températures (Figure 2.9) et pour différentes humidités (non montré)). La fraction volumique en eau d'entrée dans le régime linéaire  $\phi^*$  est déterminée pour les trois polymères étudiés :  $\phi^*(PDMA) = 40 - 45\%$  (encart Figure 2.9 en bas) ;  $\phi^*(poly(PEGMA)) = 20 - 30\%$  et  $\phi^*(PNIPAM) = 40 - 45\%$ . Dans le régime linéaire, la vitesse de gonflement définie comme  $v = \frac{de}{dt}$  augmente quand la différence de température  $\Delta T$  entre le flux de diazote entrant  $T_0$  et le film d'hydrogel  $T_{sub}$  augmente (encart Figure 2.9 en haut).

### 2.3.2.1 Flux diffusif dans la vapeur *vs* dans le film d'hydrogel

Afin de décrire la cinétique de gonflement observée précédemment, nous allons tout d'abord montrer qu'à tout instant, le film est à l'équilibre diffusionnel, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans l'épaisseur du film.

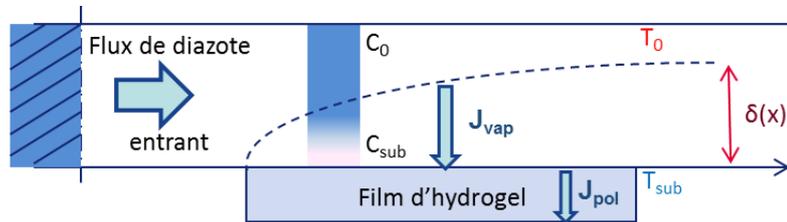


FIGURE 2.10 – Schéma du gonflement d'un film d'hydrogel soumis à un flux de diazote humide dans un régime à grand nombre de Péclet. Une zone de déplétion de taille  $\delta(x)$  se forme à la surface du film, sur laquelle se développe le flux dans la vapeur  $J_{vap}$ . Le flux dans le film  $J_{pol}$  s'établit sur l'épaisseur  $e$  du film.

Pour cela, nous comparons ces deux flux estimés séparément en réponse à une différence transverse de concentration en eau.

Le flux dans la vapeur  $J_{vap}$  résulte à la fois de processus diffusifs et du flux convectif imposé. Il se décrit donc par un problème convecto-diffusif. Ce transfert de vapeur vers le film est d'autant plus important que le flux convectif est grand. Lorsque le flux convectif est suffisamment grand, la diffusion de vapeur vers le film est confinée dans une zone proche du film, de taille  $\delta$  (Figure 2.10). Cette zone correspond à la couche limite de diffusion qui apparaît pour des nombres de Péclet

grands devant 1, avec le nombre de Péclet défini comme :

$$Pe = \frac{U_0 h}{D} \quad (2.11)$$

caractérisant le rapport entre le transfert par diffusion et le transfert par convection, avec  $D = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le diazote. Rigoureusement, le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le diazote dépend de la température [46]. Cependant, dans cette étude, nous le considérons constant  $D = D(T = 25^\circ \text{C})$  dans la plage de température étudiée avec une erreur maximale de 1%. Ainsi, dans cette étude, les deux débits étudiés de  $0,1 \text{ L min}^{-1}$  et  $1 \text{ L min}^{-1}$  correspondent à des nombres de Péclet respectifs de 1,62 et 16,2. Comme décrit dans la littérature [47], aux grands nombres de Péclet, la taille de la couche limite  $\delta$  est de l'ordre de  $\frac{h}{Pe^{1/3}}$ . Avec  $Pe = 16,2$  et  $h = 1 \text{ cm}$  ici, la couche limite mesure  $\delta = 4 \text{ mm}$ . Ainsi, le flux diffusif massique dans la vapeur  $J_{vap}$  sera plus grand aux grands nombres de Péclet et au début du gonflement. Sa valeur maximale peut s'écrire comme :

$$J_{vap} = \frac{DC_0}{\delta} \quad (2.12)$$

quand  $C_{sub} = 0$ . Typiquement, à  $T_0 = 25^\circ \text{C}$  et  $RH = 90\%$ ,  $J_{vap} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Le flux diffusif massique dans l'épaisseur du film  $J_{pol}$ , quant à lui, peut s'écrire comme  $J_{pol} = \frac{\rho_{eau} D_m \Delta \phi_{eau}}{e}$  avec  $\Delta \phi_{eau}$  le gradient de concentration en eau le long de l'épaisseur  $e$  du film et  $D_m$  le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau dans le film d'hydrogel. Ce flux sera plus faible quand le gradient de concentration  $\Delta \phi$  devient petit. Dans cette étude, nous ne connaissons pas le coefficient de diffusion mutuelle de l'eau dans nos films de polymère. Nous considérons donc une valeur typique trouvée dans la littérature  $D_m = 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [36]. Des valeurs plus faibles de l'ordre de  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  sont également trouvées dans la littérature [7]. Nous faisons l'hypothèse que si ces valeurs sont atteintes sur les films d'hydrogel étudiés ici, elles le sont à très faibles fractions en eau, c'est-à-dire en début de gonflement, pendant le régime non-linéaire pendant lequel la concentration de vapeur d'eau dans la cellule n'a pas encore atteint sa valeur d'équilibre.

Nous cherchons la condition sur l'épaisseur  $e$  pour laquelle le flux dans le film  $J_{pol}$  est plus grand que le flux dans la vapeur  $J_{vap}$ . Cette condition s'écrit :

$$e < e_c = \frac{D_m}{DC_0} \Delta \phi_{eau} \rho_{eau} \delta \quad (2.13)$$

Pour  $\Delta \phi = 0,1$ , on a typiquement  $e_c = 8 \mu\text{m}$ . Dans notre étude, les films à l'état sec sont plus minces que cette épaisseur critique. Ainsi, au début du gonflement par la vapeur humide, le flux diffusif dans la vapeur est le flux limitant. Quand le film gonfle, son épaisseur peut éventuellement tendre vers cette épaisseur critique  $e_c$ . Cependant, par égalité des activités à la surface du film,  $C_{sub} = a_{eau} \times C_{sat}(T_{sub})$  avec

$a_{eau}$  qui dans ce régime tend rapidement vers 1 d'après les isothermes d'adsorption (Figure 1.13). Le gradient de concentration dans la vapeur est donc plus faible. La condition  $J_{vap} < J_{pol}$  est alors maintenue tout au long du gonflement, pour les épaisseurs de films étudiées. Autrement dit, les films sont à l'équilibre diffusif à tout instant et il n'y a pas de gradient de concentration en eau dans leur épaisseur.

Cela montre que le flux limitant le gonflement des films minces d'hydrogel étudiés est le flux diffusif de vapeur vers le film tant que ce dernier est à l'état caoutchoutique, c'est-à-dire à tout moment du gonflement pour les films de poly(PEGMA) et dès que  $\phi_{eau} > \phi_g$  pour les films de PDMA et de PNIPAM.

Quand le film est à l'état vitreux, le coefficient de diffusion du solvant dans le polymère  $D_m$  peut diminuer jusqu'à  $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [6]. Dans ce cas, l'épaisseur critique  $e_c$  est divisée par un facteur 1000 par rapport aux films caoutchoutiques :  $e_{c,vitreux} = 8 \text{ nm}$ . Dans le cadre du gonflement de films micrométriques, le flux limitant le gonflement devient donc le flux d'eau le long de l'épaisseur du film  $J_{pol}$ . Par conséquent, au début du gonflement des films de PDMA et de PNIPAM, la diffusion le long du film est limitante et un gradient de concentration en eau dans l'épaisseur du film s'établit. Les films de PDMA et PNIPAM passent leur transition vitreuse pour des fractions volumiques en eau  $\phi_g$  comprises respectivement entre 14% et 20%, et 23% et 30% pour des températures comprises entre  $0^\circ\text{C}$  et  $25^\circ\text{C}$  (cf Figure 1.2). Or cette fraction en eau  $\phi_g$  est plus faible que la fraction en eau  $\phi^*$  d'entrée dans le régime linéaire. Le passage à l'état caoutchoutique se fait donc en début de gonflement dans le régime non-linéaire pendant lequel la concentration de vapeur d'eau dans la cellule n'a pas encore atteint sa valeur d'équilibre. Ce régime non-linéaire et transitoire occupe au maximum 25% du temps total de gonflement (Figure 2.9).

La transition vitreuse a ainsi lieu en même temps que l'établissement d'une concentration en vapeur d'eau stable en entrée de l'échantillon. Son influence n'est donc pas visible ici.

Dans la suite, seul le régime linéaire, qui correspond à la majeure partie du gonflement, est étudié. D'après ce qui précède, le flux diffusif de vapeur est limitant dans ce régime et gouverne donc le gonflement des films d'hydrogel. La fraction volumique en eau est donc considérée homogène sur toute l'épaisseur du film et est égale à la fraction volumique en eau moyenne mesurée (éq (2.9)). Cela est validé par le fait que les vitesses de gonflement mesurées dans ce régime sont indépendantes de l'épaisseur.

### 2.3.2.2 Modèle convecto-diffusif

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que le régime linéaire de gonflement étant gouverné par la diffusion de la vapeur vers le film d'hydrogel, il peut se décrire par un modèle convecto-diffusif en régime stationnaire avec une condition aux

limites que nous déterminerons.

La concentration de vapeur dans la cellule est notée  $C$ . La largeur de la cellule  $W$  étant plus grande que sa hauteur  $h$ , une description à deux dimensions est menée :  $C = C(x, y)$  avec  $(x, y) = (0, 0)$  le bord d'entrée du film absorbant. La mesure de la cinétique de gonflement est effectuée à 13 cm du bord d'entrée de la cellule de hauteur  $h = 1$  cm, donc l'écoulement de gaz  $y$  est bien établi. Il se décrit par un écoulement laminaire de Poiseuille de vitesse :  $\vec{u} = u_y \vec{e}_x$  avec  $u_y = \frac{6U_0 y}{h} (1 - \frac{y}{h})$  de vitesse moyenne  $U_0 = \frac{Q}{Wh}$ . Tandis que ce flux convectif renouvelle le flux de diazote humide de concentration  $C_0$ , la diffusion transverse apporte du diazote humide à la surface du film d'hydrogel. En régime stationnaire, le champ de concentration est solution du problème convecto-diffusif :

$$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} C - D \Delta C = 0 \quad (2.14)$$

avec les conditions aux limites :

$$C(y \rightarrow \infty) = C_0 \quad (2.15)$$

$$C(y = 0) = C_{sub} \quad (2.16)$$

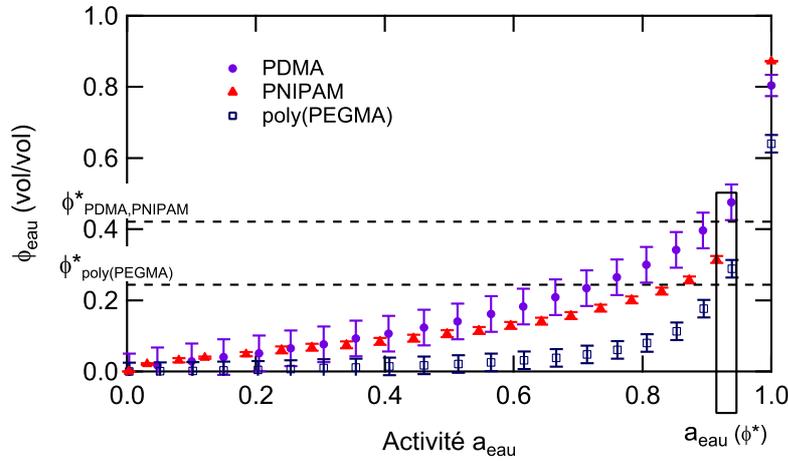


FIGURE 2.11 – Isothermes d'adsorption des films de PDMA, PNIPAM et poly(PEGMA). Les fractions volumiques en eau d'entrée dans le régime linéaire  $\phi^*$  sont reportées en lignes pointillées.

La condition aux limites décrite par l'équation (2.16) suppose que la concentration de vapeur au niveau du substrat varie lentement avec  $x$ . Or, si les fractions volumiques en eau  $\phi^*$  d'entrée dans le régime linéaire sont reportées sur les isothermes d'adsorption (Figure 2.11), il apparaît que l'ensemble du régime linéaire se déroule pour des activités en eau comprises entre 0,9 et 1. L'activité en eau dans ce

régime peut donc être considérée constante. L'égalité des activités à la surface du film, dans la vapeur et dans le film d'hydrogel s'écrit :

$$a_{eau}(\phi_{eau}) = \frac{C_{sub}}{C_{sat}(T_{sub})} \quad (2.17)$$

L'hypothèse d'une activité constante impose donc une concentration à la surface du film  $C_{sub}$  constante, qui ne varie donc pas avec  $x$ . Dans la suite, l'hypothèse simple d'une activité  $a_{eau}$  égale à 1, c'est-à-dire d'une concentration à la surface du film  $C_{sub} = C_{sat}(T_{sub})$ , est prise.

Ce problème de transport convecto-diffusif est caractérisé par le nombre de Péclet  $Pe = \frac{U_0 h}{D}$  introduit précédemment. Nous verrons qu'à grands nombres de Péclet, la dominance du terme convectif sur le terme de diffusion horizontale permet de simplifier le problème et de déterminer une solution analytique, comme cela a déjà été décrit dans la littérature dans d'autres contextes (flux d'électrolytes à la surface d'une électrode de batterie par exemple [47]). Pour des nombres de Péclet de l'ordre de 1, la résolution est numérique.

**Cas où  $Pe \gg 1$**  Dans le régime à grands nombres de Péclet, la diffusion horizontale est négligeable devant la convection. Le gradient de concentration se développe alors sur une zone de déplétion qui se crée à la surface du film d'hydrogel, de taille  $\delta$  petite devant la hauteur de la cellule. La vitesse de l'écoulement de gaz humide peut alors se linéariser dans cette zone comme :

$$u(y) = \frac{6U_0}{h}y \quad (2.18)$$

Le problème convecto-diffusif s'écrit alors plus simplement :

$$\frac{6U_0}{h}y \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2.19)$$

En introduisant le nombre de Péclet (équation (2.11)), il devient :

$$\frac{6Pe}{h^2} \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{y} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (2.20)$$

Des solutions autosimilaires de ce problème classique de Lévêque peuvent être cherchées [47] sous la forme :

$$C = C_0 f(\zeta) + C_{sub} \quad (2.21)$$

avec la variable réduite  $\zeta = \frac{yPe^{1/3}}{x^{1/3}h^{2/3}}$ . L'équation (2.20) devient :

$$-2\zeta^2 f'(\zeta) = f''(\zeta) \quad (2.22)$$

En intégrant cette équation différentielle avec les conditions aux limites (2.15) et (2.16), le champ de concentration s'exprime comme :

$$C(\zeta) = C_{sub} + (C_0 - C_{sub}) \frac{\int_0^\zeta e^{-\frac{2}{3}t^3} dt}{\int_0^\infty e^{-\frac{2}{3}t^3} dt} \quad (2.23)$$

En définissant la constante  $A_2 = \int_0^\infty e^{-\frac{2}{3}t^3} dt = 1,02$ , le flux diffusif massique de vapeur vers le film est donné par :

$$J_{vap}(x) = D \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{D(C_0 - C_{sub})}{A_2} \left( \frac{U_0}{hxD} \right)^{1/3} \quad (2.24)$$

Avec  $\delta(x) = A_2 \left( \frac{hxD}{U_0} \right)^{1/3}$  l'épaisseur de la couche de déplétion, il s'écrit :

$$J_{vap}(x) = D \frac{C_0 - C_{sub}}{\delta(x)} \quad (2.25)$$

De plus, l'évolution de l'épaisseur du film peut être reliée au flux massique de vapeur  $J_{vap}$  par :

$$J_{vap} = \rho_{eau} \frac{de}{dt} \quad (2.26)$$

Ainsi, en combinant l'équation (2.24) et la condition aux limites que nous avons déterminée  $C_{sub} = C_{sat}(T_{sub})$ , à grands nombres de Péclet, la vitesse de gonflement  $v$  s'écrit :

$$v = \frac{de}{dt} = \frac{D}{\rho_{eau}} \frac{C_0 - C_{sat}(T_{sub})}{\delta} \quad (2.27)$$

Pour comparer avec les résultats expérimentaux, la vitesse  $v$  est évaluée à la position du faisceau laser, en  $x = 1$  cm. La mesure est faite sur une largeur de spot assez petite pour considérer l'épaisseur de la couche de déplétion  $\delta$  constante, de telle sorte que la largeur du faisceau est négligeable ici.

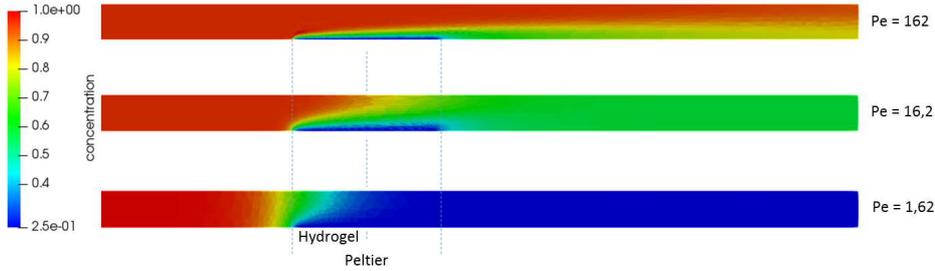


FIGURE 2.12 – Profils de concentration normalisée par  $C_0$  issus de la résolution numérique pour  $Pe = 162, 16,2$  et  $1,62$  et  $C_{sub}/C_0 = 0,25$ .

**Cas où  $Pe \approx 1$**  Pour  $Pe \approx 1$ , une solution exacte est déterminée en 2D par une résolution numérique avec FreeFem+ [48]. L'équation de transport de la vapeur d'eau  $\partial C/\partial t + \vec{u} \cdot \nabla C = D\Delta C$  est résolue numériquement avec le code à éléments finis FreeFem++ [49]. Le champ des vitesses est défini avec un profil parabolique. La condition initiale est une concentration constante dans tout le domaine. A  $t > 0$ , une concentration unitaire fixée est imposée à l'entrée de la cellule d'écoulement et une concentration égale à  $C_{sub}$  est imposée sur la partie correspondant au film

d'hydrogel. Le champ de concentration est ensuite itéré dans le temps jusqu'à ce qu'une situation stationnaire soit atteinte, correspondant à un équilibre entre les flux convectif et diffusif. A ce moment, le maillage est raffiné en accord avec le gradient de concentration pour résoudre précisément la couche de diffusion limite au-dessus du film d'hydrogel. A partir du gradient de concentration sur la partie de la cellule où le film est placé (correspondant à la position  $x = 1$  cm dans nos expériences), le flux de vapeur vers le film d'hydrogel est déduit. La simulation numérique ignore la capacité d'absorption maximale du film d'hydrogel. La Figure 2.12 représente les profils de concentration obtenus par la résolution numérique pour  $Pe = 162$ , 16,2 et 1,62. A grand nombre de Péclet ( $Pe = 162$ ), la solution analytique décrite précédemment est retrouvée avec le développement d'une couche de déplétion au-dessus du film d'hydrogel. Nous constatons que cette situation tend à disparaître quand  $Pe$  diminue avec le développement d'un gradient de concentration sur toute la hauteur de la cellule à l'aplomb du film d'hydrogel.

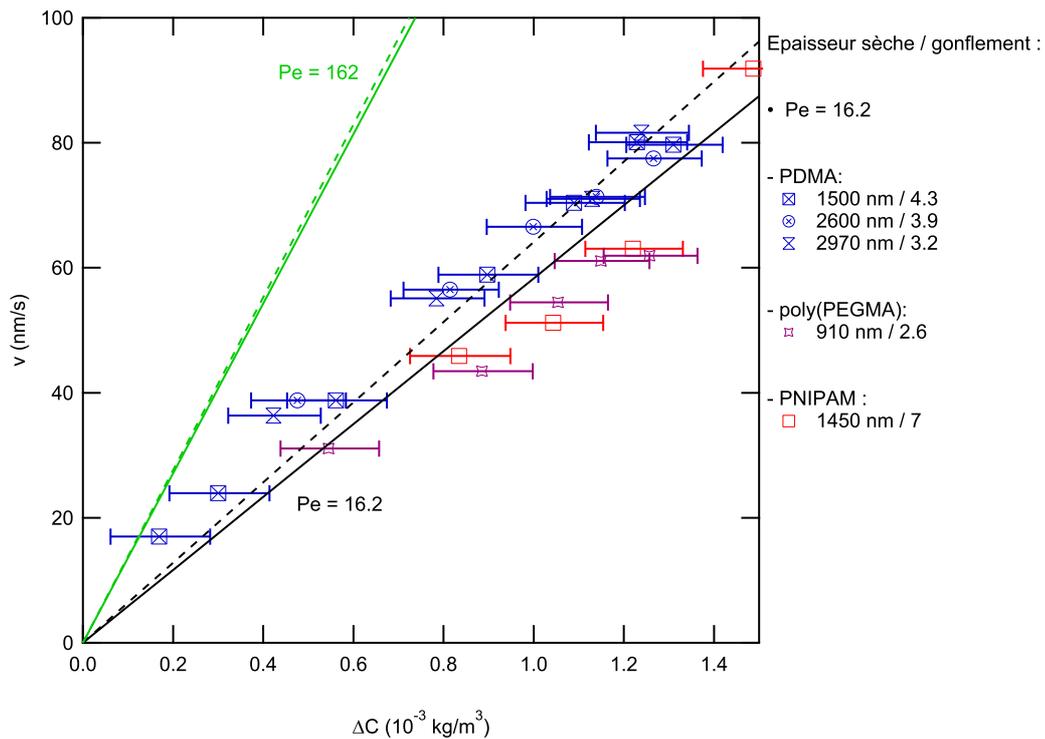


FIGURE 2.13 – Vitesses expérimentales de gonflement en fonction de  $\Delta C = C_0 - C_{sat}(T_{sub})$  avec  $Pe = 16, 2$ . Les lignes pointillées et pleines représentent respectivement la solution analytique (d'après l'équation (2.27)) et la solution numérique pour  $Pe = 16, 2$  (en noir) et  $Pe = 162$  (en vert).

La Figure 2.13 représente les vitesses de gonflement expérimentales en fonction de la différence de concentration  $\Delta C = C_0 - C_{sat}(T_{sub})$  pour une série d'expériences réalisées avec un nombre de Péclet  $Pe = 16, 2$ , sur des films de PDMA, de

poly(PEGMA) et de PNIPAM de différentes épaisseurs et différents gonflements. La différence de concentration  $\Delta C$  est modifiée en faisant varier la température du substrat  $T_{sub}$ . Pour chaque température du substrat,  $C_{sat}(T_{sub})$  est calculée grâce aux équations (1.6) et (1.7). Les solutions analytiques et numériques sont représentées également. A grand nombre de Péclet ( $Pe = 162$  par exemple), l'accord entre la solution analytique approchée et la solution numérique est très bon (erreur de 2%). Pour  $Pe = 16,2$ , la solution analytique est une approximation avec une erreur de 10%. Elle permet toutefois de mieux comprendre l'influence des paramètres environnementaux (température, humidité, flux, géométrie de l'écoulement) sur la cinétique de gonflement que la solution numérique. En considérant les incertitudes expérimentales sur la différence de concentration  $\Delta C$ , un bon accord est trouvé entre les vitesses expérimentales de gonflement et la solution exacte obtenue par résolution numérique, quels que soient la nature du film, son épaisseur (pour des épaisseurs de 910 nm à 2970 nm) et son taux de gonflement (pour des taux de gonflements de 2,6 à 7).

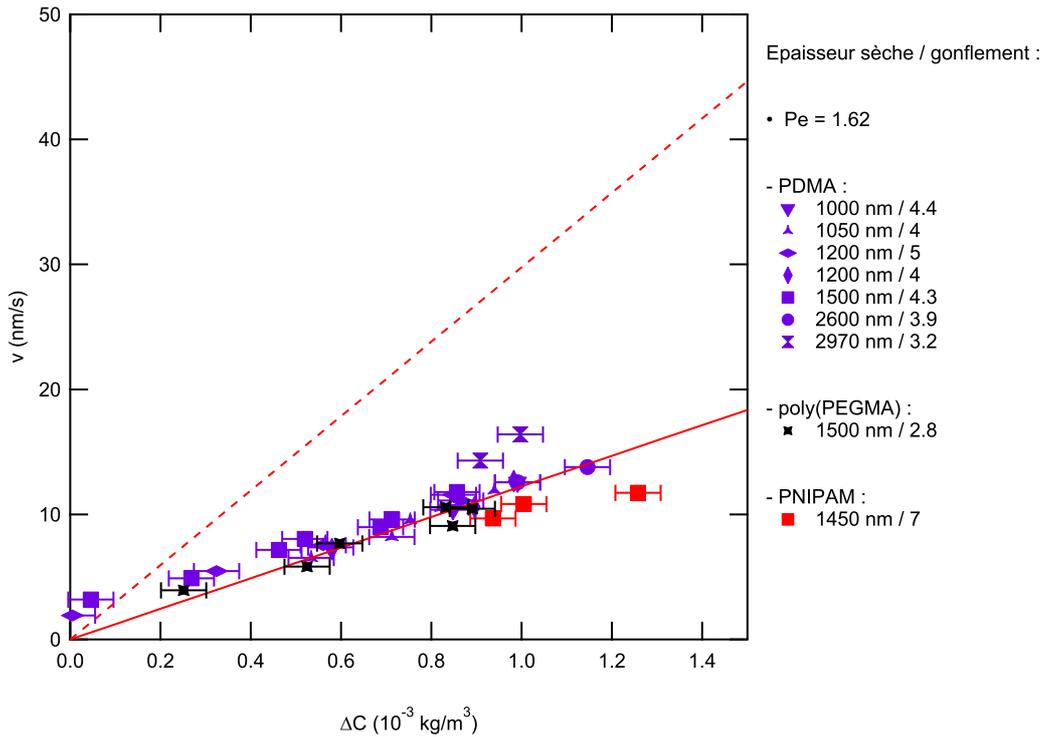


FIGURE 2.14 – Vitesses expérimentales de gonflement en fonction de  $\Delta C = C_0 - C_{sat}(T_{sub})$  avec  $Pe = 1,62$ . Les lignes pointillées et pleines représentent respectivement la solution analytique (d'après l'équation (2.27)) et la solution numérique.

La Figure 2.14 représente la comparaison entre les modèles analytiques et numériques et les résultats expérimentaux pour un nombre de Péclet  $Pe = 1,62$ . La différence de concentration  $\Delta C$  est modifiée en faisant varier la température du

substrat  $T_{sub}$  mais aussi l'humidité relative  $RH$  du flux de gaz humide. Le modèle analytique n'est bien sûr plus valable dans ce cas où la diffusion horizontale n'est plus négligeable devant la convection. Dans ces conditions d'écoulement plus modérées où l'erreur sur la mesure de température est plus faible car réalisée en parallèle de la mesure de gonflement, à nouveau, un bon accord entre les vitesses expérimentales et les vitesses obtenues par résolution numérique est observé. Il peut être remarqué que la vitesse de gonflement des films de PDMA tend à être légèrement supérieure à celle des films de poly(PEGMA) et de PNIPAM. En se reportant aux isothermes d'adsorption (Figure 1.13), il apparaît que la branche qui tend vers une activité  $a_{eau}$  égale à 1 est moins raide pour le film de PDMA, d'où un écart à la condition aux limites légèrement plus important. Ceci implique une concentration au niveau du substrat  $C_{sub}$  plus faible que celle modélisée et donc une vitesse plus grande.

L'ensemble de ces résultats attestent donc de la bonne description de la cinétique de gonflement par un modèle convecto-diffusif avec la condition aux limites  $C_{sub} = C_{sat}(T_{sub})$ , déterminée à partir des mesures d'adsorption isotherme.

Dans ce cadre, l'influence de la nature chimique du film d'hydrogel intervient sur le temps correspondant au début du régime linéaire. La vitesse de gonflement dans le premier régime non-linéaire est environ la même pour les trois polymères étudiés. De plus, ce régime est court devant la durée totale de gonflement (au maximum 25% dans les conditions étudiées). Ainsi, pour des films de même épaisseur et de même gonflement, un film rentrant plus tôt dans le régime linéaire plus lent, c'est-à-dire avec un  $\phi^*$  plus petit, verra la buée apparaître à sa surface plus tard. Dans notre étude, c'est donc le film de poly(PEGMA) ( $\phi_{PEGMA}^* = 20 - 30\%$  contre  $40 - 45\%$  pour le PDMA et le PNIPAM) qui présente les meilleures propriétés en termes de retard d'apparition de la buée.

## 2.4 Conclusion

Le gonflement de films d'épaisseur micrométrique d'hydrogel refroidis et soumis à un flux de gaz humide, est donc en grande partie gouverné par le flux de vapeur diffusif vers le film d'hydrogel. La cinétique de gonflement est linéaire en temps et peut être décrite par un modèle convecto-diffusif avec la condition aux limites  $C_{sub} = C_{sat}(T_{sub})$ .

L'entrée des films de PDMA et de PNIPAM dans le régime caoutchoutique est très précoce alors même que les conditions stationnaires d'écoulement ne sont pas encore établies dans la cellule. De ce fait, la transition vitreuse n'est pas étudiée mais son rôle est négligeable dans la cinétique de gonflement ici.

La différence d'hygroscopie des films de PDMA, de PNIPAM et poly(PEGMA) influe sur le moment d'entrée dans le régime linéaire plus lent. Plus le film est hygroscopique, plus il rentre tard dans ce régime lent et donc plus la buée apparaîtra tôt à sa surface.



# Contact poroélastique de films minces confinés

---

Outre les phénomènes de transport dans les films de gel ou dans la vapeur avoisinante induits par des gradients de concentration, une autre facette du transport dans les films minces de gel concerne l'écoulement de l'eau dans les pores, qui peut être induit par une contrainte de contact. Plus précisément, les gels peuvent être vus comme un milieu perméable dont les pores sont remplis d'eau. L'eau peut s'écouler au sein du gel sous l'effet d'une contrainte de compression. Dans le cas des films minces confinés entre des substrats rigides, les contraintes de contact sont amplifiées et les phénomènes de transport y sont d'autant plus importants. Pour mener l'étude, des expérimentations de contact entre une sphère rigide et un film d'hydrogel sont réalisées. En plus de la mesure des forces, nous visualisons le contact et mesurons la variation d'épaisseur du film dans le contact. En nous appuyant sur ces mesures, nous développons une description théorique prenant en compte l'élasticité du réseau et la perméation de l'eau sous pression dans le réseau de polymère poreux.

Nous déterminons ainsi les temps caractéristiques associés à ce drainage en lien avec les propriétés du réseau, la géométrie du contact et les conditions de chargement. Puis, nous décrivons l'écoulement de l'eau dans les pores et la dissipation visqueuse qu'il entraîne. En particulier, nous nous demandons comment ces écoulements visqueux dissipatifs contribuent à la force de frottement.

Dans une première partie, nous dressons un état de l'art sur le couplage entre le transport d'eau dans un film d'hydrogel et, les contraintes développées au sein d'un contact statique d'une part, et sur le frottement de gels dans l'eau d'autre part. Puis, nous étudions en détail le cas d'un film d'hydrogel confiné dans un contact avec une sphère rigide. La dynamique de drainage dans un contact statique sera étudiée avant de nous intéresser au rôle de ce drainage poroélastique dans le frottement. En prenant en compte la fraction en eau et ses variations lors du drainage, nous cherchons à relier les contraintes macroscopiques et la pression dans le gel aux caractéristiques microscopiques du gel (perméabilité, modules élastique et de perte), qui sont fixées par l'architecture du réseau et la nature du polymère.

Dans tout ce chapitre, nous nous plaçons dans des conditions où il n'y a pas de transitions mises en jeu (vitreuse ou de type LCST). Ces transitions seront étudiées dans le chapitre 4.

### 3.1 Poroélasticité d'un film de gel dans un contact : état de l'art

Un hydrogel est constitué d'un réseau de chaînes de polymère réticulées gonflé avec de l'eau. Sous déformation, la réponse élastique du réseau de polymère est ainsi couplée avec la perméation de l'eau dans le réseau que l'on peut assimiler à un milieu poreux. La réponse poroélastique de l'hydrogel couple donc les phénomènes de transport d'eau et les contraintes mécaniques. Les phénomènes de transport peuvent apparaître dans différentes situations comme lors de l'évaporation de l'eau d'un hydrogel ou lors du drainage d'un hydrogel dans un contact par exemple.

Dans ce paragraphe, l'attention est portée sur l'état de l'art relatif à la réponse d'un gel à une indentation dans un contact statique puis glissé.

#### 3.1.1 Indentation poroélastique d'un gel dans un contact statique

La réponse des hydrogels à une force normale appliquée ou à une indentation imposée dépend du temps (Figure 3.1). Les effets dissipatifs mis en jeu peuvent avoir deux origines : la viscoélasticité du réseau de polymère liée au changement de conformation du réseau, et la poroélasticité par dissipation visqueuse liée à la perméation du solvant au sein du réseau. Cependant, les échelles de temps associées sont distinctes : tandis que le temps associé à la relaxation viscoélastique est indépendant de toute longueur macroscopique caractéristique d'observation, le temps caractéristique de poroélasticité en dépend puisqu'il est lié à la migration du solvant [50].

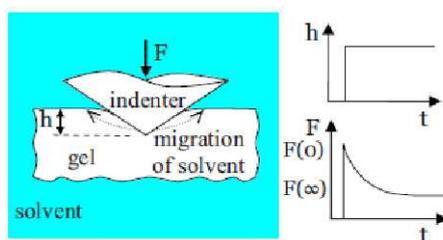


FIGURE 3.1 – Un gel est immergé dans un solvant. Quand l'indenteur est enfoncé dans le gel à une indentation  $h$  fixée, le solvant migre dans le gel et la force sur l'indenteur  $F$  relaxe. La figure est extraite de la référence [8].

Lors de l'indentation d'un hydrogel, l'étude de la dépendance des temps caractéristiques de la réponse du contact avec ses dimensions permet de dissocier la réponse poroélastique de la réponse viscoélastique [8, 51]. Le temps poroélastique dépend de manière quadratique du rayon du contact tandis que le temps viscoélastique est indépendant de la taille du contact. La Figure 3.2, extraite de la référence [8], illustre la réponse temporelle à l'indentation à déplacement imposé d'un gel d'alginate par un indenteur conique. Avec ce type d'indenteur, la taille du contact

est proportionnelle à l'indentation  $h$  du gel. Quand le temps et la force sont normalisés par  $h^2$  (Figure 3.2 (c)), les courbes se superposent sur une courbe maîtresse qui illustre le caractère poroélastique de la réponse.

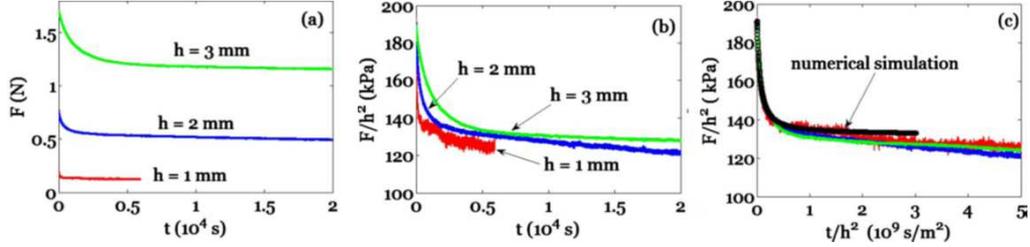


FIGURE 3.2 – (a) Force mesurée en fonction du temps sur un indenteur conique, enfoncé à trois indentations  $h$  différentes, dans un gel d'alginate réticulé de manière covalente. (b) La force est normalisée par  $h^2$ . (c) La force et le temps sont normalisés par  $h^2$ . Les figures sont extraites de la référence [8].

La description de la poroélasticité des gels repose sur la théorie de Biot, initialement développée pour étudier la consolidation des sols [52]. La théorie de Biot considère le milieu poroélastique comme un continuum, avec la pression dans les pores comme variable d'état. Le milieu poroélastique est considéré comme un squelette élastique poreux dans lequel se trouve un fluide. La contrainte  $\sigma$  dans le gel s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_{el} + p \quad (3.1)$$

avec  $\sigma_{el}$  la contrainte supportée par le réseau élastique de polymère, et  $p$  la pression dans les pores du réseau. La pression dans les pores est déduite de la résolution de l'équation de Darcy décrivant l'écoulement dans un milieu poreux, caractérisé par sa perméabilité  $D_p$ . La résolution du problème s'effectue en couplant l'équation (3.1) avec l'équation de conservation du volume de fluide dans les pores.

La réponse poroélastique d'hydrogels massifs indentés par un indenteur rigide (Figure 3.3a)) a beaucoup été étudiée dans la littérature, essentiellement pour déterminer les propriétés élastiques et la perméabilité de ces gels [8, 9, 10, 53]. Dans ce but, l'analyse théorique de la mécanique de contacts poroélastiques a été développée par Hui *et al* [9], en se fondant sur l'approche de Scherer *et al* [54] de la déformation à trois dimensions de gels élastiques. Le modèle proposé par Scherer *et al* est lui-même basé sur la théorie de Biot [52]. Ainsi, dans le modèle de Hui *et al* pour l'indentation poroélastique d'un gel par un indenteur rigide, le gel est assimilé à un milieu élastique poreux et le flux de solvant est causé par le gradient de pression induit par la contrainte appliquée dans le contact. La solution exacte du cas d'un contact de Hertz entre un cylindre rigide et un hydrogel montre que les forces initiale et finale requises pour maintenir une taille de contact constante dépendent du module élastique du réseau. Le temps caractéristique poroélastique associé à l'atteinte de l'équilibre est, quant à lui, lié à sa perméabilité.

Plusieurs équipes ont ainsi montré que l'indentation d'hydrogels avec des indenteurs rigides de diverses formes (utilisées habituellement pour caractériser des matériaux) est une méthode adaptée pour l'étude des propriétés élastiques et de perméation des hydrogels [10, 53]. Dans la plupart des cas, la description à trois dimensions du champ de contraintes et du flux de solvant est complexe et il n'existe pas de solutions analytiques simples. Pour cette raison, des solutions numériques ont été développées pour les différentes géométries de contact étudiées.

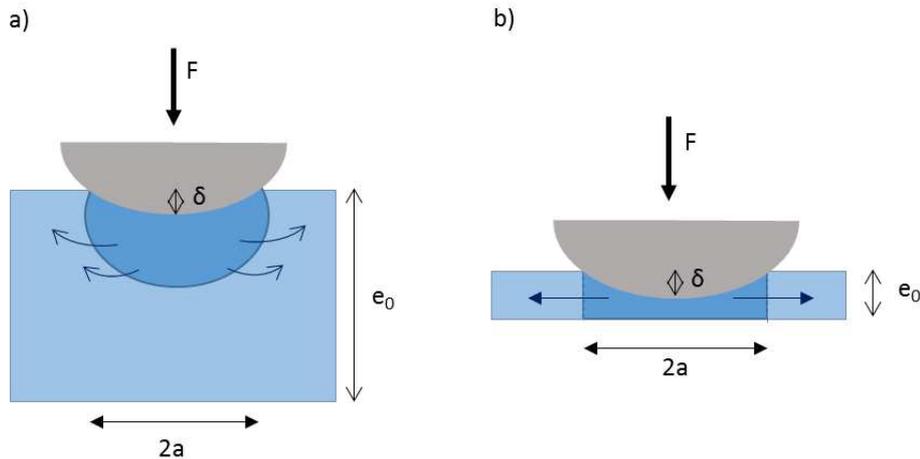


FIGURE 3.3 – Schéma de l'indentation poroélastique sous une force constante  $F$  : a) d'un hydrogel épais semi-infini avec le rayon de contact petit devant l'épaisseur de l'hydrogel ( $a/e_0 \ll 1$ ); b) d'un film d'hydrogel confiné avec  $a/e_0 > 1$ .  $\delta$  représente l'indentation de l'hydrogel. La migration du solvant a lieu dans le volume sous l'indenteur (en bleu foncé).

Dans le cas de couches minces de gel sur des substrats rigides (Figure 3.3b)), des effets de taille finie entrent en jeu. Comme Galli *et al* l'ont discuté [55], le substrat a deux effets sur la déformation du gel dans le contact. D'une part, il amplifie la pression hydrostatique et par conséquent, le flux de solvant sous l'indenteur. En effet, pour une même force appliquée, la taille du contact est plus grande pour un gel semi-infini que pour un film de gel par effet du substrat sous-jacent : la pression de contact est donc amplifiée dans le film. D'autre part, le substrat impose un flux de solvant dans la direction radiale uniquement (Figure 3.3b)). Ces effets sont plus ou moins marqués suivant le confinement géométrique du contact défini comme le rapport de la taille du contact et de l'épaisseur du film. Dans le cas de contacts modérément confinés, le caractère tridimensionnel des écoulements, et donc du champ de pression dans les pores, explique le recours fréquent aux simulations par éléments finis dans le cadre des études de la réponse poroélastique de films d'hydrogels sur un substrat rigide [10, 55, 56, 57]. Chan *et al* [56] ont étudié l'effet du substrat par des simulations numériques pour lesquelles le taux de confinement varie de 0,11 à 2,98. Dans des conditions d'indentation fixées, les calculs prédisent une

diminution du temps poroélastique quand le confinement géométrique augmente. La description de mécanique du contact développée est validée par des expériences d'indentation menées par les auteurs sur des films de poly(ethylene glycol) PEG d'épaisseurs comprises entre 200 et 1000  $\mu\text{m}$  avec des taux de confinement entre 0,2 et 1,9. L'ajustement des données expérimentales par le modèle numérique fournit des valeurs cohérentes des coefficients de diffusion de l'eau, des modules de cisaillement et des tailles de pores moyennes des films d'hydrogel. Ces caractéristiques sont de plus indépendantes du taux de confinement. Dans l'ensemble de ces études, les taux de confinement sont faibles, ce qui rend nécessaire le recours à des outils numériques pour résoudre les équations.

### 3.1.2 Frottement de gels dans l'eau

Considérons une situation identique à celle décrite dans le paragraphe précédent : un contact statique entre un hydrogel et un indenteur immergé dans l'eau. Quand le film d'hydrogel ou l'indenteur est mis en mouvement, une force de frottement est générée.

Les études précédentes ont révélé la complexité du frottement de gels dans l'eau. Ce dernier peut effectivement résulter de la combinaison de plusieurs effets : les interactions physico-chimiques entre les surfaces, la capacité des gels à se déformer sous l'effet d'un écoulement de lubrification à l'interface, et le transport du fluide dans le réseau d'hydrogel.

Gong *et al* [58, 59] décrivent le frottement de gels dans le cadre conceptuel du frottement lubrifié. Deux régimes s'y distinguent. Aux faibles vitesses, un contact direct a lieu entre le substrat et l'hydrogel et la force de frottement a été interprétée en faisant intervenir les interactions entre les surfaces en contact. Dans le cadre général de la théorie des contacts lubrifiés, il s'agit du régime dit de lubrification limite. Aux grandes vitesses, un film d'eau s'intercale entre les deux surfaces et le frottement est piloté par le couplage entre l'écoulement du film de fluide et la déformation élastique de l'hydrogel. C'est le régime nommé régime élastohydrodynamique (EHL).

#### 3.1.2.1 Régime de lubrification limite

Dans la description usuelle du régime de lubrification limite, les interactions entre le gel et le solide opposé dominant. Un modèle de type adsorption-répulsion, inspiré du modèle de Schallamach pour le frottement sur des élastomères est proposé par Ahmed *et al* [60]. Quand le solide cisaille l'hydrogel, des chaînes de polymère s'adsorbent et se désorbent en permanence (Figure 3.4). Les chaînes de polymère s'adsorbent en formant des liaisons physiques entre le substrat et l'hydrogel. Elles sont ensuite étirées par le déplacement imposé au substrat et exercent une force au niveau des liaisons physiques établies à l'interface avec celui-ci. Lorsque la force

exercée excède une valeur seuil, les chaînes se désorbent et l'énergie stockée par étirement des chaînes est alors libérée. Cette dissipation d'énergie est à l'origine de la contrainte de frottement. Conceptuellement, ce modèle est analogue à celui proposé par Schallamach pour le frottement des élastomères [61].

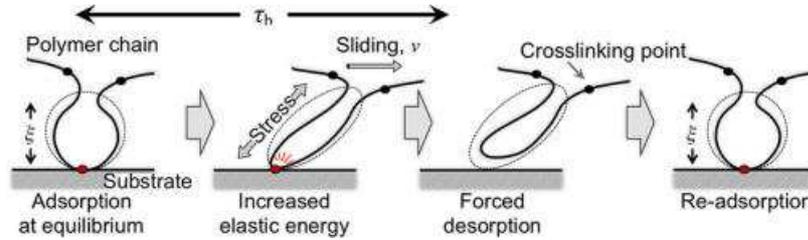


FIGURE 3.4 – Représentation simplifiée de la dynamique d'adsorption-désorption des chaînes de polymère pendant le frottement d'un hydrogel sur un substrat. D'après [60].

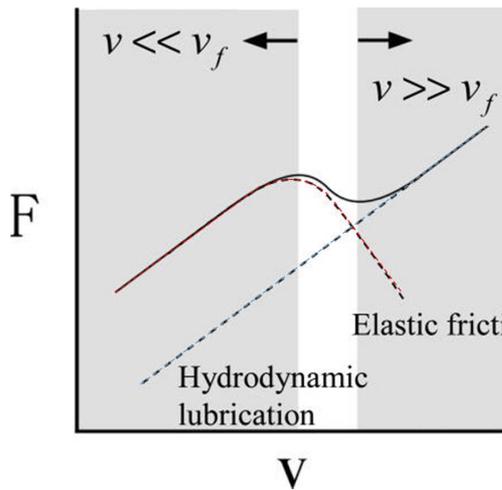


FIGURE 3.5 – Courbe schématisant le frottement dans l'eau d'un gel mou sur un substrat. Aux faibles vitesses, le régime de lubrification limite ("elastic friction", en rouge) est dominé par les interactions à l'interface avec le substrat. Aux grandes vitesses, le régime de lubrification élastohydrodynamique prend place (en bleu). D'après [58]

Le rôle de la vitesse est double : elle contrôle d'une part la densité de chaînes qui ont le temps de s'adsorber et d'autre part, la force appliquée par chaîne. Tandis que la densité de chaînes adsorbées diminue avec la vitesse, la force appliquée par chaîne est une fonction croissante de la vitesse. Cela explique l'observation d'un pic de la force de frottement dans le régime de lubrification limite (Figure 3.5 en rouge).

Le modèle d'adsorption-répulsion permet de décrire qualitativement la capacité des charges de surface et de l'hydrophobie à modifier le frottement [62, 63]. Aussi, Gong *et al* [64] montrent que le domaine d'existence de ce régime et le passage au régime élastohydrodynamique dépendent de la physico-chimie des surfaces. Si les interactions entre les surfaces sont répulsives, la lubrification du contact est favorisée et le régime élastohydrodynamique apparaît donc à plus faibles vitesses que pour des surfaces présentant des interactions attractives. Afin de déterminer le régime

de frottement, l'observation directe du contact et donc de la présence ou non d'un film lubrifiant de fluide est déterminant, mais peu présent dans la littérature [65].

### 3.1.2.2 Régime élastohydrodynamique

Dans le régime élastohydrodynamique, un film de fluide sépare les deux surfaces et le couplage entre la dissipation visqueuse dans le fluide et la déformation des couches molles élastiques, autorisée par leur faible module, gouverne le frottement. Dans ce régime, la force de frottement augmente avec la vitesse (Figure 3.5 en bleu).

De nombreuses études portent sur ce régime [66, 67, 68, 69, 70, 71, 72] et mettent en évidence les conséquences de la déformation de l'hydrogel sur l'établissement du film de lubrifiant dans le contact. Comme illustré sur la Figure 3.6, des calculs 2D modélisant le frottement d'un indenteur cylindrique rigide sur un film de gel montrent une dissymétrie du profil de la surface déformée du gel (comprimé à l'avant et soulevé à l'arrière), à laquelle est associée une dissymétrie du profil de pression dans le film de fluide. La résultante nette de la pression du fluide est donc non nulle, ce qui crée une force normale dite de portance qui tend à soulever le cylindre.

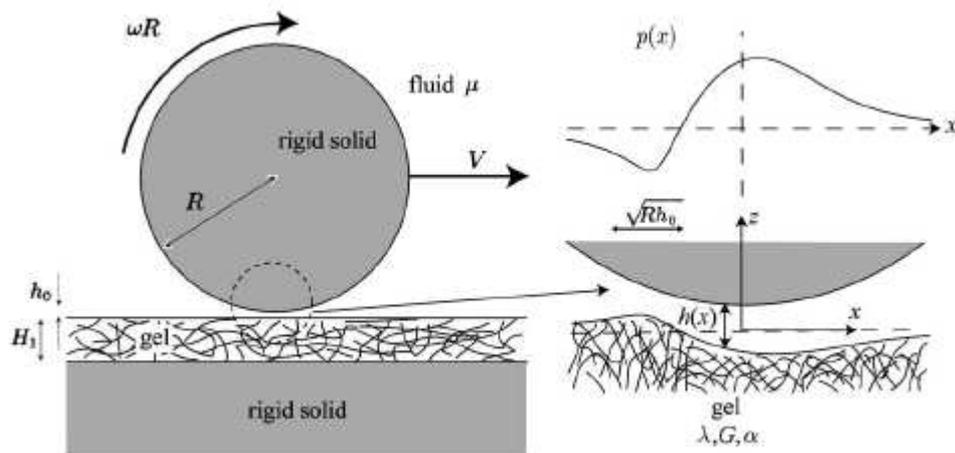


FIGURE 3.6 – Régime de lubrification élastohydrodynamique : cas d'une couche mince élastique. Un cylindre solide roule dans un fluide de viscosité  $\mu$  au-dessus d'un film mince élastique d'épaisseur  $H_l$  déposé sur un substrat solide rigide. Les calculs mettent en évidence une dissymétrie de la distribution de pression entre l'avant et l'arrière du contact, associée à une dissymétrie de la séparation  $h(x)$  entre les surfaces. La dissymétrie du profil de pression  $p(x)$  est à l'origine d'une force de portance d'origine hydrodynamique. Cette figure est extraite de la référence [72].

### 3.1.2.3 Poroélasticité

Enfin, le transport de fluide dans l'hydrogel sous contrainte peut également influer sur les propriétés de frottement.

Comme cela a été décrit théoriquement par Skotheim *et al* [72] pour le régime élastohydrodynamique, l'établissement du film de lubrifiant au sein du contact peut être affecté par la perméation à l'interface gel/film lubrifiant.

La poroélasticité peut aussi avoir un rôle dans le régime de lubrification limite. En effet, sous contraintes, l'hydrogel se déforme et un écoulement se crée dans le réseau de polymère. Une dissipation visqueuse résulte de cet écoulement et peut contribuer à la force de frottement. De tels effets sont suggérés par des expériences pour lesquelles la force de frottement dépend d'un nombre de Péclet, défini comme le rapport entre un temps de résidence dans le contact lié au glissement et un temps caractéristique de drainage [70, 73]. Cependant, ces observations expérimentales n'ont pas été formalisées. Dans le gel, la composante latérale du déplacement peut modifier le profil de pression. Est-ce que la géométrie du contact peut être modifiée de façon analogue à ce qui est observé en régime élastohydrodynamique ? Une force de portance est-elle générée ?

### 3.1.3 Questions ouvertes

Nos films d'hydrogel étant modèles, leur perméabilité et leur module élastique sont contrôlés et homogènes. De plus, l'épaisseur des films est uniforme. Ainsi, nous nous plaçons dans de bonnes conditions pour cette étude. Une des spécificités de notre étude repose sur les taux de confinement très grands (supérieurs à 10), plus importants que ceux rencontrés dans la littérature, avec lesquels les films d'hydrogel sont confinés mécaniquement dans l'eau entre deux substrats rigides. Dans ce cadre de films minces confinés, les pressions deviennent d'autant plus importantes et les phénomènes de drainage sont intensifiés. Nous allons montrer que le confinement géométrique permet une simplification de la description de l'indentation poroélastique.

Les questions suivantes peuvent alors se poser :

- comment comprendre à la fois les effets de la géométrie du contact, des conditions de chargement et des propriétés élastiques et de perméabilité du film d'hydrogel sur l'indentation poroélastique ?
- pouvons-nous tirer profit du grand confinement du contact pour développer un modèle analytique simple de poroélasticité, permettant d'exprimer l'état de drainage du film et les temps associés en fonction des propriétés du réseau ??

Ensuite, nous nous demandons si cette description peut être étendue au régime de frottement, dans des conditions où il n'y a pas de film lubrifiant (cf § 3.3.2.1).

- Comment la dissipation visqueuse liée à l'écoulement dans les pores contribue-t-elle à la force de frottement ?
- Quel est le rôle de la poroélasticité sur la géométrie du contact ? Plus précisément, la modification du champ de pression dans les pores induite par le déplacement latéral peut-elle modifier les conditions d'établissement du contact ?
- Pouvons-nous, de manière similaire au contact statique, développer un modèle simple de contact poroélastique en situation de glissement ?
- Enfin, quel rôle joue la poroélasticité dans la mise en glissement du film d'hydrogel ?

Ces questions sont traitées dans des conditions où le drainage n'induit pas de transition de phase dans le réseau de polymère. L'induction de transitions au cours du drainage poroélastique est l'objet du chapitre suivant.

## **3.2 Cinétique de drainage d'un film de gel confiné dans un contact statique**

Dans cette partie, nous étudions le comportement poroélastique de films minces d'hydrogel greffés de manière covalente sur des substrats rigides de verre. Pour éviter les différentes transitions possibles (vitreuse, LCST) qui seront étudiées dans le chapitre 4, l'étude est menée sur des films caoutchoutiques de poly(PEGMA).

### **3.2.1 Dispositif expérimental**

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la variation temporelle de l'indentation résultant du drainage du film sous une force normale constante appliquée quasi-instantanément. Pour cela, nous mesurons la variation de l'épaisseur du film sous une force normale statique.

L'étude de l'indentation normale des films de poly(PEGMA) a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental montré sur la Figure 3.7. Le dispositif s'adapte sur un microscope inversé pour une visualisation optimale du contact.

Les expériences sont réalisées à force normale imposée  $F$  en indentant un film d'hydrogel à la surface d'un substrat de verre avec un indenteur sphérique rigide (lentille de verre BK7 avec un rayon de courbure de 5,2 ou 20,7 mm). Le contrôle de la force normale s'effectue au moyen d'un double cantilever fixé à une platine de translation manuelle. La déflexion des lames est mesurée en continu par un capteur optique de haute précision (Philtec, Model D25) et un miroir localisé à l'extrémité du cantilever. Elle est convertie en force normale en utilisant la valeur calibrée de la raideur du cantilever. La résolution sur la force normale est de 1 mN.

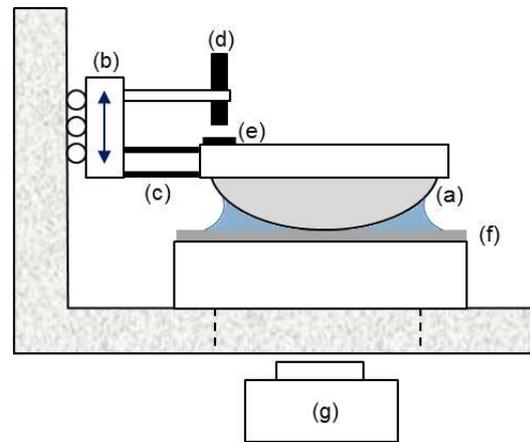


FIGURE 3.7 – Schéma du dispositif d'indentation. Une lentille de verre sphérique (a) est fixée à une platine de translation verticale (b) au moyen d'un cantilever avec deux lames flexibles (c). Pendant l'application d'une force normale, une mesure de la déflexion du cantilever au moyen d'une fibre optique (d) et d'un miroir (e) permet de déterminer la force normale appliquée sur le film (f) gonflé par une goutte d'eau. Les images de la zone de contact en réflexion à travers le film sont enregistrées avec un microscope inversé et une caméra CCD (g) avec un éclairage en lumière monochromatique ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ).

La mesure de l'indentation du film par la lentille est déduite des mesures d'interférences optiques en réflexion (Figure 3.8). La visualisation du contact sous éclairage monochromatique ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) se fait à l'aide d'un microscope inversé équipé d'une caméra CCD en noir et blanc ( $2048 \times 2048 \text{ pixels}^2$ , 8 bits) avec des fréquences d'acquisition variant entre 40 Hz et 10 Hz entre le début et la fin des expériences. L'acquisition des signaux de force est réalisée en parallèle. La variation temporelle d'intensité des franges d'interférences formées entre le substrat de verre plan et la lentille de verre sphérique permet de déterminer la variation de distance entre ces deux surfaces.

L'indentation au centre du contact  $\delta$  est définie comme l'enfoncement de la lentille dans le film :  $\delta = e_0 - \Delta e$ . Les mesures interférométriques fournissent des mesures relatives d'épaisseur. Pour définir le zéro d'indentation, nous nous référons à l'augmentation brutale du signal de force normale correspondant à la mise au contact de la lentille et du film (cf Figure 3.9). Les détails de la mesure sont décrits dans l'annexe B.

L'étude est réalisée sur deux films de poly(PEGMA) d'épaisseurs sèches de 1,9 et 3,5  $\mu\text{m}$  et d'épaisseurs gonflées dans l'eau  $e_0$  de 5 et 9  $\mu\text{m}$ . Le contact est toujours immergé dans l'eau à l'aide d'une goutte d'eau déionisée. Nous avons vérifié que les forces capillaires  $F_c$  causées par le ménisque d'eau étaient négligeables par rapport aux forces normales appliquées ( $F_c \approx$  quelques mN). Au début des expériences d'indentation, la force normale désirée, comprise entre 10 mN et 1 N, est appliquée

manuellement en une seconde environ à l'aide de la platine de translation (Figure 3.9). A l'issue de cette étape de chargement, il a été vérifié que la variation de la déflexion du cantilever résultant des changements de l'indentation du film d'hydrogel au cours du temps n'induit pas de diminution significative (moins de 5%) de la force normale au cours des expériences. Il a également été vérifié par un calcul de contact élastique [74] (cf annexe C) que le substrat de verre et la lentille ne se déforment pas sous les forces normales appliquées (déformée inférieure à 0,5% de l'indentation). Cela est confirmé expérimentalement par l'analyse des anneaux de Newton. Cette analyse fournit le profil radial de la distance entre le substrat de verre et la lentille. Ce profil correspond bien à celui d'une sphère dont la courbure est celle de la lentille, et ce pendant tout le drainage.

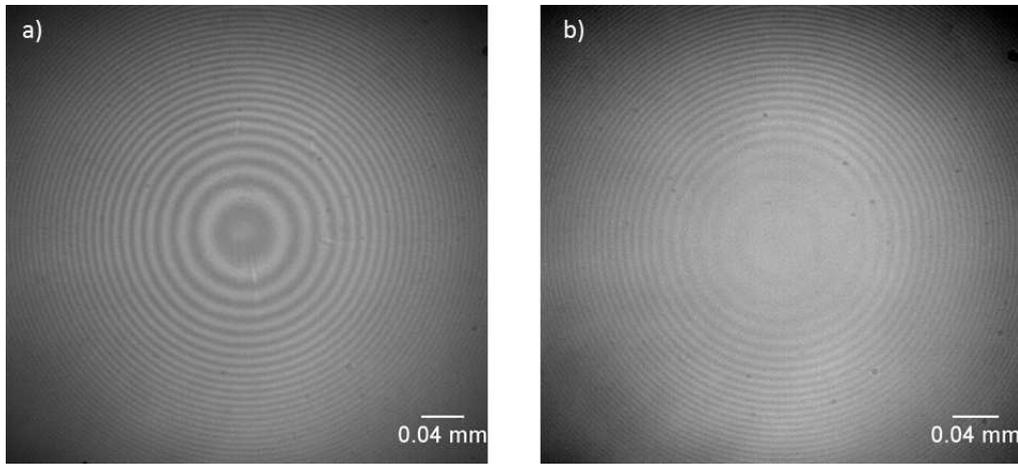


FIGURE 3.8 – Images d'un contact lentille de verre/film de poly(PEGMA) d'épaisseur  $e_0 = 5 \mu\text{m}$ /substrat de verre en éclairage monochromatique ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) avec une force normale  $F = 920 \text{ mN}$ . Les anneaux sont les franges d'égale épaisseur. a) En début d'indentation, les anneaux d'interférences sont bien visibles sur l'intégralité du contact. b) En fin d'indentation, le contraste diminue au centre du contact. En effet, quand le drainage est important, l'indice optique du film de poly(PEGMA) tend vers 1,48, l'indice du poly(PEGMA) à l'état sec. La différence d'indice avec le verre BK7 ( $n_{BK7} = 1,52$ ) est alors trop faible pour pouvoir distinguer les franges.

Lors de la mise au contact, nous vérifions qu'un film d'eau n'est pas piégé entre la lentille rigide et le film mince d'hydrogel qui serait déformé élastiquement. D'une part, les images le confirment par la visualisation de la zone de contact grâce à la différence d'indice entre le film de gel gonflé et l'eau comme l'illustre la Figure 3.10 : la zone de contact présente une intensité moyenne plus faible qu'en-dehors du contact due à des coefficients de réflexion de la lumière différents dans le contact et hors contact. De plus, les calculs appuient cette observation. Nous nous reportons à une estimation théorique de la déformation élastique de revêtements mous due aux forces de lubrification [75]. Pour les taux de confinement utilisés dans notre étude,

et une épaisseur de film d'eau de quelques  $\mu m$  avant le chargement du contact, ces calculs indiquent que la déformation du film d'hydrogel doit être inférieure à quelques nm. Ainsi, nous considérons qu'il n'y a pas de film d'eau piégé dans le contact.

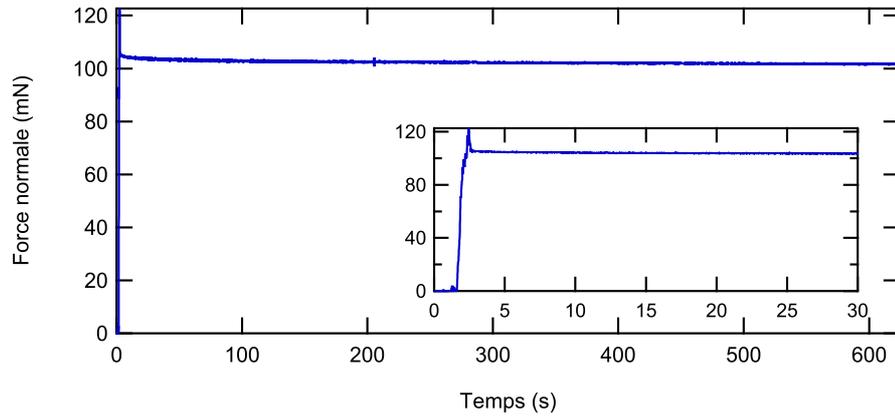


FIGURE 3.9 – Force normale en fonction du temps. L'encart est un agrandissement de la mise au contact, détectée par une augmentation brutale de la force. Elle dure environ 2 s : nous vérifierons que ce temps est court devant les temps poroélastiques.

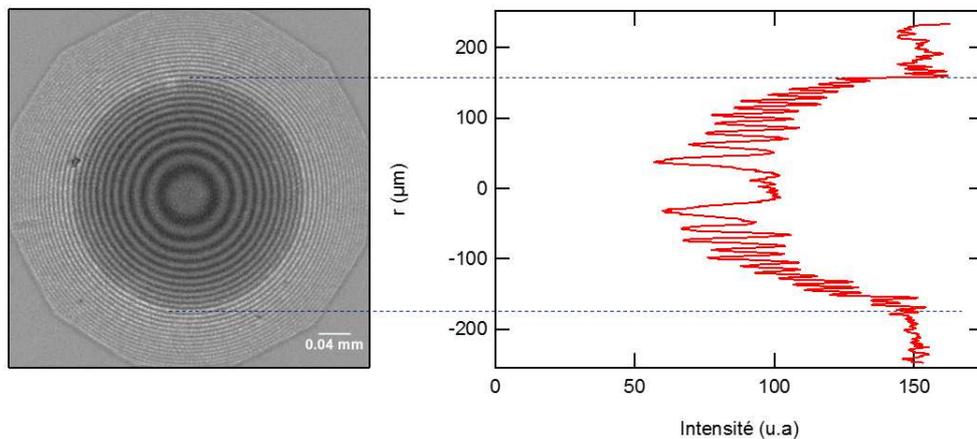


FIGURE 3.10 – Visualisation du contact sur un film de PDMA d'épaisseur gonflée  $e_0 = 4,5 \mu m$ . A droite : profil d'intensité le long du diamètre vertical. Les oscillations correspondent aux franges d'interférences et le niveau moyen d'intensité plus faible du disque central correspond à la zone de contact.

### 3.2.2 Résultats

La Figure 3.11 présente un exemple-type de la cinétique d'indentation mesurée avec des forces normales appliquées croissantes sur un film de poly(PEGMA)

d'épaisseur gonflée dans l'eau  $e_0 = 9 \mu\text{m}$  (indenteur sphérique en verre de rayon de courbure 5,2 mm). En quelques dizaines de secondes, l'indentation atteint progressivement une valeur d'équilibre  $\delta_\infty$  correspondant à des conditions de contact avec un grand taux de confinement ( $a/e_0 \gg 10$ ). L'indentation finale augmente avec la force normale appliquée, comme détaillé dans l'encart de la Figure 3.11 : une quantité plus importante d'eau est drainée du contact quand la force augmente. Cependant, l'encart de la Figure 3.11 montre que l'indentation finale sature à une valeur maximale  $\delta_{max}$  d'environ  $7 \mu\text{m}$  (indiquée par la ligne pointillée) quand la force normale augmente. Cette valeur maximale peut être comparée à l'indentation  $\delta_{sec}$  correspondant au drainage complet du film à l'issue de l'indentation poroélastique. En négligeant l'indentation du film à l'état complètement drainé,  $\delta_{sec}$  peut s'exprimer simplement :

$$\delta_{sec} = e_0 - e_{sec} = e_{sec}(S - 1) \quad (3.2)$$

Pour le film considéré dans la Figure 3.11 ( $S = 2,6$  et  $e_{sec} = 3,5 \mu\text{m}$ ), le calcul conduit à  $\delta_{sec} = 5,6 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire une valeur plus petite que la valeur mesurée de  $\delta_{max}$ . En considérant l'indentation élastique du film à l'état complètement drainé, ce résultat indique que la valeur maximale d'indentation du film de poly(PEGMA) correspond à un état complètement drainé du réseau de polymère.

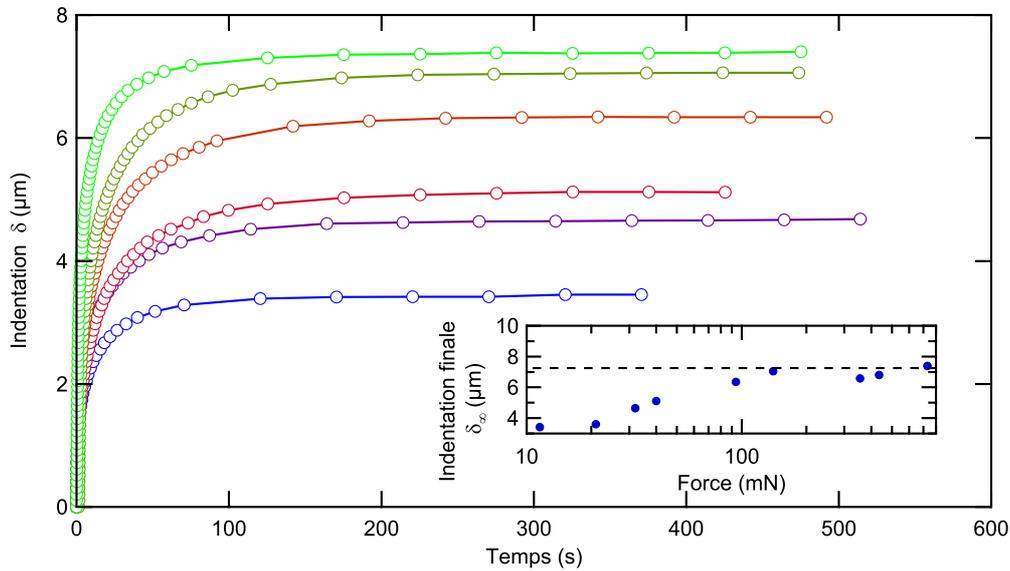


FIGURE 3.11 – Indentation  $\delta$  d'un film de poly(PEGMA) d'épaisseur gonflée  $e_0 = 9 \mu\text{m}$  en fonction du temps pour différentes forces normales (rayon de courbure de l'indenteur : 5,2 mm). Forces normales appliquées du bas vers le haut : 11, 32, 40, 94, 140 et 730 mN. Encart : Indentation finale  $\delta_\infty$  en fonction de la force normale appliquée. Les lignes continues sont des guides pour les yeux.

De manière indépendante, des expériences de raideur latérale de contact (cf

paragraphe 4.2.1) ont été menées pour étudier les éventuels changements de propriétés de cisaillement lors du drainage des films de poly(PEGMA). Aucun changement significatif du module de cisaillement n'a été observé au cours de l'indentation poroélastique de contacts, même aux plus grandes forces normales pour lesquelles  $\delta_\infty = \delta_{max}$ . Le module de cisaillement mesuré à l'air comme dans l'eau est de  $60 \pm 10$  kPa. Ainsi, il peut être conclu que le module de cisaillement des films de poly(PEGMA) reste constant dans les limites de résolution de la mesure quel que soit le contenu en eau. Cela est cohérent avec le fait que ce polymère reste caoutchoutique quel que soit son état d'hydratation.

### 3.2.3 Modèle poroélastique d'un contact confiné

Afin de décrire la cinétique d'indentation mesurée sur les films caoutchoutiques de poly(PEGMA), un modèle poroélastique approché d'un contact confiné est développé dans cette partie. L'objectif est de décrire l'indentation finale et l'ensemble de la courbe de cinétique d'indentation en fonction des paramètres physiques du réseau de polymère.

La configuration du contact est schématisée dans la Figure 3.12. Le film de gel est supposé parfaitement greffé au substrat et le contact entre le film et la sphère est considéré sans frottement. La sphère et le substrat en verre sont pris comme des substrats parfaitement rigides. Le modèle développé est fondé sur une approximation de film mince, c'est-à-dire que le contact est confiné géométriquement avec une taille de contact  $a$  très grande devant l'épaisseur du film  $e_0$  (ou de manière équivalente  $\sqrt{R\delta}/e_0 \gg 1$ ). Dans cette approximation, la déformation en cisaillement du film de gel est considérée comme négligeable, c'est-à-dire que seules les composantes verticales du déplacement dans le film sont prises en compte. De même, l'hypothèse est faite d'une déformation du film nulle à l'extérieur du contact ( $r > a$ ).

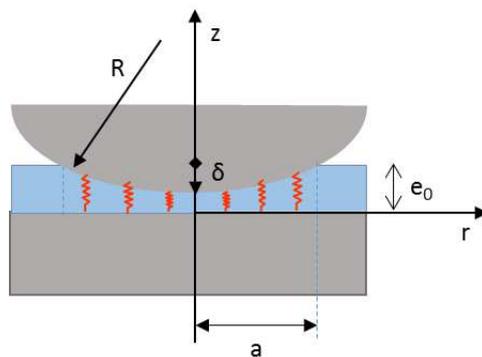


FIGURE 3.12 – Schéma de l'indentation oedométrique par une sphère rigide d'une couche élastique sur un substrat rigide.

La réponse poroélastique temporelle de l'hydrogel est décrite en se basant sur

la théorie de Biot [52, 76]. L'hydrogel est traité comme un continuum poreux avec la pression dans les pores comme variable d'état. La réponse constitutive poroélastique donnant la dépendance de la déformation et du contenu en fluide en fonction de la contrainte et de la pression dans les pores est ensuite couplée avec la loi de Darcy pour le transport de fluide dans les pores.

Au temps  $t = 0$ , une force normale d'indentation  $F$  est instantanément appliquée sur le film gonflé d'épaisseur initiale  $e_0$ . En considérant  $R \gg \delta$  et  $R \gg e_0$ , l'indenteur sphérique est approximé par une parabole. Le déplacement vertical  $u_z$  dans le film peut alors s'exprimer :

$$u_z(z, r, t) = z\varepsilon(r, t) \quad r \leq a \quad (3.3)$$

$$u_z(z, r, t) = 0 \quad r > a \quad (3.4)$$

où la déformation verticale  $\varepsilon(r, t)$  peut s'écrire :

$$\varepsilon(r, t) = \frac{e_0 - e}{e_0} = \frac{\delta(t) - r^2/2R}{e_0} \quad (3.5)$$

avec  $\delta$  l'indentation et  $R$  le rayon de courbure de l'indenteur sphérique. En accord avec la théorie développée par Biot [76], la contrainte se décompose en deux parties : l'une générée par la pression hydrostatique  $p$  de l'eau dans les pores et l'autre induite par la contrainte élastique dans le réseau de polymère. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, la contrainte normale  $\sigma$  dans le film s'écrit donc :

$$\sigma(r, t) = \tilde{E}\varepsilon(r, t) + p \quad (3.6)$$

où  $\tilde{E}$  est le module de compression uniaxiale (ou oedométrique) du réseau de polymère à l'état drainé défini comme :

$$\tilde{E} = \frac{2G(1 - \nu)}{1 - 2\nu} \quad (3.7)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du réseau de polymère drainé et  $G$  est son module de cisaillement. Dans l'équation (3.6), la convention utilisée associe une tension hydrostatique à une pression de pore positive. Nous pouvons remarquer que le premier terme du membre droit de l'équation (3.6) correspond à la formulation du modèle de fondation élastique de Winkler [77] dans laquelle la nature oedométrique du module est prise en compte. La description de l'indentation d'une couche mince élastique par un modèle oedométrique a été validée en élasticité linéaire par Gacoin *et al* [78].

Par ailleurs, la conservation du volume de fluide dans le gel s'écrit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (3.8)$$

où  $\vec{J}$  est le flux de fluide. De par le confinement géométrique ( $e_0 \ll a$ ), l'approximation de lubrification est valide et  $J_r$  est la seule composante significative du flux. Le flux est par ailleurs relié à la pression dans les pores  $p$  par la loi de Darcy :

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} p \quad (3.9)$$

Dans notre géométrie, la composante radiale du flux  $J_r$  du fluide dans le réseau poreux de polymère est reliée au gradient de pression par la loi de Darcy :

$$J_r = -\kappa \frac{dp}{dr} \quad (3.10)$$

avec  $\kappa = D_p/\eta$  où  $D_p$  est la perméabilité du réseau de polymère et  $\eta$  est la viscosité du solvant.  $\kappa$  est considéré comme uniforme et indépendant de la concentration en eau. L'insertion de l'équation (3.10) dans l'équation (3.8) donne :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\kappa \Delta p \quad (3.11)$$

soit :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad r \leq a \quad (3.12)$$

A partir des équations (3.5) et (3.12), la relation entre la vitesse d'indentation  $\dot{\delta}$  et le gradient de pression est exprimé comme :

$$\dot{\delta}(t) = -e_0 \kappa \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (3.13)$$

où  $(\dot{\phantom{x}})$  représente une dérivée temporelle. L'équation différentielle ci-dessus peut être résolue en prenant comme condition aux limites une pression nulle dans les pores en bord du contact ( $r = a$ ) à tout instant.

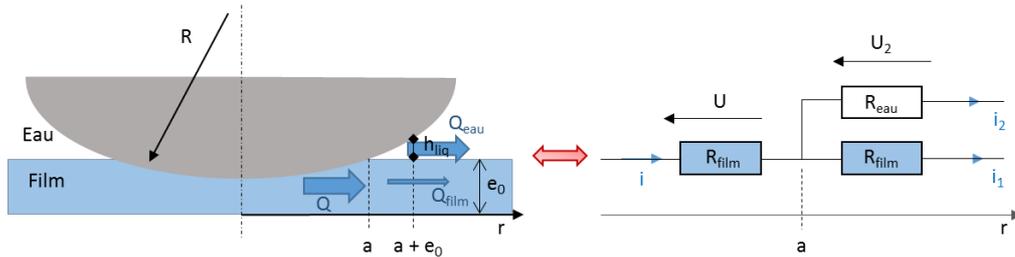


FIGURE 3.13 – Schéma du circuit électrique équivalent au circuit hydraulique. L'intensité  $i$ , la tension  $U$  et les résistances  $R_{\text{eau}}$  et  $R_{\text{film}}$  sont respectivement les analogues du débit volumique  $Q$ , de la différence de pression  $\Delta P$  et des résistances hydrauliques dans le coin de liquide et dans le film.

Nous vérifions que cette hypothèse de pression nulle dans le film en dehors du contact est raisonnable. En dehors du contact, la déformation du film est nulle donc

d'après l'équation (3.11),  $\Delta p = 0$ . Le film n'étant plus confiné, l'écoulement se fait à deux dimensions, selon les directions transverse  $z$  et radiale  $r$  :  $\Delta p = 0 = \Delta_z p + \Delta_r p$  soit  $\frac{\Delta p}{\Delta z^2} = -\frac{\Delta p}{\Delta r^2}$  ou encore  $\Delta z = \Delta r$ . Dans la direction transverse  $z$ , la variation de pression se fait sur une distance caractéristique  $\Delta z$  égale à l'épaisseur  $e_0$ . Par conséquent, dans la direction radiale, la variation de pression se fait sur la même distance  $\Delta r = e_0$  : à une distance  $e_0$  du bord de contact, la pression s'annule. La pression devient donc égale à celle dans le coin de liquide sur une distance radiale  $e_0 \ll a$  que nous négligerons.

Calculons maintenant la surpression due à l'écoulement dans le coin de liquide à une distance  $e_0$  de la ligne de contact. La situation est équivalente à l'analogie électrique représenté sur la Figure 3.13. L'intensité  $i$ , la tension  $U$  et les résistances  $R$  sont respectivement les analogues du débit volumique  $Q$ , de la différence de pression  $\Delta P$  et des résistances hydrauliques. Nous définissons donc la résistance hydraulique comme  $R_h = \frac{\Delta P}{Q}$ . En ordre de grandeur, d'après l'équation de Stokes appliquée à l'écoulement dans le coin de liquide à la distance  $r = e_0$ , le coin a pour épaisseur  $h_{liq} = e_0 \frac{a}{R}$  :

$$\frac{\Delta p}{e_0} = \eta \frac{V}{h_{liq}^2} = \eta \frac{Q_{eau}}{h_{liq}^3 L_\theta} \quad (3.14)$$

avec  $V$  la vitesse caractéristique de l'écoulement,  $Q_{eau}$  son débit et  $L_\theta = 2\pi(a + e_0)$ . La résistance hydraulique par unité de longueur  $R_{h,eau}$  en  $r = a$  dans le coin de fluide s'écrit donc :

$$R_{h,eau} = \frac{\eta R^3}{e_0^2 a^3} \quad (3.15)$$

De plus, d'après la loi de Darcy appliquée à l'écoulement dans le film d'hydrogel d'épaisseur  $e_0$ , il vient en ordre de grandeur :

$$\frac{Q_{film}}{e_0 L_\theta} = \kappa \frac{\Delta P}{e_0} \quad (3.16)$$

La résistance hydraulique par unité de longueur  $R_{h,film}$  en  $r = a$  dans le film s'écrit alors :

$$R_{h,film} = \frac{1}{\kappa} \quad (3.17)$$

Ainsi le rapport des deux résistances hydrauliques du coin de liquide et du film s'écrit :

$$\frac{R_{h,eau}}{R_{h,film}} = \frac{D_p R^3}{e_0^2 a^3} \quad (3.18)$$

Avec les valeurs typiques  $R = 20$  mm,  $e_0 \approx 5$   $\mu$ m,  $a \approx 350$   $\mu$ m et avec une perméabilité typique  $D_p \approx 10^{-19}$  m<sup>2</sup> (cf §3.2.4),  $\frac{R_{h,eau}}{R_{h,film}} \approx 10^{-3}$ . Comme nous pouvons nous y attendre, la résistance à l'écoulement est plus importante dans le film que dans le fluide. Dans le circuit équivalent représenté sur la Figure 3.13, il apparaît alors que  $i_1 \ll i_2$ , soit  $i \approx i_2$  donc  $U = R_{film} i \gg U_2 = R_{eau} i_2$ . Ainsi, la surpression due à

l'écoulement dans le coin de liquide à une distance  $e_0$  de la ligne de contact (équivalente à  $U_2$ ) est négligeable devant celle due à l'écoulement dans le film (équivalente à  $U$ ). A une distance  $e_0 \ll a$  du bord du contact, la pression dans les pores peut être considérée comme nulle et nous prendrons  $p(r = a) = 0$  comme condition aux limites.

Ainsi, le profil radial de pression dans les pores s'obtient en résolvant l'équation différentielle (3.13) avec cette condition aux limites. La solution obtenue est un profil parabolique qui s'écrit :

$$p(r, t) = -\frac{\dot{\delta}}{e_0} \frac{1}{4\kappa} (r^2 - a^2) \quad (3.19)$$

De plus, la taille  $a$  du contact est obtenue en imposant que la force appliquée  $F$  soit égale à l'intégrale sur l'aire du contact de la contrainte normale  $\sigma(r, t)$ , donnée par l'équation (3.6) :

$$F = \int_0^{a(t)} dr \sigma 2\pi r = 2\pi \int_0^{a(t)} dr r (\tilde{E}\varepsilon + p) \quad (3.20)$$

En injectant les équations (3.5) et (3.19) dans l'équation (3.20), et en utilisant  $a(t) = \sqrt{2R\delta}$ , cela conduit à l'équation différentielle :

$$\delta^2 \left( \tilde{E} + \frac{R\dot{\delta}}{2\kappa} \right) = \frac{F e_0}{\pi R} \quad (3.21)$$

Quand  $t \rightarrow \infty$ ,  $\dot{\delta} = 0$  et la valeur finale de l'indentation est :

$$\delta_\infty = \left[ \frac{F e_0}{\pi R \tilde{E}} \right]^{1/2} \quad (3.22)$$

Il peut être remarqué que l'indentation finale  $\delta_\infty$  dans l'équation (3.22) n'est pas bornée quand la force normale  $F$  augmente. Physiquement, l'indentation maximale qui peut être atteinte est évidemment limitée par l'indentation du film de polymère complètement drainé.

L'équation (3.21) peut se réécrire de manière adimensionnée comme :

$$\Delta^2 (1 + \tau \dot{\Delta}) = 1 \quad (3.23)$$

où  $\Delta = \delta/\delta_\infty$  et  $\tau$  le temps caractéristique de poroélasticité défini par :

$$\tau = \frac{1}{2\kappa} \left[ \frac{R e_0 F}{\pi \tilde{E}^3} \right]^{1/2} \quad (3.24)$$

L'équation différentielle (3.23) peut être intégrée avec  $T = \frac{t}{\tau}$  et conduit à :

$$T = -\Delta + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 + \Delta}{1 - \Delta} \right) = -\Delta + \operatorname{argth}(\Delta) \quad (3.25)$$

Aux temps courts, c'est-à-dire quand  $\Delta \ll 1$ , la dépendance temporelle de l'indentation normalisée obéit asymptotiquement à une loi de puissance :

$$\Delta \sim T^{1/3} \quad (3.26)$$

tandis qu'aux temps longs, elle peut s'approximer par :

$$\Delta \sim 1 - e^{-2T} \quad (3.27)$$

Remarquons que ce modèle ne permet pas de décrire les tout premiers instants pour lesquels le film de gel est incompressible ( $\nu = 0,5$ ). En effet, dans ce cas, la valeur du module oedométrique  $\tilde{E}$  diverge.

### 3.2.4 Validation du modèle

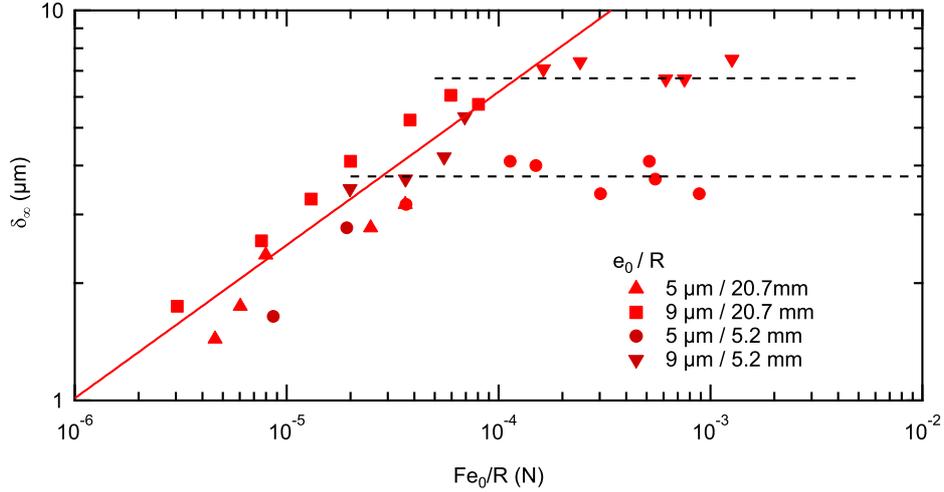


FIGURE 3.14 – Indentation finale  $\delta_\infty$  en fonction de la force normale réduite  $Fe_0/R$  pour des films de poly(PEGMA) de différentes épaisseurs  $e_0$  avec différents rayons de courbure d'indenteur  $R$ . Les lignes horizontales pointillées correspondent à l'indentation maximale  $\delta_{sec}$  calculée à partir de l'équation (3.2). La ligne continue correspond à un ajustement par une loi de puissance avec l'exposant  $\alpha = 0,44 \pm 0,09$  de tous les points expérimentaux vérifiant  $\delta_\infty < \delta_{sec}$ .

La validité du modèle d'indentation poroélastique développé dans la partie précédente est tout d'abord examinée à partir de l'étude systématique des indentations finales  $\delta_\infty$  en fonction de l'épaisseur du film  $e_0$ , du rayon de courbure de l'indenteur  $R$  et de la force appliquée  $F$ . Comme suggéré par l'équation (3.22), les valeurs expérimentales  $\delta_\infty$  sont représentées en fonction de  $Fe_0/R$  dans la Figure 3.14. Dans cette figure, les lignes horizontales pointillées correspondent à l'indentation maximale calculée à partir de l'équation (3.2) pour les deux épaisseurs de film considérées. Les valeurs maximales d'indentation mesurées pour les valeurs les plus

grandes de  $F e_0/R$  sont légèrement supérieures à ces limites. Cela indique un état complètement drainé des films. En accord avec la prédiction théorique (équation (3.22)), toutes les données vérifiant  $\delta_\infty < \delta_{max}$  suivent une loi de puissance en  $F e_0/R$  avec un exposant  $\alpha = 0,44 \pm 0,09$ . Cette valeur est raisonnablement proche de la valeur théorique ( $\alpha = 0,5$ , cf équation (3.22)) si la dispersion des données expérimentales est considérée.

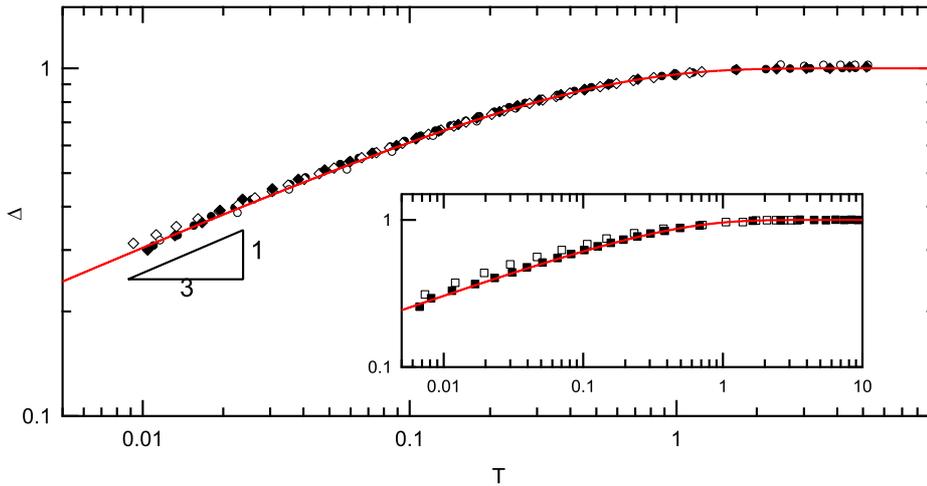


FIGURE 3.15 – Représentation log-log de l'indentation normalisée  $\Delta = \delta/\delta_\infty$  en fonction du temps adimensionné  $T = t/\tau$  pour différentes conditions de contact (épaisseur de film :  $e_0 = 9 \mu\text{m}$ ). (○)  $R = 20,7 \text{ mm}$ ,  $F = 7 \text{ mN}$ ; (◇)  $R = 20,7 \text{ mm}$ ,  $F = 88 \text{ mN}$ ; (●)  $R = 5,2 \text{ mm}$ ,  $F = 32 \text{ mN}$ ; (◆)  $R = 5,2 \text{ mm}$ ,  $F = 11,5 \text{ mN}$ . Pour chaque jeu de données,  $\Delta$  et  $\tau$  sont obtenus par ajustement par l'équation (3.25). Encart :  $e_0 = 5 \mu\text{m}$  et (□)  $R = 20,7 \text{ mm}$ ,  $F = 25 \text{ mN}$ ; (■)  $R = 5,2 \text{ mm}$ ,  $F = 20 \text{ mN}$ . Lignes rouges : variations théoriques de  $\Delta$  avec  $T$  (équation (3.25)).

Pour obtenir le temps caractéristique poroélastique  $\tau$ , les cinétiques d'indentation sont systématiquement ajustées en utilisant l'équation (3.25) avec  $\tau$  et  $\delta_\infty$  comme paramètres d'ajustement. Des exemples d'ajustements sont donnés dans une représentation adimensionnelle (Figure 3.15) avec le temps  $t$  et l'indentation  $\delta$  normalisés respectivement par le temps poroélastique  $\tau$  et l'indentation finale  $\delta_\infty$  issus de l'ajustement. Les données aux temps courts ( $t/\tau < 0,01$ ) ne sont pas représentées car le modèle développé est alors invalide à cause de l'incompressibilité du film. Le graphique principal ainsi que l'encart montrent que les données expérimentales obtenues avec deux épaisseurs de film  $e_0$ , différents rayons de courbure  $R$  et forces normales appliquées  $F$ , se superposent sur une courbe maîtresse.

Ainsi, il apparaît que le modèle permet de décrire précisément la cinétique d'indentation sur les gammes considérées d'épaisseurs de film et de conditions de contact. Nos hypothèses de contact oedométrique et de milieu poreux homogène, avec un module oedométrique  $\tilde{E}$  et une perméabilité  $D_p$  indépendants de l'état

d'hydratation, sont donc validées. Les temps caractéristiques  $\tau$  extraits des ajustements sont reportés dans un graphique log-log en fonction de  $Fe_0R$  dans la Figure 3.16. En accord avec la prédiction théorique (équation (3.24)), ils suivent une loi de puissance en  $Fe_0R$  avec un exposant  $\beta = 0,52 \pm 0,06$  qui est très proche de la prédiction de 0,5.

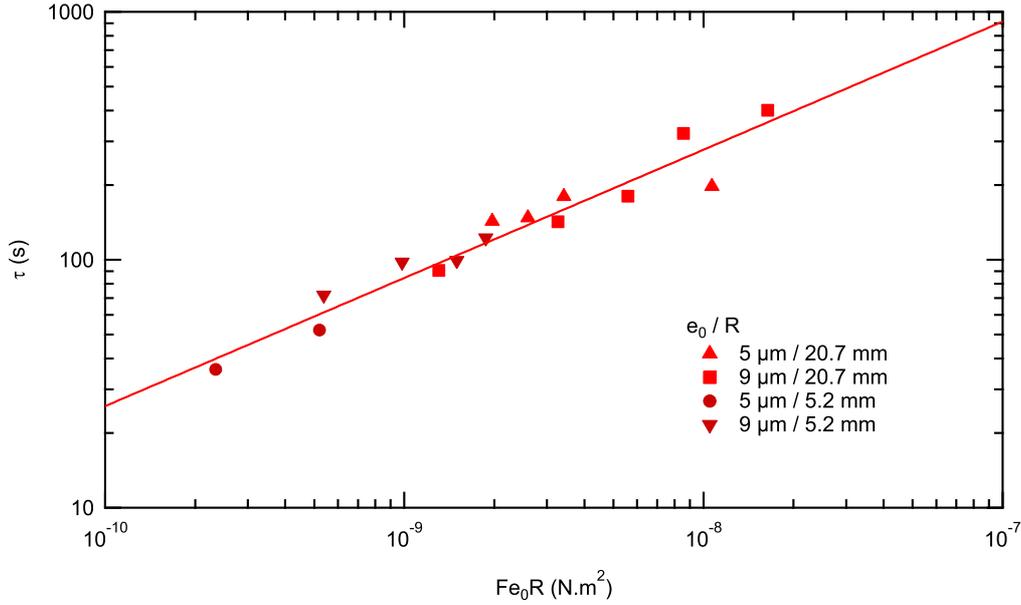


FIGURE 3.16 – Temps caractéristique poroélastique  $\tau$  en fonction de  $Fe_0R$ . La ligne continue correspond à l'ajustement par une loi de puissance avec l'exposant  $\beta = 0,52 \pm 0,06$ .

Ainsi, la cinétique d'indentation poroélastique des films caoutchoutiques de poly(PEGMA) est correctement décrite par le modèle développé dans la partie 3.2.3. Notre modèle présente l'avantage de fournir des lois d'échelle simples sur la dépendance de l'indentation d'équilibre et du temps poroélastique vis-à-vis des paramètres de contact et des propriétés des films.

A partir des lois d'échelle obtenues sur l'indentation finale  $\delta_\infty$  et sur le temps caractéristique de drainage  $\tau$ , une estimation en ordre de grandeur des propriétés (module oedométrique  $\tilde{E}$  et perméabilité  $D_p = \kappa\eta$ ) des films de gel étudiés peut être obtenue. Pour les films de poly(PEGMA), l'ajustement de  $\delta_\infty = f \left[ \left( \frac{Fe_0}{R} \right)^{1/2} \right]$  par une droite fournit le module oedométrique  $\tilde{E} = (6 \pm 2) 10^5$  Pa. Nous en déduisons, par l'ajustement de  $\tau = f \left[ (Fe_0R)^{1/2} \right]$  par une droite, la perméabilité  $D_p = 4,5 \pm 2,5 10^{-19}$  m². 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  $4 \pm 1,5$  nm. Cette estimation est en

bon accord avec la littérature : par exemple, Chan *et al* [56] ont trouvé une taille de pores de l'ordre de 2 nm pour un réseau PEGMA/PEGDMA (PEGMA avec deux fonctions acrylates) 90/10 % en masse.

Dans cette partie, nous avons clairement mis en évidence le rôle de la poroélasticité dans un contact statique. Maintenant, qu'en est-il de son rôle dans le frottement ? Le déplacement latéral va induire une modification du champ de pression. Quels en sont les effets ?

### 3.3 Rôle du drainage poroélastique dans le frottement

Dans cette partie, nous étudions la contribution des effets poroélastiques aux propriétés de frottement de films minces d'hydrogel confinés entre des substrats rigides en verre. Nous nous demandons si les écoulements de perméation dans le gel contribuent au frottement lorsqu'un indenteur se déplace sur le film, et comment nous pouvons les décrire.

De la même manière qu'au paragraphe précédent, nous souhaitons réaliser l'étude dans le régime caoutchoutique, en dehors de toute transition de type LCST ou vitreuse. Cependant, avec les films caoutchoutiques de poly(PEGMA), des endommagements sont systématiquement observés lorsqu'ils sont mis en frottement contre une lentille de verre. Pour cette raison, l'étude est menée sur des films de PDMA, plus résistants mécaniquement, mais dans des conditions de contact choisies pour que la fraction volumique en eau dans le film d'hydrogel reste toujours supérieure à la fraction correspondant à la transition vitreuse  $\phi_g = 14\%$  calculée par la loi de Flory-Fox (cf partie 1.1.1), de telle sorte que le PDMA est toujours à l'état caoutchoutique.

#### 3.3.1 Dispositif expérimental

L'étude du frottement des films d'hydrogel a été réalisée à l'aide d'un dispositif expérimental développé précédemment au laboratoire pour l'étude du frottement d'élastomères. Durant cette thèse, nous l'avons adapté à l'étude du frottement d'hydrogels dans l'eau.

Si le dispositif de départ permettait de mesurer la force de frottement et l'enfoncement en maintenant une force normale et une vitesse de glissement imposées, il a fallu développer un système d'optique adapté afin de visualiser les contacts. En effet, nous avons voulu mesurer la taille et la forme du contact afin de pouvoir caractériser précisément le frottement sur les films de gel. Les films étant minces (au  $\mu m$ ), une mesure par interférométrie en lumière blanche s'est révélée adaptée. Pour obtenir des images contrastées des contacts alors que ceux-ci se faisaient sur des hydrogels à 50% d'eau immergés dans l'eau (donc d'indices optiques très proches),

nous avons dû améliorer le contraste optique drastiquement. Pour cela, nous avons monté un dispositif optique permettant d'éliminer toute réflexion parasite, montage dit de RICM pour Reflexion Interference Contrast Microscopy. La visualisation du contact dans l'eau, rarement réalisée dans la littérature, est un outil supplémentaire afin d'obtenir une meilleure compréhension du frottement.

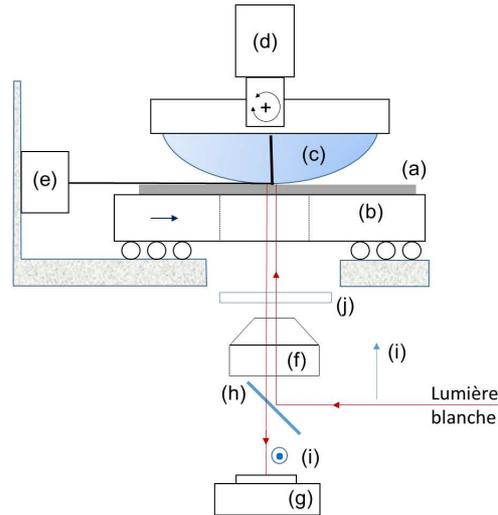


FIGURE 3.17 – Schéma du dispositif de frottement. Le substrat de verre revêtu d'un film d'hydrogel (a), fixé sur une platine de translation linéaire (b) est mis au contact d'une lentille de verre sphérique (c) sous une force normale imposée par un actionneur linéaire (d) utilisé en mode asservi. La force de frottement est enregistrée le long du plan de contact par l'intermédiaire d'un capteur à jauge de contrainte (e) lié à la lentille de verre par des lames minces en acier. Les images du contact sont enregistrées sous un éclairage en lumière blanche ou monochromatique ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) en utilisant un objectif (f), une caméra CMOS (g) et un ensemble optique constitué d'une lame semi-réfléchissante (h), de deux polariseurs croisés (i) et d'une lame quart d'onde (j).

La Figure 3.17 présente le schéma du dispositif expérimental. Le substrat de verre revêtu d'un film mince d'hydrogel est fixé à une platine de translation linéaire (M.403, Physik Instrument) qui permet un déplacement latéral à vitesse imposée (de  $0,001$  à  $1 \text{ mm s}^{-1}$ ). Un actionneur linéaire (V.275, Physik Instrument) utilisé en mode asservi permet d'appliquer une force normale comprise entre  $50$  et  $1000 \text{ mN}$  à une lentille de verre sphérique de rayon de courbure  $R = 25,9 \text{ mm}$ . Pendant les expériences de frottement, la force latérale est mesurée en continu dans le plan du contact à l'aide d'un capteur à jauge de contrainte ( $1 \text{ N}$ , FN 3280, Measurements & Specialities, France) relié au support de la lentille de verre. Les sollicitations dans les directions normale et latérale sont découplées mécaniquement à l'aide d'un ensemble de ressorts à lames. Les expériences sont réalisées soit à l'air, soit dans

l'eau avec le contact immergé dans une goutte d'eau déionisée. Dans le cas des mesures dans l'eau, nous avons vérifié expérimentalement que les forces capillaires  $F_c$  causées par le ménisque d'eau étaient négligeables par rapport aux forces de frottement ( $F_c \approx$  quelques mN).

Pendant le glissement, les images du contact sont enregistrées en continu en utilisant une caméra CMOS ( $600 \times 600$  pixels<sup>2</sup> avec une résolution sur 12 bits) et l'ensemble optique décrit sur la Figure 3.17. La combinaison de polariseurs croisés et d'une lame quart d'onde permet d'éliminer les réflexions parasites et de visualiser le contact, même dans l'eau, et ceci en dépit de la faible différence d'indice entre le film de PDMA gonflé et l'eau.

### 3.3.2 Frottement en régime stationnaire

Dans cette partie, nous nous intéressons au 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  $e_0 = 3,1 \mu\text{m}$ .

#### 3.3.2.1 Résultats

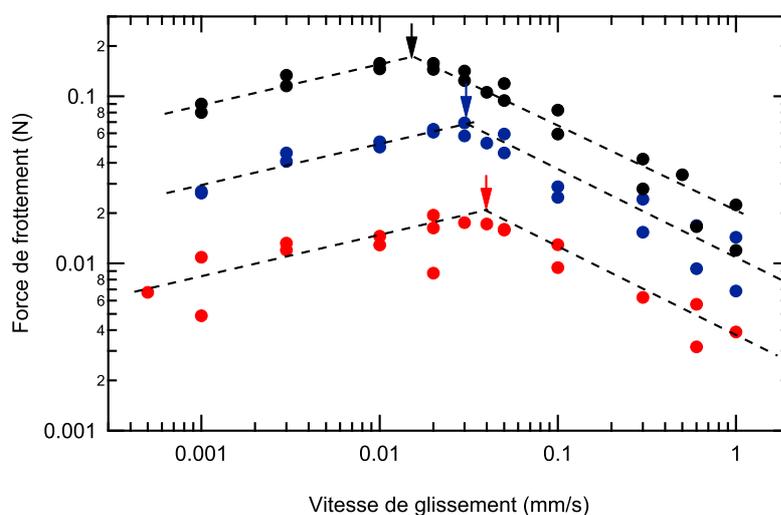


FIGURE 3.18 – Force de frottement  $F_t$  en fonction de la vitesse de glissement  $v$  pour différentes forces normales appliquées. Rouge :  $F = 50$  mN, bleu :  $F = 200$  mN et noir :  $F = 600$  mN. Les flèches colorées indiquent la localisation de la vitesse critique  $v_c$  à laquelle la force de frottement est maximale. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

La Figure 3.18 représente la force de frottement  $F_t$  en fonction de la vitesse de glissement  $v$  pour différentes forces normales appliquées  $F$  comprises entre 50 et 600 mN. Dans la gamme de vitesses étudiée, la force de frottement varie de plus d'un

ordre de grandeur. Un pic de force de frottement est observé à une vitesse critique  $v_c$  qui diminue légèrement quand la force normale appliquée augmente ( $v_c \approx 0,015, 0,03$  et  $0,04 \text{ mm s}^{-1}$  pour  $F = 600, 200$  et  $50 \text{ mN}$  respectivement). Quand la vitesse est inférieure à cette vitesse critique  $v_c$ , la force de frottement augmente avec la vitesse selon une loi de puissance d'exposant  $0,25 \pm 0,05$  pour toutes les forces normales considérées. Inversement, au-dessus de la vitesse critique, la force de frottement décroît avec la vitesse selon une loi de puissance d'exposant  $-0,6 \pm 0,05$ .

En première approche, la présence de ce pic de frottement peut rappeler le frottement de substrats viscoélastiques qui présente un maximum quand la fréquence caractéristique de sollicitation du contact, définie par  $v/a$  (avec  $a$  une taille caractéristique du contact), est proche de la fréquence de transition vitreuse à la température expérimentale [79]. Or, la fréquence caractéristique impliquée dans le frottement de l'indenteur sphérique lisse est ici inférieure à  $10 \text{ Hz}$ , soit plus de cinq ordres de grandeur en-dessous de la fréquence de transition vitreuse d'un film de PDMA hydraté à température ambiante. La contribution de la viscoélasticité à la dissipation par frottement est donc négligeable dans nos expériences.

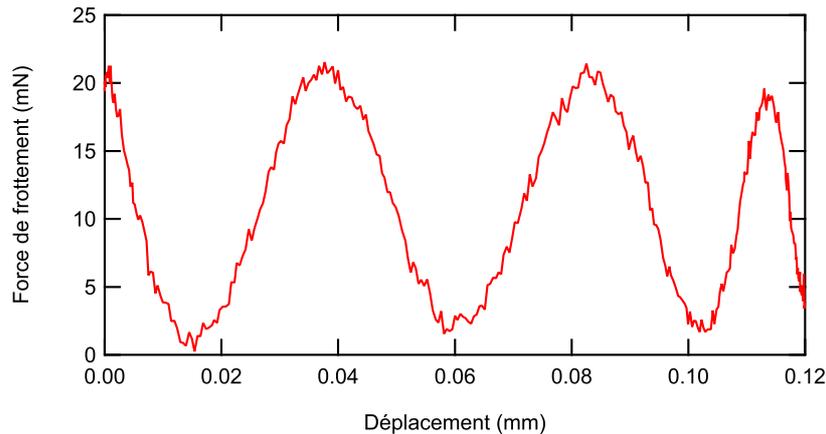


FIGURE 3.19 – Observation de stick-slip : force de frottement en fonction du déplacement :  $F = 600 \text{ mN}$ ,  $v = 3 \text{ mm s}^{-1}$ .

Pour des vitesses de glissement supérieures à  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , des phénomènes de stick-slip sont observés sur le signal de force latéral (Figure 3.19) et ce quelle que soit la force normale appliquée. Dans ce domaine de vitesse, l'apparition du stick-slip est favorisée par la branche décroissante de la loi de frottement  $F_t(v)$  et par la faible raideur du capteur ( $8,8 \text{ kN m}^{-1}$ ). Ces expériences n'ont pas été étudiées plus en détail.

Quand la force normale est supérieure à  $700 \text{ mN}$ , de la cavitation est systématiquement observée à l'arrière du contact (Figure 3.20) au-dessus d'une vitesse seuil de l'ordre de  $0,1 \text{ mm s}^{-1}$  et  $0,05 \text{ mm s}^{-1}$  pour  $F = 700 \text{ mN}$  et  $F = 1 \text{ N}$  respectivement. Ce phénomène de cavitation traduit la présence d'une pression négative à

l'arrière du contact qui sera discutée plus tard en lien avec le modèle de contact poroélastique.

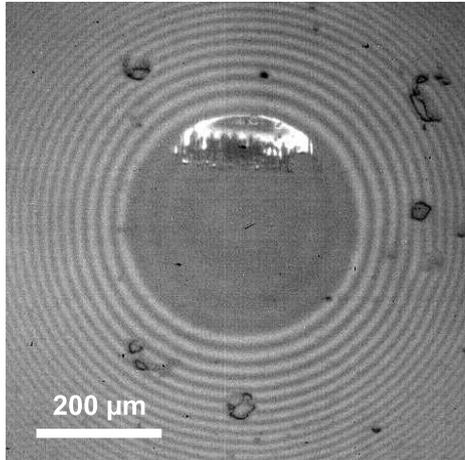


FIGURE 3.20 – Image d'un contact présentant de la cavitation à l'arrière ( $F = 1 \text{ N}$ ,  $v = 0,05 \text{ mm s}^{-1}$ ). Le substrat de verre revêtu du film de PDMA se déplace du bas vers le haut par rapport à la lentille de verre fixe. Les anneaux sont les franges d'égale épaisseur en lumière monochromatique ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ).

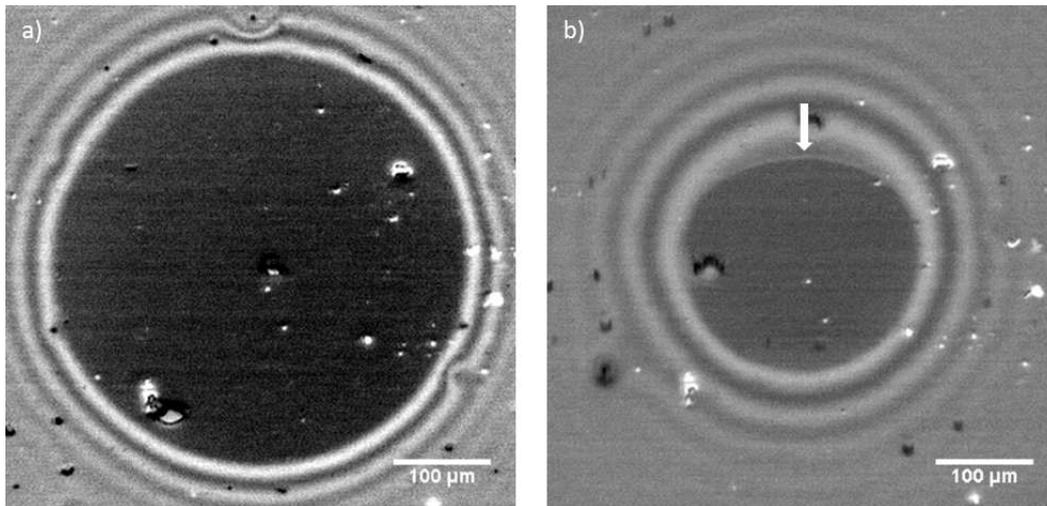


FIGURE 3.21 – Images de contact en frottement stationnaire ( $F = 600 \text{ mN}$ ). a)  $v = 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$ ; b)  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ . Le substrat de verre revêtu du film de PDMA se déplace du bas vers le haut par rapport à la lentille de verre fixe. Comme indiqué par la flèche blanche, une perte de contact à l'arrière du contact est mise en évidence pour  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ . Les anneaux sont les franges d'égale épaisseur en lumière blanche.

La Figure 3.21 montre deux images de contact en régime de frottement stationnaire, sous le seuil de cavitation, à  $v = 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$  et  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ , c'est-à-dire respectivement en-dessous et au-dessus de la vitesse critique ( $v_c \approx 0,015 \text{ mm s}^{-1}$ ) à la force normale considérée ( $F = 600 \text{ mN}$ ). La forme circulaire du contact statique initial est préservée à faibles vitesses tandis qu'une dissymétrie est mise en évidence

à  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ . De plus, une réduction de la taille du contact est nettement visible à  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ . Plus précisément, une perte de contact est observée à l'arrière du contact tandis que l'avant du contact maintient sa symétrie circulaire.

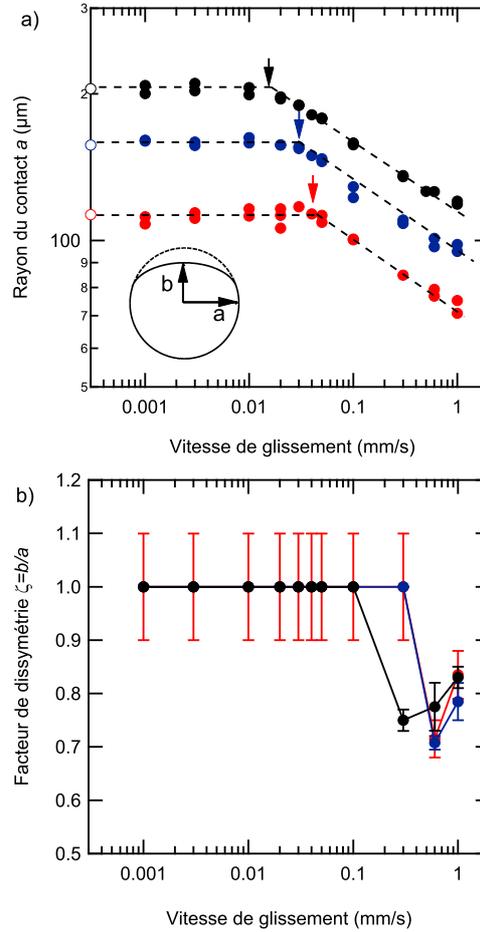


FIGURE 3.22 – Forme du contact en fonction de la vitesse de glissement. a) rayon du contact  $a$ ; b) facteur de dissymétrie  $\zeta = b/a$ . Rouge :  $F = 50 \text{ mN}$ , bleu :  $F = 200 \text{ mN}$ , noir :  $F = 600 \text{ mN}$ . Les flèches colorées correspondent à la vitesse critique  $v_c$  définie à partir du pic de la force de frottement (cf Figure 3.18). Dans la figure de gauche, les symboles ouverts sur l'axe des ordonnées indiquent le rayon de contact statique à l'équilibre mesuré sous indentation normale. Les lignes pointillées sont des guides pour les yeux.

Les changements de la taille et de la forme du contact en fonction de la vitesse pour différentes forces normales appliquées sont détaillés sur la Figure 3.22. Pour décrire la dissymétrie du contact, nous définissons un paramètre  $\zeta = b/a$  où  $b$  et  $a$  sont les rayons de contact selon les directions respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction de glissement (Figure 3.22 a)). Quelle que soit la force

normale appliquée, deux régimes distincts sont mis en évidence selon que la vitesse est plus petite ou plus grande que la vitesse critique  $v_c$  correspondant au pic de la force de frottement. Aux faibles vitesses (c'est-à-dire quand  $v < v_c$ ), le contact reste circulaire ( $\zeta \approx 1$ ) avec un rayon de contact  $a$  proche de celui atteint sous indentation statique avec la même force normale (indiqué par les symboles ouverts sur l'axe des ordonnées sur la Figure 3.22 a)). Aux grandes vitesses ( $v > v_c$ ), la taille du contact  $a$  diminue progressivement avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Parallèlement, le paramètre de dissymétrie  $\zeta$  diminue dans un premier temps avant d'augmenter (Figure 3.22 b)).

Il apparaît ainsi qu'augmenter la vitesse de glissement au-dessus d'un certain seuil (dépendant de la force normale) entraîne à la fois une diminution de l'aire de contact et de la force de frottement. Sous une force normale appliquée constante, une telle réduction de l'aire du contact indique le développement d'une force de portance dans le contact. Ce phénomène rappelle ce qui peut être observé dans les contacts lubrifiés entre une sphère rigide et un substrat qui se déforme.

Comme cela est décrit dans le cadre des théories de lubrification élastohydrodynamique [80], la déformation élastique et dissymétrique du substrat peut générer une pression hydrodynamique nette (cf paragraphe 3.1.2.2). Skotheim et Mahadevan [72] ont résolu de manière théorique ce problème dans le cas d'une couche poroélastique. A partir d'arguments en loi d'échelle, ils expriment la relation entre la force de portance  $F_l$  et l'épaisseur caractéristique du film de fluide  $h_0$  définie en l'absence de déformations des solides rigides. Avec cette approche, la force de portance est approximée par :

$$F_l \approx \frac{\eta^2 v^2}{2G + \lambda} \frac{e_0 R^2}{h_0^3} \quad (3.28)$$

où  $\eta$  est la viscosité du fluide,  $G$  est le module de cisaillement de la couche poroélastique,  $\lambda$  est une constante de Lamé,  $R$  est le rayon de l'indenteur sphérique et  $e_0$  est l'épaisseur de la couche non-déformée. Nous évaluons cette force dans le cas où elle est la plus grande, c'est-à-dire pour un film intercalaire de lubrification le plus mince possible. Dans la littérature, la valeur la plus faible admise pour l'épaisseur est prise à 10 nm. En prenant pour  $G$  et  $\lambda$  des valeurs de l'ordre du MPa et de la dizaine de MPa respectivement (cf annexe D), avec une vitesse  $v = 1 \text{ mm s}^{-1}$ , cette expression donne une force de portance de l'ordre de  $10^{-4} \text{ N}$ , c'est-à-dire plus de deux ordres de grandeur plus petite que la force normale appliquée. Cette analyse théorique suggère que la lubrification élastohydrodynamique est négligeable dans nos expériences car un film d'eau entre les deux surfaces serait immédiatement drainé sous l'effet de la force normale.

Un autre argument confortant cette analyse consiste à estimer la vitesse critique  $U_c$  à partir de laquelle le cisaillement du contact statique initialement démouillé (comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3.2.1) serait forcé de mouiller, forçant l'apparition d'un film d'eau intercalé. Pour cela, reportons-nous à la pré-

diction en ordre de grandeur de Martin *et al* [81] validée expérimentalement pour le démouillage d'un contact Hertzien entre une bille de PDMS et un substrat de verre. En adaptant les lois d'échelle à un contact oedométrique (non-Hertzien), nous obtenons la vitesse critique  $U_c$  :

$$U_c = \frac{|S|}{\eta} \left( \frac{|S|}{ER} \right)^{1/3} \left( \frac{a_0}{4e_0} \right)^{1/3} \quad (3.29)$$

avec  $S$  le paramètre d'étalement égal en valeur absolue à l'énergie d'adhésion et  $E$  le module d'Young du film de gel. En prenant une valeur typique d'énergie d'adhésion  $|S| = 10 \text{ mN m}^{-1}$  [81], un module d'Young  $E$  de l'ordre de 10 MPa (cf annexe D), un rayon de contact de  $100 \mu\text{m}$  et une épaisseur de film  $e_0 = 3 \mu\text{m}$ , la vitesse critique de mouillage forcé est estimée à  $U_c = 70 \text{ mm s}^{-1}$ . Cette vitesse est plus d'un ordre de grandeur supérieur aux vitesses de glissement utilisées dans cette étude. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que le contact n'est pas mouillé par un film d'eau intercalé pendant le glissement.

Enfin, la visualisation du contact *in situ* renforce également cette conclusion puisque nous n'avons pas observé de changement de contraste optique dans le contact pendant le frottement.

Ainsi, dans ce qui suit, nous développons une description de la réponse frictionnelle liée à la dissipation visqueuse induite par l'écoulement poroélastique créé par la déformation en compression du film de gel. Pour vérifier la pertinence de cette approche, comparons le temps typique de contact  $a/v$  avec le temps caractéristique poroélastique  $\tau$  nécessaire pour drainer l'eau du réseau de gel. Pour cela, nous définissons un nombre de Péclet  $Pe$  comme le rapport entre le temps diffusif  $\tau$  et le temps convectif :

$$Pe = \frac{\tau v}{a} \quad (3.30)$$

Comme détaillé dans les paragraphes 3.2.3 et 3.2.4, le temps poroélastique  $\tau$  peut être déterminé expérimentalement par des mesures indépendantes d'indentation normale. Pour le film de PDMA considéré, les temps poroélastiques mesurés sont 9,2s, 25,3s et 39,8s pour des forces normales de 50, 200 et 600 mN respectivement. À partir de ces temps caractéristiques  $\tau$  et du rayon de contact mesuré  $a$ , le nombre de Péclet est calculé pour chaque vitesse de glissement et force normale imposées.

La Figure 3.23 présente le rayon de contact normalisé ( $a/a_0$  avec  $a_0$  le rayon de contact sous indentation normale statique) et la force de frottement normalisée par la force normale appliquée  $F$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . Il apparaît que cette représentation permet de recaler sur une même courbe maîtresse à la fois les données de taille de contact et de force de frottement. Cela montre que la dépendance en vitesse du rayon de contact et de la force de frottement est bien dictée par le nombre de Péclet. Il apparaît aussi que la condition  $Pe \approx 1$  correspond à la transition entre les deux régimes décrits précédemment : pour  $Pe < 1$ , la taille de

contact est constante et est égale à sa valeur à l'équilibre sous indentation normale statique tandis qu'elle diminue quand le nombre de Pécelet devient supérieur à 1. De la même manière, la force de frottement maximale est atteinte pour un nombre de Pécelet proche de 1. Ce résultat nous motive à étendre au frottement stationnaire notre modèle de contact poroélastique (cf paragraphe 3.2.3), ceci toujours pour des contacts avec des grands taux de confinement géométrique (ici compris entre 20 et 65).

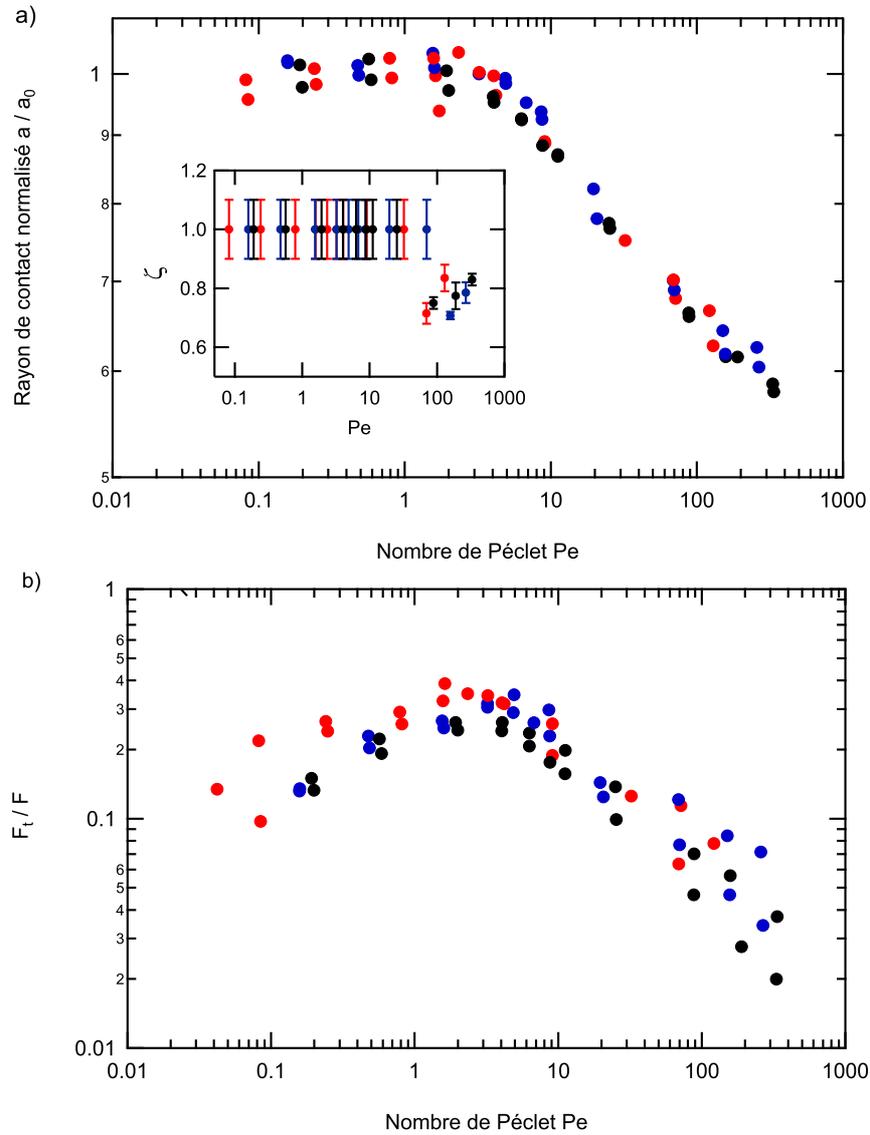


FIGURE 3.23 – Changements relatifs du rayon de contact  $a/a_0$  (a) et de la force de frottement  $F_t/F$  (b) en fonction du nombre de Péclet  $Pe$  ( $a_0$  est le rayon de contact sous indentation normale statique). Encart : changements du paramètre de dissymétrie  $\zeta$  en fonction de  $Pe$ . Rouge :  $F = 50$  mN, bleu :  $F = 200$  mN, noir :  $F = 600$  mN.

## 3.3.2.2 Extension du modèle poroélastique à un contact confiné glissant

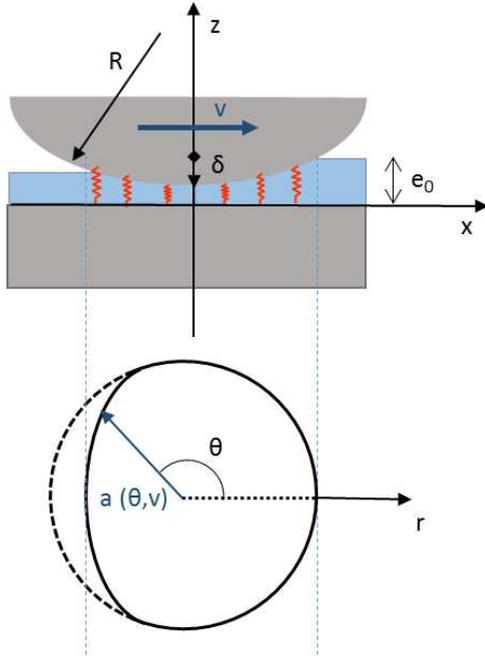


FIGURE 3.24 – Haut : Schéma d'une sphère rigide frottant dans l'eau à une vitesse  $v$  sur un film d'hydrogel greffé sur un substrat rigide dans le référentiel du gel décrit par les coordonnées  $(x,y)$  avec  $x$  dans la direction du glissement. Bas : Forme du contact vu de dessus en système de coordonnées cylindriques. Le bord du contact est une courbe définie par  $r = a(\theta, v)$ .

Dans la limite des contacts confinés, nous cherchons à décrire la taille, la forme du contact et la force de frottement en régime stationnaire. Pour cela, nous recherchons les distributions de la pression dans les pores et de la contrainte normale au sein du contact.

Pour étendre notre modèle de contact poroélastique statique à un contact glissant, reprenons les mêmes notations que précédemment. Un indenteur sphérique rigide de rayon de courbure  $R$  indente un film mince d'hydrogel d'épaisseur initiale  $e_0$ . Une force normale  $F$  est imposée à l'indenteur. L'indenteur est maintenant déplacé dans la direction horizontale ( $x$ ) à une vitesse imposée  $v$  (Figure 3.24). Le bord du contact est une courbe définie par :

$$r = a(\theta, v) \quad |\theta| < \pi. \quad (3.31)$$

Ici  $(r, \theta)$  est un système de coordonnées polaires d'origine le centre de la sphère rigide. Remarquons que la forme de la ligne de contact dépend en général du nombre de Péclet  $Pe$ . Par symétrie,  $a(\theta, v)$  est une fonction paire de  $\theta$  et il suffit de considérer la région  $0 \leq \theta \leq \pi$  ( $\theta = 0$  le long de l'axe  $x > 0$ ).

Déterminons dans un premier temps le champ de pression dans les pores  $p$  et la forme de contact associée. Comme dans le modèle poroélastique en contact statique (cf paragraphe 3.2.3), l'effet du cisaillement sur le réseau élastique est négligé. En effet, dans l'approximation de film mince, la déformation de cisaillement

est découplée du champ de pression dans les pores donc elle n'a pas d'effet sur la pression. Nous nous plaçons en régime stationnaire ce qui signifie que tous les champs sont fonction de  $x = X - vt$  et  $y$ . Ici,  $(x, y)$  est un système de coordonnées mobile lié au centre du contact ( $x = 0, y = 0$  au centre du contact) et  $(X, y)$  est la position d'un point matériel par rapport au système de coordonnées fixes. En régime stationnaire, l'enfoncement de la lentille dans le film ne varie pas. Or :

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{x,y} = \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{X,y} + v \left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_{x,y} \quad (3.32)$$

Ainsi, en régime stationnaire :

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{x,y} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{X,y} = -v \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.33)$$

De la même manière que dans le modèle poroélastique en contact statique, l'approximation de film mince permet d'écrire :

$$u_z = z\varepsilon(r, \theta, v) \quad (3.34)$$

où la déformation dans le contact sphère-plan s'écrit :

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} (\delta - r^2/2R) / e_0 & |r| < a(\theta, v) \\ 0 & |r| > a(\theta, v) \end{cases} \quad (3.35)$$

De plus, la contrainte normale de contact  $\sigma$  est toujours liée à la déformation  $\varepsilon$  et à la pression dans les pores par :

$$\sigma(r, \theta) = \tilde{E}\varepsilon(r, \theta) + p(r, \theta) \quad (3.36)$$

Sachant que  $\delta = a^2/2R$ , et en utilisant l'équation (3.35), l'équation (3.6) se réécrit :

$$\sigma(r, \theta) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0}(a^2 - r^2) + p(r, \theta) \quad (3.37)$$

Le champ de pression dans les pores est gouverné par la loi de Darcy ici adaptée à une situation de glissement en régime stationnaire en utilisant l'équation (3.33) :

$$\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right|_{X,y} = -v \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = -\kappa \nabla^2 p. \quad (3.38)$$

Or, dans le système de coordonnées  $(r, \theta)$  :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \cos \theta \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \quad (3.39)$$

et

$$\nabla^2 p = \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right] p. \quad (3.40)$$

La substitution des équations (3.39) et (3.40) dans l'équation (3.38) donne la relation :

$$v \left( \cos \theta \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) = \kappa \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} \right]. \quad (3.41)$$

Dans le contact, la condition de contact (3.35) implique que  $\varepsilon$  est indépendant de  $\theta$ . L'équation (3.41) se réduit donc à :

$$-r \cos \theta = \frac{Re_0 \kappa}{v} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} \right]. \quad (3.42)$$

La solution générale de l'équation (3.42) où  $p$  est une fonction paire de  $\theta$  est :

$$p = -\frac{v}{8Re_0 \kappa} r^3 \cos \theta + \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n r^n \cos n\theta \quad (3.43)$$

La condition aux limites est :

$$p(r = a(\theta, v)) = 0 \quad (3.44)$$

où  $a(\theta, v)$  est une fonction qui reste à déterminer.

**Contacts circulaires** Dans un premier temps, nous considérons le cas des contacts circulaires. Dans ce cas,  $a(\theta, v) \equiv a_0$  est un cercle indépendant de  $\theta$  ce qui est expérimentalement le cas quand  $Pe < 1$ . La condition aux limites (3.44) s'écrit alors :

$$p(a_0, \theta) = 0 \Rightarrow \left( \alpha_1 - \frac{v}{8Re_0 \kappa} a_0^2 \right) a_0 \cos \theta + \sum_{n=0, n \neq 1}^{\infty} \alpha_n a_0^n \cos n\theta = 0. \quad (3.45)$$

Les fonctions  $\cos n\theta$  sont mutuellement orthogonales, ce qui signifie que :

$$p(a_0, \theta) = 0 \Rightarrow \alpha_1 = \frac{v}{8Re_0 \kappa} a_0^2, \quad \alpha_n = 0, \quad n = 0, 2, 3, 4, \dots \quad (3.46)$$

En substituant l'équation (3.46) dans l'équation (3.43), le champ de pression dans les pores s'écrit :

$$p = \frac{vr}{8Re_0 \kappa} (a_0^2 - r^2) \cos \theta, \quad r \leq a_0. \quad (3.47)$$

Ensuite, déterminons la contrainte de contact  $\sigma(r, \theta)$ . Pour commencer, l'équation (3.47) est substituée dans l'équation (3.37) pour imposer la condition que la contrainte

$$\sigma(r, \theta) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} (a_0^2 - r^2) \left[ 1 + \frac{v}{4\tilde{E}\kappa} r \cos \theta \right] \quad (3.48)$$

soit positive dans le contact circulaire. Si cela reste vrai pour tout  $r < a_0$ , alors l'hypothèse d'un contact circulaire est valide. Bien sûr, cela n'est pas nécessairement

le cas puisque  $\cos \theta$  est négatif pour  $\pi/2 < \theta \leq \pi$ . Ceci fait apparaître une valeur seuil de la vitesse.

En effet, tant que la vitesse de glissement est suffisamment petite, c'est-à-dire telle que :

$$\frac{v}{4\tilde{E}\kappa}a_0 < 1 \quad (3.49)$$

i.e.  $v < v_c$  où

$$v_c = \frac{4\tilde{E}\kappa}{a_0} \quad (3.50)$$

est une vitesse critique, l'intégralité du disque  $r < a_0$  est sous compression ( $\sigma > 0$ ) et notre hypothèse  $a = a_0$  est valide. Dans ce cas, la condition  $\int \int_A \sigma dA = F$  donne une taille de contact  $a_0 = \sqrt{2R\delta_\infty}$  égale à celle obtenue en indentation (équation (3.22)) car le terme de pression dans les pores  $p$  est symétrique et ne contribue pas à la force normale totale. De même qu'en indentation (équation (3.22)), la force normale appliquée  $F$  est donnée par la relation :

$$F = \frac{\pi\tilde{E}a_0^4}{4Re_0} \quad (3.51)$$

Par ailleurs, sachant que le temps poroélastique s'exprime en fonction du rayon de contact à l'équilibre sous indentation normale  $a_0$  comme (cf paragraphe 3.2.3) :

$$\tau = \frac{a_0^2}{4\kappa\tilde{E}} \quad (3.52)$$

le nombre de Péclet défini par l'équation (3.30) s'écrit aussi :

$$Pe = \frac{v}{v_c} \frac{a_0}{a} \quad (3.53)$$

Remarquons que si  $v < v_c$ , d'après ce qui précède,  $a = a_0$  donc  $Pe < 1$ . Réciproquement, si  $v > v_c$ , nous avons vu que  $a < a_0$  et donc  $Pe > 1$ . Ainsi, les conditions sur le rapport  $v/v_c$  sont équivalentes à celles sur le nombre de Péclet  $Pe$ .

Quand  $Pe < 1$ , le temps de diffusion est plus petit que le temps de convection et l'état de drainage du contact dans ce régime est le même que celui atteint sous une indentation statique avec la même force normale. Dans ce régime, la pression (équation (3.47)) s'écrit :

$$p = \frac{2F}{\pi a_0^2} \left(1 - \frac{r^2}{a_0^2}\right) Pe \frac{r \cos \theta}{a_0}, \quad r \leq a_0. \quad (3.54)$$

Quand  $Pe > 1$ , la ligne de contact est réduite de manière non uniforme et n'est donc plus un cercle. Cela correspond physiquement au cas où le flux d'eau dans le réseau est trop lent pendant le temps typique de contact donné par  $a/v$  : le contact est hors équilibre diffusionnel.

**Contacts dissymétriques** Considérons maintenant le cas où la vitesse de glissement est suffisamment grande pour que le contact ne soit plus circulaire, c'est-à-dire  $Pe > 1$ . Le flux poroélastique est limité par la grande vitesse de glissement : la contrainte de contact calculée à l'arrière du contact devient négative. En considérant l'absence d'adhésion dans l'eau entre l'indenteur et le film d'hydrogel, une contrainte de contact négative n'est pas physique. Cela entraîne donc une perte de contact à l'arrière. Tout d'abord, l'équation (3.48) suggère que la contrainte normale est toujours compressive pour  $|\theta| \leq \pi/2$ . L'hypothèse est donc faite que la ligne de contact pour  $|\theta| \leq \pi/2$  reste un arc de cercle (peut-être avec un rayon différent  $a \neq a_0$ ). La distance radiale à l'origine  $r$ , la vitesse  $v$  et la pression dans les pores  $p$  sont normalisés comme suit :

$$\bar{r} \equiv r/a_0 \quad (3.55a)$$

$$\bar{v} \equiv v/v_c \quad (3.55b)$$

$$\bar{p} \equiv p / \left[ \frac{2F}{\pi a_0^2} \right] \quad (3.55c)$$

avec  $\frac{2F}{\pi a_0^2}$  la contrainte élastique au centre du contact statique à l'équilibre (c'est-à-dire à l'état drainé) sous une force normale appliquée  $F$  de telle sorte que  $\frac{2F}{\pi a_0^2} = \frac{\tilde{E}a_0^2}{2Re_0}$ .

Avec ces variables normalisées, la pression donnée par l'équation (3.43) devient :

$$\bar{p} = -\bar{r}^3 \bar{v} \cos \theta + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\alpha}_n \bar{r}^n \cos n\theta \quad (3.56)$$

avec

$$\bar{\alpha}_n = \frac{\alpha_n a_0^n}{\frac{2F}{\pi a_0^2}} \quad (3.57)$$

D'après l'équation (3.48), la contrainte de contact est :

$$\sigma(r, \theta) = \frac{\tilde{E}a_0^2}{2Re_0} (\bar{a}^2 - \bar{r}^2) + \left[ \frac{2F}{\pi a_0^2} \right] \bar{p}(r, \theta) \quad (3.58)$$

où

$$\bar{a} \equiv a/a_0 \equiv \sqrt{2R\delta}/a_0 \quad (3.59)$$

est le rayon normalisé de l'avant du contact qui lui, reste circulaire.

En utilisant l'équation (3.51), la contrainte de contact se simplifie :

$$\sigma(r, \theta) = \left[ \frac{2F}{\pi a_0^2} \right] \left\{ (\bar{a}^2 - \bar{r}^2) + \bar{p}(r, \theta) \right\} . \quad (3.60)$$

Ainsi, en normalisant la contrainte normale de la même manière que la pression, l'équation (3.60) s'écrit :

$$\bar{\sigma} = (\bar{a}^2 - \bar{r}^2) - \bar{r}^3 \bar{v} \cos \theta + \sum_{n=0}^{\infty} \bar{\alpha}_n \bar{r}^n \cos n\theta . \quad (3.61)$$

Comme détaillé dans l'annexe E, l'équation ci-dessus peut être résolue numériquement pour déterminer la ligne de contact et les distributions associées de pression dans les pores et de contrainte de contact pour  $Pe > 1$ .

### 3.3.2.3 Validation du modèle

**Géométrie du contact** Dans ce paragraphe, les observations expérimentales sont discutées en regard du modèle poroélastique décrit précédemment.

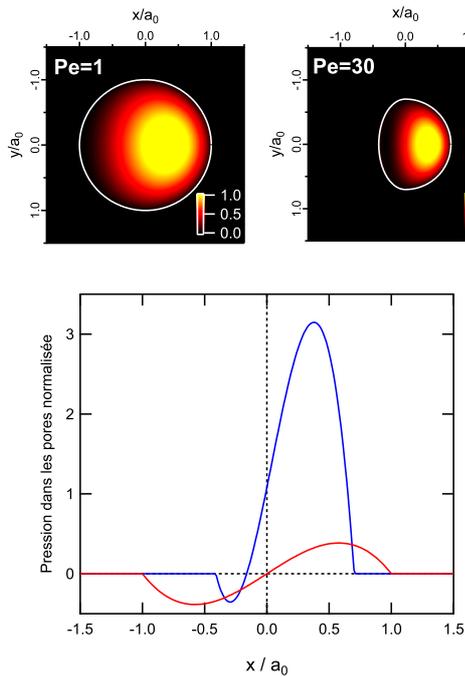


FIGURE 3.25 – Calculs de contact poroélastique pour  $Pe \geq 1$ . En haut : distributions des pressions de contact normalisées pour  $Pe = 1$  et  $Pe = 30$ . Les lignes blanches délimitent l'aire de contact calculée. L'indenteur sphérique glisse de la gauche vers la droite. En bas : profils de pression normalisée dans les pores, le long de la direction de glissement et dans le plan médian du contact pour  $Pe = 1$  (rouge) et  $Pe = 30$  (bleu).

Quand  $Pe < 1$ , les expériences et la théorie sont en bon accord : le contact est de forme circulaire avec un rayon correspondant à celui atteint à l'équilibre d'indentation statique. Quand le nombre de Péclet  $Pe$  devient supérieur à 1, les observations expérimentales montrent à la fois une diminution de la taille du contact et le développement d'une dissymétrie du contact.

La pertinence d'un phénomène poroélastique pour expliquer ces observations peut tout d'abord être considérée à partir des simulations théoriques représentées sur la Figure 3.25. La partie supérieure de la figure montre les distributions de contraintes normales normalisées déterminées pour  $Pe = 1$  et  $Pe = 30$  : les lignes blanches correspondent à la ligne de contact calculée. Comme attendu, le contact est circulaire pour  $Pe = 1$  avec  $a/a_0 = 1$ . Inversement, la géométrie du contact pour  $Pe = 30$  est dissymétrique avec  $a/a_0 < 1$ . Les profils de pression dans les pores pris le long de la direction de glissement  $x$  et dans le plan médian du contact  $y = 0$  sont détaillés dans la partie inférieure de la figure. Quand  $Pe = 1$ , le profil est symétrique et la contribution nette de la pression dans les pores à la force normale est nulle. En revanche, pour  $Pe = 30$ , la dissymétrie dans le profil de pression dans

les pores résulte en la génération d'une force portante qui explique la réduction de la taille de contact. L'amplitude de ces effets est d'autant plus grande que le nombre de Péclet est grand car l'amplitude de la distribution de pression dans les pores et sa dissymétrie augmentent toutes les deux quand le nombre de Péclet augmente.

Le modèle de contact poroélastique fournit donc une description cohérente du changement de géométrie de contact observé quand  $Pe$  devient supérieur à 1.

La Figure 3.26 représente une comparaison quantitative entre les données expérimentales et théoriques pour le changement relatif du rayon de contact  $a/a_0$  en fonction du nombre de Péclet. Il apparaît que le modèle fournit une prédiction satisfaisante, bien que légèrement surestimée, de la réduction du rayon de contact pour  $Pe > 1$ . La faible résolution de la mesure du paramètre de dissymétrie  $\zeta$  en fonction de  $Pe$  ne permet pas une comparaison détaillée avec le modèle. Cependant, les valeurs minimales mesurées de  $\zeta$  (de l'ordre de 0,7) sont cohérentes avec la prédiction du modèle ( $\zeta = 0,56$  pour  $Pe = 50$ ).

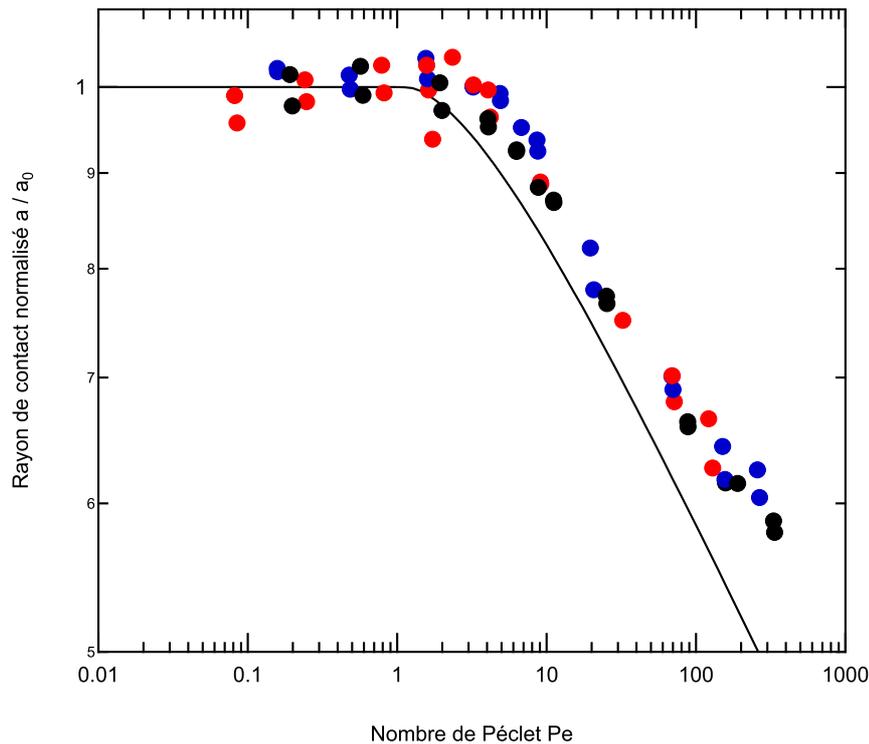


FIGURE 3.26 – Changements relatifs du rayon de contact  $a/a_0$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . Rouge :  $F = 50$  mN, bleu :  $F = 200$  mN, noir :  $F = 600$  mN. La ligne noire correspond à la prédiction du modèle poroélastique.

Le bon accord entre la théorie et les expériences suggère donc fortement que la géométrie de la ligne de contact peut bien être décrite par notre modèle poroélas-

tique confiné. Cependant, nous pouvons remarquer que notre modèle ne prédit pas l'augmentation de  $\zeta$  observée aux plus grandes vitesses (cf Figure 3.23 (bas)). Cela est dû à la limite de notre modèle de fondation élastique, qui n'est plus valide dans le régime à très grandes vitesses, quand le drainage du film n'a plus lieu. En effet, le film d'hydrogel est incompressible aux temps courts donc aux grandes vitesses de glissement. La déformation résultante ne peut alors plus être décrite par notre modèle de fondation élastique à une dimension (le module  $\tilde{E}$  diverge quand  $\nu \rightarrow 0,5$ ). Si l'on néglige les effets du frottement interfacial sur la géométrie du contact, le rayon de contact dans ce régime peut être calculé à partir du modèle de contact élastique revêtu développé par Perriot *et al* [74] en supposant le film élastique incompressible. La taille de contact que nous calculons ainsi représente 0,6, 0,55 et 0,50 de la taille de contact mesurée  $a_0$  pour  $F = 50, 200$  et  $600$  mN respectivement. Ces valeurs calculées pour une couche incompressible sont plus faibles que celles mesurées à grands nombres de Péclet (Figure 3.26). Elles peuvent être vues comme une limite inférieure théorique de la taille du contact à nombres de Péclet  $Pe$  très grands, c'est-à-dire dans les conditions où l'écoulement poroélastique n'a plus le temps de se produire.

**Force de frottement** Comme notre modèle ne tient pas compte des effets du cisaillement, il ne peut être utilisé pour déterminer directement la force de frottement. Ici, celle-ci est évaluée à partir d'un argument de mécanique de la fracture.

En mécanique du contact, l'avant et l'arrière d'un indenteur en glissement peuvent être vus comme des fissures en régime stationnaire [82]. En particulier, l'arrière du contact est une fissure qui s'ouvre tandis que l'avant du contact est une fissure qui se referme. L'énergie nécessaire à la propagation de ces fissures présente au moins deux contributions : les énergies dissipées par le flux poroélastique et par la viscoélasticité du film d'hydrogel. L'énergie dissipée par le flux de fluide en dehors du film est négligeable étant donné la faible résistance hydraulique dans l'eau comparée à celle dans le film (cf §3.2.3). Comme mentionné plus haut, il y a peu ou pas de viscoélasticité dans notre système à température ambiante donc la plupart de l'énergie dissipée l'est par le flux poroélastique. Cette énergie peut être estimée par unité d'aire de fissure en utilisant notre modèle (cf annexe F) :

$$\mathcal{G}_{poro} \equiv \frac{1}{6\pi} \frac{FPe}{R} \quad (3.62)$$

dans le régime où  $Pe \leq 1$ . Pour  $Pe > 1$ , l'énergie dissipée peut être trouvée numériquement mais l'ordre de grandeur est le même. A partir de l'équation (3.62), l'énergie dissipée par unité d'aire de fissure par le flux poroélastique est évaluée à une valeur de l'ordre de  $1 \text{ J m}^{-1}$  pour  $Pe = 1$ ,  $F = 600$  mN et  $R = 25,9$  mm. Remarquons que l'équation (3.62) est une surestimation de  $\mathcal{G}_{poro}$  puisqu'il est supposé que toute l'énergie est dissipée en bordure de contact ce qui n'est pas nécessairement le cas.

La contrainte de frottement  $\sigma_f$  peut alors être estimée en utilisant une approche de mécanique de la rupture où le taux de restitution de l'énergie élastique  $\mathcal{G}_{app}$  doit être égal à l'énergie nécessaire pour faire avancer la fissure par unité d'aire. Sans recours à une analyse complète à trois dimensions, nous ne pouvons pas déterminer le taux de restitution en énergie. Un argument dimensionnel est donc utilisé ici. La contrainte de frottement peut être considérée comme une contrainte de cisaillement externe sur le film. Un simple argument dimensionnel montre que  $\mathcal{G}_{app}$  peut s'écrire comme :

$$\mathcal{G}_{app} \approx \frac{\sigma_f^2}{E^*} e_0, \text{Pe} \leq 1 \quad (3.63)$$

où  $E^* = 2\nu G/(1 - \nu)$  est le module de déformation plane du film. Dans notre système, le coefficient de Poisson varie entre 0.46 (réseau à l'état drainé) et 0.5. Pour ce calcul en ordre de grandeur, nous prenons donc  $E^* \approx 4G \approx \frac{\tilde{E}}{3}$ . En utilisant la condition d'équilibre  $\mathcal{G}_{app} = \mathcal{G}_{poro}$ , la contrainte de cisaillement s'écrit :

$$\sigma_f \approx \left( \frac{1}{18\pi} \frac{\tilde{E}F}{Re_0} \right)^{1/2} \sqrt{Pe}, \text{Pe} \leq 1 \quad (3.64)$$

La force de frottement s'écrit alors simplement comme une fonction de la force normale  $F$  et du nombre de Péclet  $Pe$  :

$$F_t \approx \pi a_0^2 \sigma_f = \frac{\sqrt{2}}{3} F \sqrt{Pe}, \text{Pe} \leq 1 \quad (3.65)$$

Pour  $Pe = 1$ , l'expression ci-dessus fournit une estimation de  $F_t/F$  de l'ordre de 0,4. Comme la Figure 3.27 le montre, cette estimation fournit le bon ordre de grandeur du rapport  $F_t/F$  mesuré bien que légèrement surestimé. De plus, d'après le calcul, la force de frottement normalisée par la force normale appliquée augmente avec  $\sqrt{Pe}$  quand  $Pe < 1$ . Bien que les données expérimentales s'étendent seulement sur une décade en  $Pe$ , l'accord avec le modèle sur la Figure 3.27 semble bon, ce qui est encourageant compte tenu des hypothèses fortes que nous avons prises : seule la dissipation due aux écoulements de perméation a été prise en compte et un argument dimensionnel a été avancé pour relier la contrainte de frottement aux taux de restitution de l'énergie élastique.

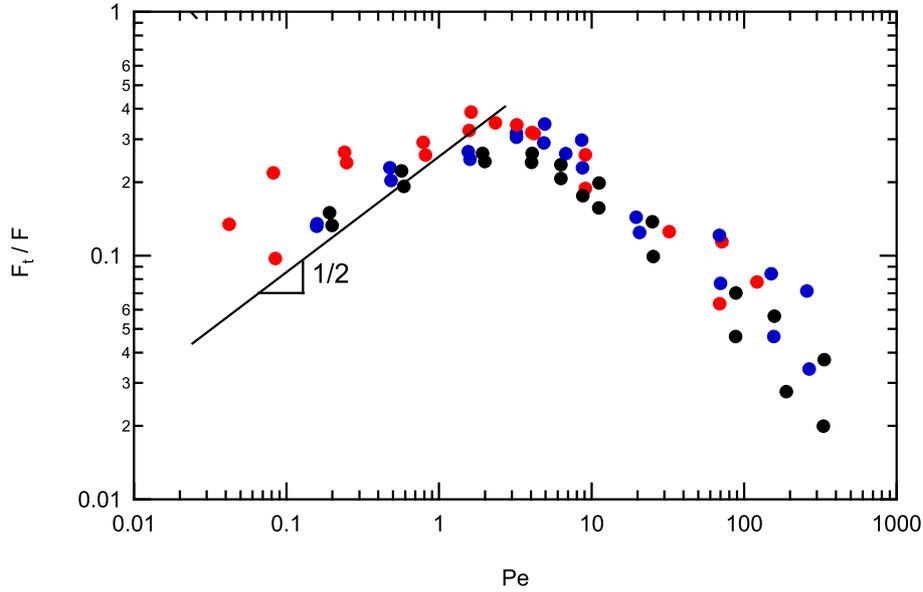


FIGURE 3.27 – Force de frottement normalisée par la force normale appliquée  $F_t/F$  (b) en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . La droite noire correspondant à la prédiction du modèle est de pente  $1/2$ . Rouge :  $F = 50$  mN, bleu :  $F = 200$  mN, noir :  $F = 600$  mN.

Le calcul du taux de restitution en énergie élastique devient beaucoup plus compliqué quand  $Pe > 1$ . L'aire de contact n'est plus symétrique donc le taux de restitution en énergie élastique doit inclure une nouvelle contribution due à la distribution de pression normale dissymétrique. Il s'écrit donc comme la somme du taux de restitution en énergie élastique donné par l'équation (3.63) et d'une contribution provenant de l'indentation normale :

$$\mathcal{G}_{app} \approx \frac{\sigma_f^2}{E} e_0 + \alpha(\zeta) \frac{\sigma_n^2}{E} e_0 \quad (3.66)$$

où  $\alpha(\zeta)$  est une constante positive associée au paramètre de dissymétrie  $\zeta$  qui doit s'annuler en  $\zeta = 1$  afin de retrouver l'équation (3.63) quand  $Pe < 1$ . Physiquement, nous nous attendons à ce que  $\alpha(\zeta)$  soit une fonction décroissante de  $\zeta$  (qui atteint 0 en  $\zeta = 1$ ). Remarquons que comme  $\sigma_n \gg \sigma_f$  dans nos expériences, le second terme dans l'équation (3.66) peut significativement réduire la contrainte de frottement même si  $\alpha(\zeta)$  est petit ce qui est qualitativement cohérent avec l'observation expérimentale de la décroissance de la contrainte de frottement quand la vitesse augmente pour  $Pe > 1$ .

**Rôle de l'interface** Dans le modèle poroélastique développé ci-dessus, seule la dissipation liée au flux poroélastique est considérée. Or, des processus dissipatifs supplémentaires peuvent avoir lieu à l'interface entre l'indenteur en verre et le film

d'hydrogel. La présence d'évènements d'adsorption-désorption de chaînes comme décrits par Gong *et al* [59] peut être envisagée.

Pour évaluer la présence de tels effets, la physico-chimie de l'indenteur sphérique est modifiée. Une lentille de verre de même rayon de courbure que précédemment ( $R = 25,9 \text{ mm}$ ) est rendue hydrophobe par silanisation avec du (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorosilane. L'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'indenteur augmente ainsi de  $22^\circ$  pour le verre nu à  $94^\circ$  pour le verre silanisé.

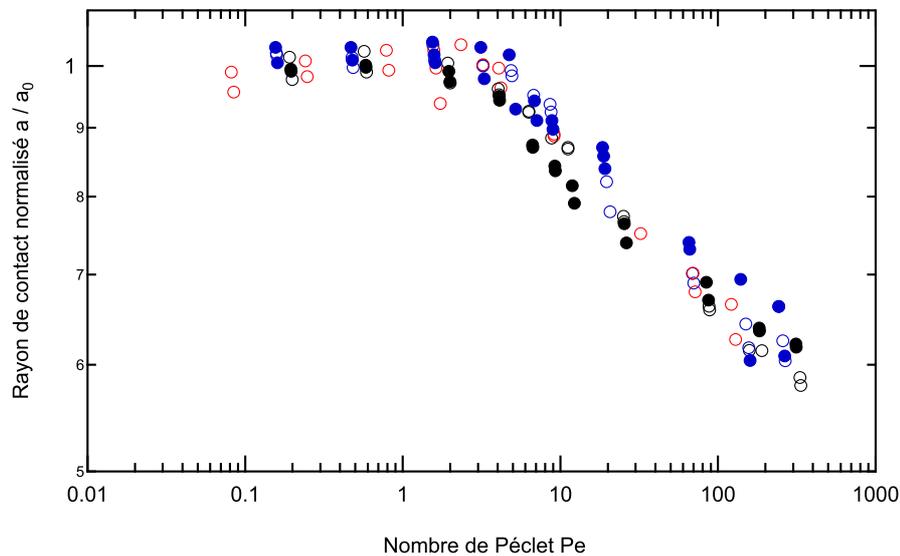


FIGURE 3.28 – Changements relatifs du rayon de contact  $a/a_0$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . Les marqueurs pleins correspondent aux expériences réalisées avec un indenteur en verre silanisé. Les marqueurs creux correspondent aux expériences réalisées avec l'indenteur en verre nu. Rouge :  $F = 50 \text{ mN}$ , bleu :  $F = 200 \text{ mN}$ , noir :  $F = 600 \text{ mN}$ . Aucune différence significative n'est observée.

La Figure 3.28 montre qu'en comparaison avec la lentille de verre non traitée, la dépendance du rayon de contact avec le nombre de Péclet n'est pas significativement changée. Cependant, des changements des propriétés de frottement sont mis en évidence sur la Figure 3.29 où les données obtenues à la fois avec l'indenteur silanisé et l'indenteur non-silanisé sont représentées. Tout d'abord, des phénomènes de cavitation sont systématiquement observés pour des nombres de Péclet supérieurs à quelques unités (seuil d'apparition représenté par la flèche sur la Figure 3.29). Ces phénomènes de cavitation se produisent dans un domaine de nombre de Péclet pour lequel la taille du contact diminue. Dans ce domaine, notre modèle indique que la dissymétrie du profil de pression tend à engendrer des contraintes négatives à l'arrière du contact. Ces contraintes peuvent être relaxées par ouverture du contact

et/ou par cavitation. Dans la littérature, la pression de cavitation de l'eau est en effet de  $-20$  MPa [83]. Il semble ainsi que l'un des effets de la silanisation est de favoriser les phénomènes de cavitation.

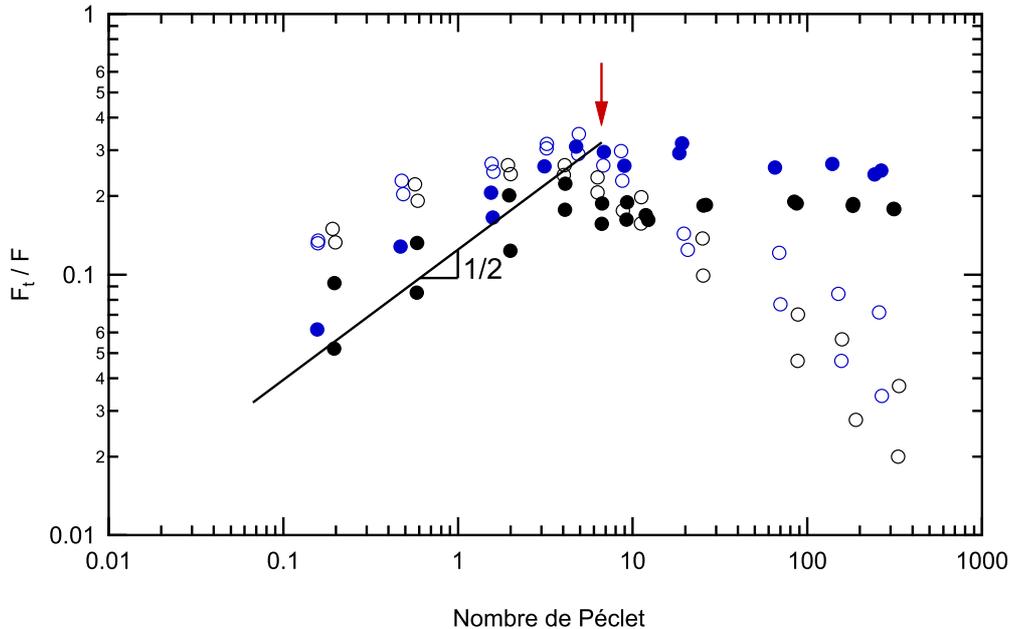


FIGURE 3.29 – Force de frottement normalisée par la force normale  $F_t/F$  en fonction du nombre de Péclet  $Pe$ . Marqueurs pleins : indenteur en verre silanisé. Marqueurs creux : indenteur en verre nu. Bleu :  $F = 200$  mN, noir :  $F = 600$  mN. La flèche rouge indique le nombre de Péclet au-dessus duquel la cavitation est observée avec l'indenteur silanisé. La droite noire correspondant à la prédiction du modèle est de pente  $1/2$  (équation (3.65)).

La présence de cavitation modifie la réponse frictionnelle puisque la force de frottement est constante dans ce cas quand le nombre de Péclet augmente. Sous le seuil de cavitation, les forces de frottement sont jusqu'à trois fois plus faibles que celles obtenues avec la lentille de verre non traitée. Cette diminution de la force de frottement appuie l'hypothèse de la présence de mécanismes dissipatifs issus d'interactions physico-chimiques à l'interface indenteur/film d'hydrogel. Il est raisonnable de penser que ces effets d'interactions physico-chimiques à l'interface sont moins importants entre le film d'hydrogel et l'indenteur hydrophobisé, d'où la diminution de la force de frottement. Remarquons que dans ce cas, les données sont un peu plus dispersées. Cependant, l'ajustement de la force de frottement normalisée  $F_t/F$  en fonction du nombre de Péclet par une loi de puissance d'exposant  $0,5$  prédit par le modèle poroélastique apparaît meilleur (Figure 3.29) : on se rapproche le plus des hypothèses du modèle négligeant les interactions interfaciales. Quand  $Pe > 1$ , la force de frottement doit intégrer les processus dissipatifs liés à la cavitation dont

la description dépasse le cadre de cette étude.

\*  
\* \*

**Conclusion partielle** Nous avons mis en évidence et quantifié le rôle de la poroélasticité dans le frottement en régime stationnaire. Le rôle du flux poroélastique est mis en évidence par la dépendance de la force de frottement avec le nombre de Péclet, défini comme le rapport entre les composantes convectives (glissement) et les composantes diffusives (drainage du fluide). La visualisation du contact nous a permis de fournir de nouvelles informations sur les changements de forme de contact associés. Tandis que la géométrie du contact atteinte à l'équilibre d'indentation statique reste inchangée par glissement en régime stationnaire avec  $Pe < 1$ , la diminution du rayon de contact et le développement d'une dissymétrie du contact sont mises en évidence pour  $Pe > 1$ . L'extension du modèle de contact poroélastique statique pour des films minces mécaniquement confinés au cadre d'un contact glissé permet d'expliquer ces changements de géométrie. Le développement progressif d'un déséquilibre des pressions entre l'avant et l'arrière du contact crée une force portante. Ce modèle poroélastique montre aussi qu'une part significative de la force de frottement mesurée résulte de la dissipation visqueuse par le flux de perméation dans le gel. Les expériences complémentaires où la physico-chimie de la surface de l'indenteur a été modifiée permettent de révéler que les interactions entre l'indenteur et le film d'hydrogel ont également un rôle dans les propriétés frictionnelles.

### 3.3.3 Perspectives : mise en glissement et poroélasticité

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit le rôle de la poroélasticité dans le frottement en régime stationnaire. Nous pouvons maintenant nous demander ce qui se passe pendant le régime transitoire. Comment la poroélasticité va affecter la mise en glissement ? Pour répondre à ces questions, des expériences de frottement sont réalisées avec un contact plus ou moins drainé avant la mise en glissement et pour différents nombres de Péclet.

Des expériences de frottement sont réalisées sur un film mince de PDMA d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 885$  nm et d'épaisseur gonflée dans l'eau  $e_0 = 1,7$   $\mu$ m avec un indenteur rigide en verre (rayon de courbure  $R = 25,9$  mm). Des expériences avec différentes forces normales  $F$  ( $F = 200$  mN et  $F = 1$  N), différentes vitesses de glissement  $v$  (comprises entre  $0,01$  mm s<sup>-1</sup> et  $0,3$  mm s<sup>-1</sup>) et différents temps de mise en contact statique avant l'application du déplacement latéral, appelés temps de contact statique  $t_{statique}$  (compris entre une seconde et plusieurs fois le temps caractéristique poroélastique) sont réalisées. Les temps caractéristiques poroélastiques sont déterminés par des expériences indépendantes d'indentation normale

sur le même film de PDMA (cf paragraphes 3.2.3 et 3.2.4). Ils sont égaux respectivement à  $\tau = 15$  s et 35 s pour les forces normales de 200 mN et 1 N. Les données en déplacement sont corrigées de la raideur latérale du montage.

La Figure 3.30 représente l'allure typique de la force de frottement en fonction du déplacement du film d'hydrogel pour une force normale  $F = 200$  mN, différents temps de contact statique et pour trois situations différentes où le nombre de Péclet défini à partir de la taille de contact en régime stationnaire  $Pe_s = \frac{\tau v}{a_0}$  est respectivement égal de haut en bas à 11, 1,1 et 0,11. Les réponses à la mise en glissement sont différentes dans les cas  $Pe_s \leq 1$  et  $Pe_s \gg 1$ .

Lorsque le nombre de Péclet en régime stationnaire est plus petit ou de l'ordre de 1, deux cas se distinguent. D'une part, quand le temps de contact statique  $t_{statique}$  est grand devant le temps poroélastique  $\tau$ , la force de frottement stationnaire est atteinte immédiatement sur une distance de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film. Parallèlement, la taille de contact mesurée est constante. D'autre part, quand le temps de contact statique  $t_{statique}$  est petit devant le temps poroélastique  $\tau$ , la force de frottement croît sur une certaine distance pour atteindre sa valeur en régime stationnaire. Pendant ce temps, la taille du contact augmente pour atteindre sa valeur d'équilibre en régime stationnaire.

Lorsque le nombre de Péclet est grand devant 1, la mise en glissement se traduit par un pic de force. L'amplitude de ce pic est inhabituellement grande en comparaison avec ce qui est observé sur les élastomères [84]. En parallèle, pour toutes les expériences représentées sur la Figure 3.30 du haut, la taille du contact diminue pour atteindre sa valeur d'équilibre en régime stationnaire. Cette dernière est en effet plus petite que la taille du contact après indentation statique pour tous les temps de contact statique compris entre 1 s et 60 s.

Des phénomènes de cavitation (visibles sur les images du contact) apparaissent pour des temps de contact statique supérieurs ou égaux à 10 s et se manifestent par une diminution brutale de la force de frottement. L'amplitude du pic de frottement  $F_{f,pic}$  dépend du temps de contact statique comme cela est représenté sur la Figure 3.31. L'amplitude du pic augmente avec le temps de contact statique dans un premier temps puis tend vers une valeur maximale  $F_{f,pic,max}$ . De plus, l'évolution avec le temps de contact statique dépend de la force normale appliquée  $F$ . Pour vérifier le lien éventuel avec le drainage poroélastique du film d'hydrogel pendant le temps de contact statique, le pic de stiction normalisé par sa valeur maximale  $F_{f,pic}/F_{f,pic,max}$  est représenté en fonction du temps de contact statique normalisé par le temps caractéristique poroélastique sur la Figure 3.32. La superposition des données expérimentales sur une même courbe maîtresse révèle la corrélation entre le drainage poroélastique du film d'hydrogel et sa réponse lors de sa mise en glissement.

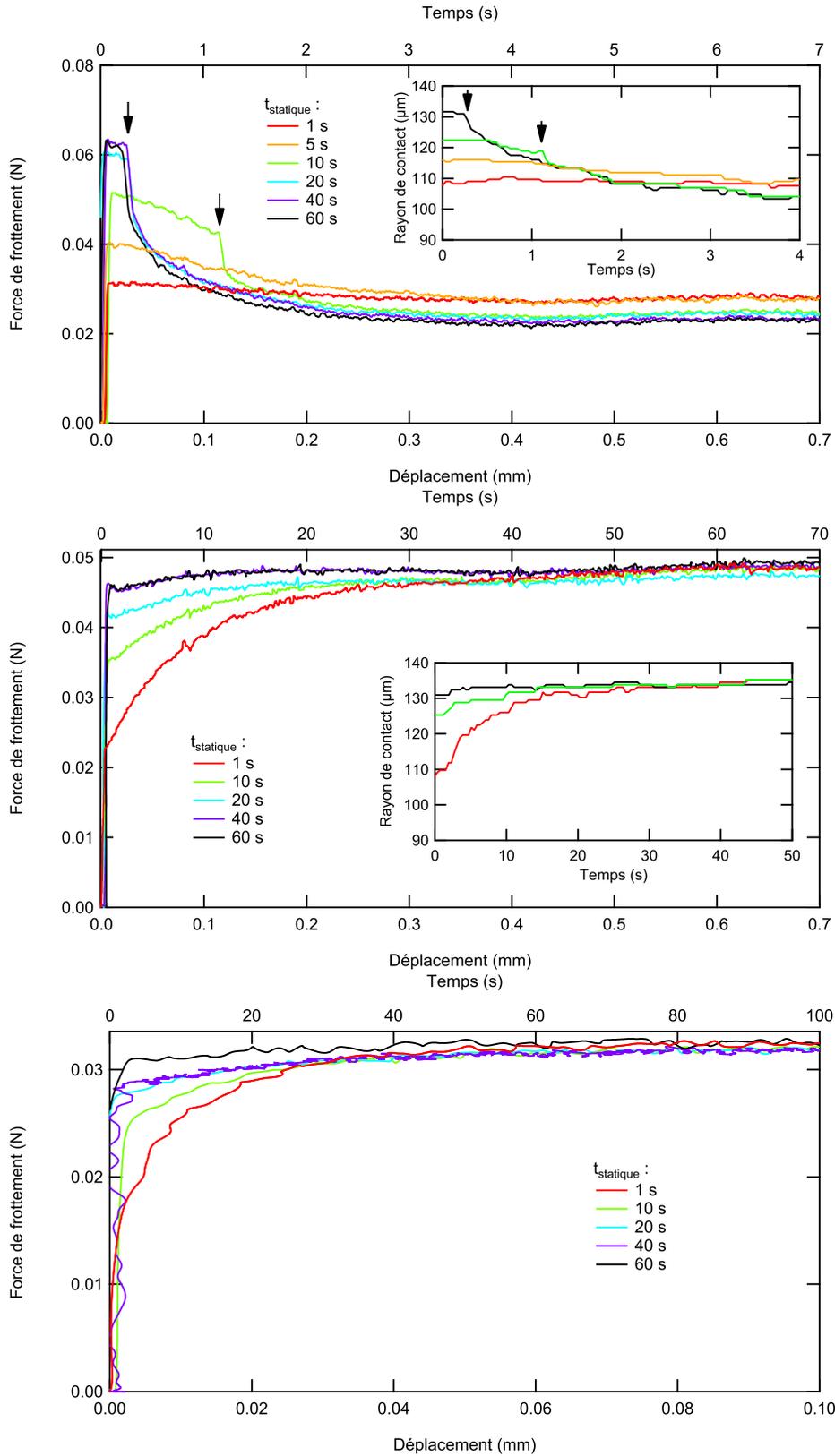


FIGURE 3.30 – Force de frottement en fonction du déplacement (ou temps) du film d’hydrogel pour une force normale  $F = 200$  mN et différents temps de contact statique. Inserts : rayon de contact en fonction du temps. De haut en bas :  $Pe_s = 11$ ,  $Pe_s = 1,1$  et  $Pe_s = 0,11$ . L’apparition de phénomènes de cavitation sont repérés par les flèches. Ils se manifestent par une brusque diminution de la force de frottement.

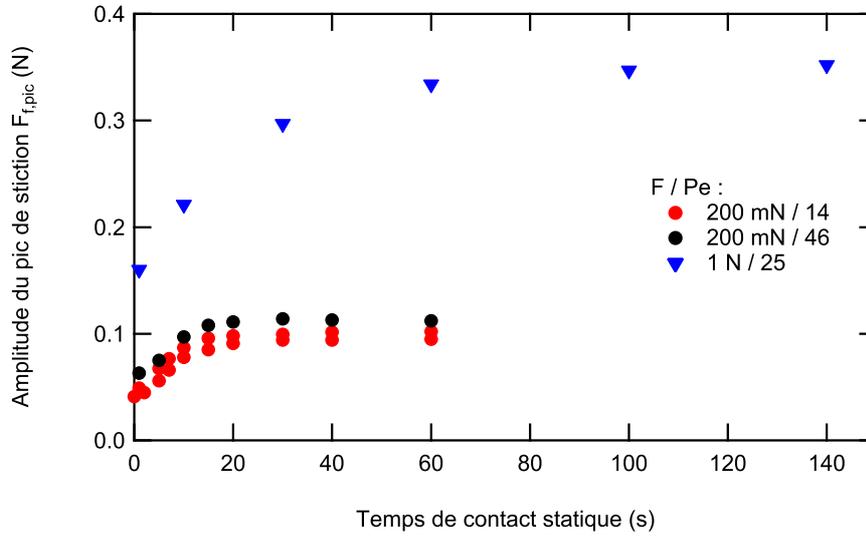


FIGURE 3.31 – Amplitude du pic de stiction  $F_{f,pic}$  en fonction du temps de contact statique pour différentes forces normales  $F$  et différents nombres de Péclet en régime stationnaire  $Pe_s$ .

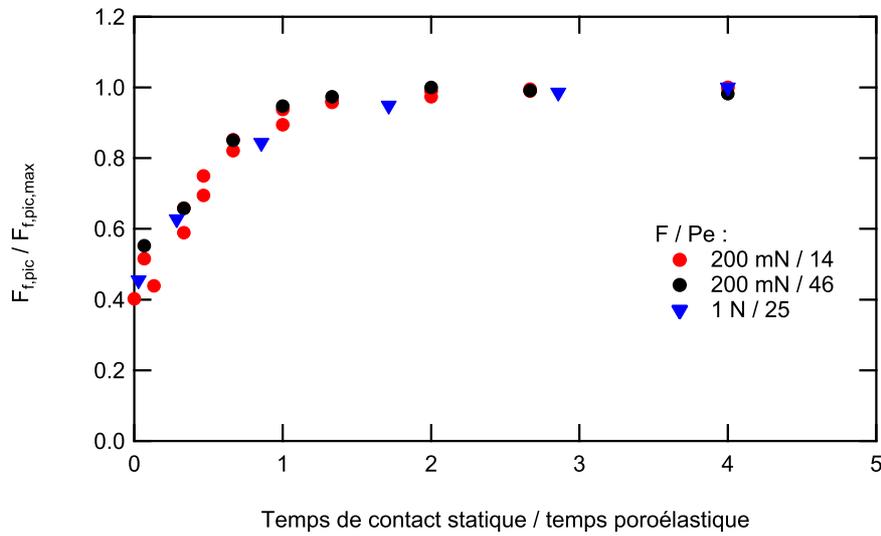


FIGURE 3.32 – Amplitude du pic de stiction normalisée par la valeur maximale  $F_{f,pic,max}$  en fonction du temps de contact statique normalisé par le temps caractéristique poroélastique pour différentes forces normales  $F$  et différents nombres de Péclet en régime stationnaire  $Pe_s$ .

### Discussion

Pour passer d'un contact statique à un régime de frottement établi, une mise en glissement doit s'effectuer à l'interface entre la lentille et le film d'hydrogel. Clas-

siquement, cette mise en glissement est décrite par la propagation d'un front de glissement de la périphérie vers l'intérieur du contact [85, 86]. Dans le cas d'un film, une telle transition ne peut se passer que sur des distances inférieures à l'épaisseur du film si l'on considère que sa déformation en cisaillement ne peut excéder 100%. Dans nos expériences, les distances sur lesquelles les régimes transitoires sont observés sont bien plus grandes que l'épaisseur du film (Figure 3.30). Ils ne sont donc pas liés à la mise en glissement du film, qui a lieu dans les tout premiers instants.

Pour comprendre ce régime transitoire, nous pouvons alors nous poser la question du temps d'établissement du profil de pression stationnaire. A l'instant  $t = 0$ , une vitesse  $v$  est imposée et un écoulement visqueux se développe dans les pores avec le développement d'une couche visqueuse de taille  $\delta_v = \sqrt{\nu_{eau}t}$  avec  $\nu_{eau} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  la viscosité cinématique de l'eau. L'écoulement est stationnaire quand  $\delta_v \approx d_p$  avec  $d_p \approx nm$  la taille des pores du réseau de polymère. Cela correspond à un temps de l'ordre de la picoseconde. Les régimes transitoires observés ne correspondent donc pas à la mise en place de l'écoulement qui peut être considérée comme instantanée.

Dans la limite des contacts confinés et des petits nombres de Péclet  $Pe_s$ , nous allons donc montrer que le régime transitoire est lié à l'atteinte d'un régime stationnaire vis-à-vis de la géométrie du contact. Pour cela, nous cherchons à décrire les distributions transitoires de pression dans les pores et de la contrainte normale ainsi que l'évolution temporelle de la taille du contact. Cela nous amènera à discuter de l'évolution de la force de frottement lors de la mise en glissement.

La géométrie du problème et les repères associés choisis ((x,y) un système de coordonnées mobile lié au centre du contact donc à la lentille et (X,y) un système de coordonnées fixes lié au film d'hydrogel) sont les mêmes que pour le modèle poroélastique du contact glissant en régime stationnaire. Dans le repère du film d'hydrogel, le flux d'eau s'écrit simplement :  $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \Big|_X$ . Dans le repère de la lentille, le terme du second membre devient :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \Big|_X = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \Big|_x - v \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \quad (3.67)$$

D'où :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \Big|_x - v \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \quad (3.68)$$

Le premier terme du membre droit de l'équation décrit l'indentation dans le gel et le second est le terme convectif. Le champ de pression dans les pores est toujours gouverné par la loi de Darcy :

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} p \quad (3.69)$$

Ainsi, en combinant les équations (3.35), (3.68) et (3.69), l'équation différentielle

régissant le champ de pression s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} \right) + \frac{vr \cos \theta}{e_0 R \kappa} = -\frac{\dot{\delta}}{e_0 \kappa} \quad (3.70)$$

A  $Pe_s < 1$ , le temps poroélastique est petit comparé au temps convectif. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la forme du contact est circulaire, avec la taille de contact  $a(t)$  donnée par la dynamique d'indentation dans des conditions statiques. Comme précédemment, la condition aux limites s'écrit :

$$p(r = a, \theta, t) = 0 \quad (3.71)$$

La solution de l'équation différentielle homogène est celle obtenue en régime stationnaire (cf équation (3.21)) :

$$p^0(r, \theta, t) = \frac{vr}{8Re_0\kappa} (a(t)^2 - r^2) \cos \theta \quad (3.72)$$

La solution de l'équation (3.70) peut être cherchée sous la forme  $p(r, \theta, t) = p^0(r, \theta, t) + f(r, \theta, t)$ . Cela conduit à :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial f}{\partial r} \right) = -\frac{\dot{\delta}}{e_0 \kappa} \quad (3.73)$$

qui est l'équation décrivant le problème d'indentation statique. En se reportant à l'équation (3.19), la solution s'écrit :

$$f(r, t) = -\frac{\dot{\delta}}{e_0} \frac{1}{4\kappa} (r^2 - a^2) \quad (3.74)$$

Ainsi, le champ de pression dans les pores s'écrit simplement comme la somme des champs de pression obtenus en indentation statique et en glissement stationnaire. Les champs de pression et de contrainte pendant le régime transitoire s'écrivent donc :

$$p(r, \theta, t) = (a(t)^2 - r^2) \left[ \frac{vr \cos \theta}{8Re_0\kappa} + \frac{\dot{\delta}}{e_0} \frac{1}{4\kappa} \right] \quad (3.75)$$

$$\sigma(r, \theta, t) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} (a(t)^2 - r^2) \left[ 1 + \frac{\dot{\delta}R}{2\kappa\tilde{E}} + \frac{v}{4\tilde{E}\kappa} r \cos \theta \right] \quad (3.76)$$

La condition  $F = \int \int \sigma dr r d\theta$  permet de résoudre complètement le problème. Le terme de pression dû au glissement étant d'ordre impair en  $r$ , il ne contribue pas à la force  $F$ . Ainsi, de même qu'en indentation statique, l'équilibre entre le terme de pression dans les pores dû à l'indentation et la contrainte élastique régit la dynamique d'indentation : il fixe donc  $a(t)$  et  $\delta(t)$ . L'équation d'indentation est donc la même qu'en indentation statique (cf équation (3.21)). Ainsi, comme la Figure 3.33 l'illustre, le temps qui régit l'évolution de la taille du contact  $a$  est le temps depuis la mise en contact statique  $t + t_{statique}$ . Cela n'est pas surprenant puisque

nous avons vu qu'en régime stationnaire à  $Pe < 1$ , il n'y a pas de force de portance.

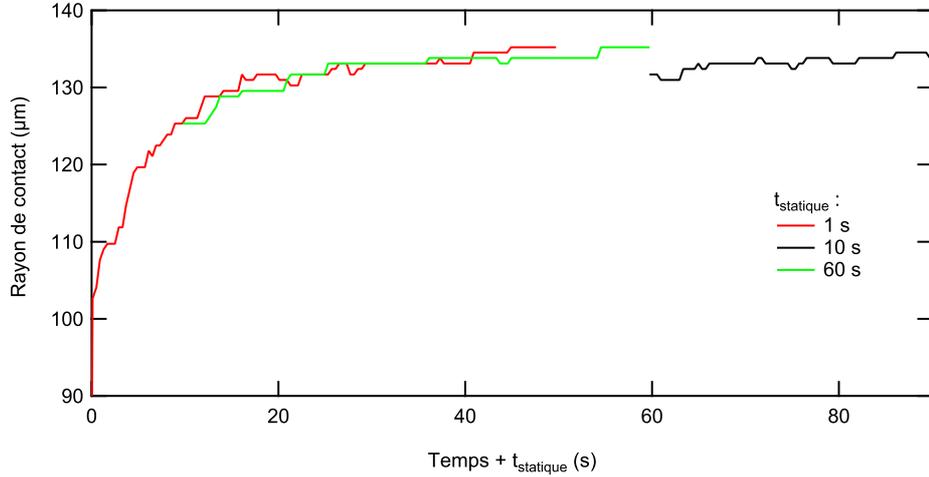


FIGURE 3.33 – Rayon de contact en fonction de  $t + t_{statique}$  pour  $Pe_s = 1,1$ .

En introduisant l'équation d'indentation (3.21) dans l'équation (3.76), la contrainte est donnée par :

$$\sigma(r, \theta, t) = \frac{\tilde{E}}{2Re_0} \left( a(t)^2 - r^2 \right) \left[ \frac{Fe_0R}{\pi\tilde{E}a^4} + \frac{v}{4\tilde{E}\kappa} r \cos \theta \right] \quad (3.77)$$

En reconnaissant l'expression du rayon du contact à l'équilibre  $a_0$  (cf équation (3.51)) et en introduisant le nombre de Péclet  $Pe_s$ , les champs de contrainte et de pression dans les pores s'écrivent :

$$\sigma(r, \theta, t) = \frac{2F}{\pi a_0^2} \frac{a(t)^2}{a_0^2} \left( 1 - \frac{r^2}{a(t)^2} \right) \left[ \frac{a_0^4}{a(t)^4} + Pe \frac{a(t)}{a_0} \frac{r}{a(t)} \cos \theta \right] \quad (3.78)$$

$$p(r, \theta, t) = \frac{2F}{\pi a_0^2} \frac{a(t)^2}{a_0^2} \left( 1 - \frac{r^2}{a(t)^2} \right) \left[ \frac{a_0^4}{a(t)^4} + Pe \frac{a(t)}{a_0} \frac{r}{a(t)} \cos \theta - 1 \right] \quad (3.79)$$

Ainsi, à  $Pe_s < 1$ , les évolutions temporelles des champs de pression et de contraintes sont liées aux évolutions temporelles de la taille de contact  $a$ . La Figure 3.34 représente la force de frottement en fonction de  $t + t_{statique}$  pour des expériences réalisées à petits nombres de Péclet  $Pe_s$  ( $Pe_s = 1,1$  (haut) et  $Pe_s = 0,11$  (bas)). La formation de courbes maîtresses grâce à cette représentation montre que la dépendance temporelle de la force de frottement est également liée à la dépendance temporelle de la taille de contact.

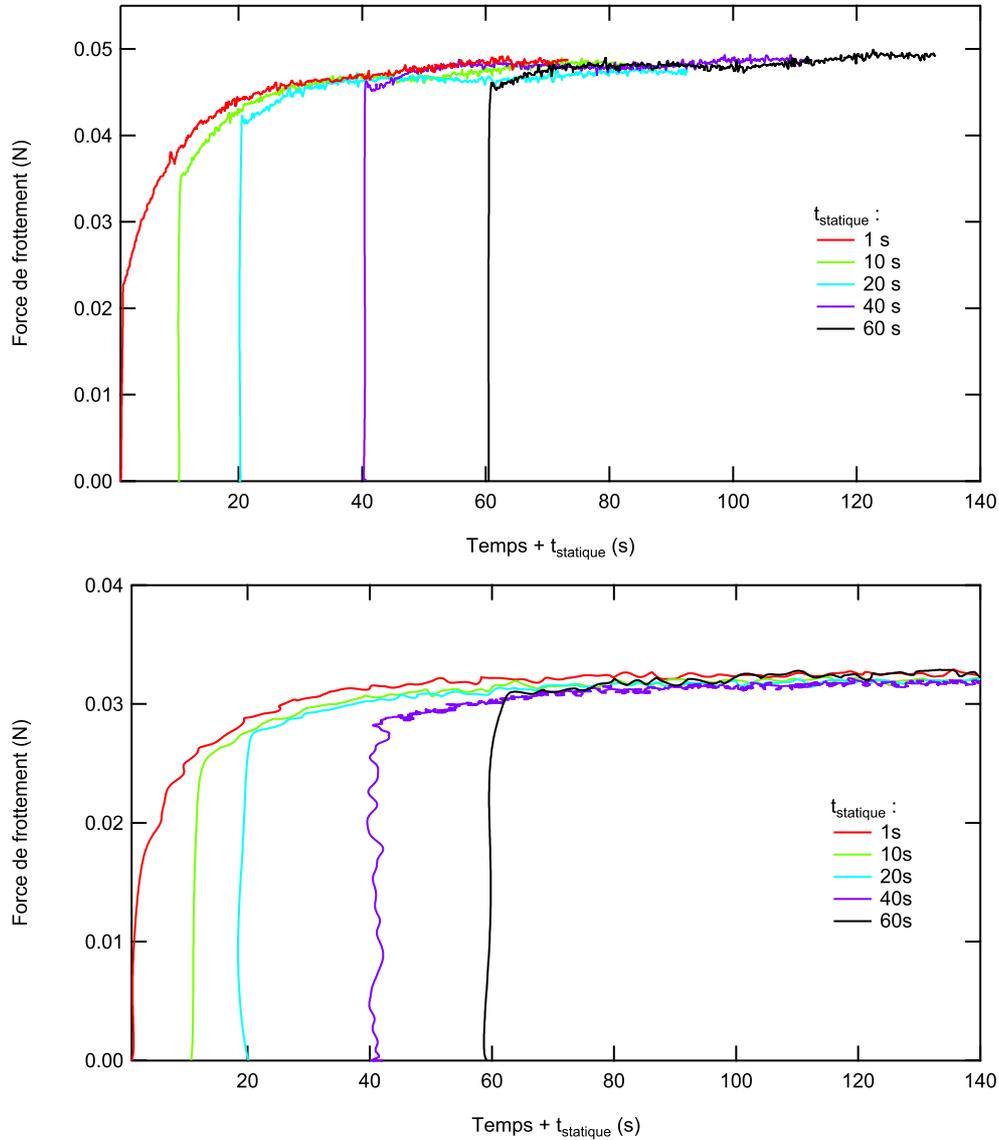


FIGURE 3.34 – Force de frottement en fonction de  $t + t_{statique}$ . De haut en bas :  $Pe_s = 1,1$  et  $Pe_s = 0,11$ .

La simple superposition des champs de pression liés à l'indentation normale et au déplacement latéral suggère que le seul effet du chargement normal sur le déplacement latéral est, à  $Pe_s < 1$ , de modifier la taille du contact  $a$ . Ainsi, pour évaluer la force de frottement à  $Pe_s < 1$ , nous pouvons utiliser la même approche que pour le frottement en régime stationnaires en considérant non plus une taille de contact fixe  $a_0$  mais une taille de contact  $a(t)$ .

Ainsi, l'énergie dissipée par le flux poroélastique par unité d'aire de fissure de-

vient :

$$\mathcal{G}_{poro} \equiv \frac{1}{6\pi} \frac{FPe_s}{R} \frac{a(t)^5}{a_0} \quad (3.80)$$

En utilisant l'argument dimensionnel (3.63) qui reste inchangé et la condition d'équilibre  $\mathcal{G}_{app} = \mathcal{G}_{poro}$ , la force de frottement en régime transitoire s'écrit :

$$F_t = \pi a(t)^2 \sigma_f \approx \frac{2}{5} F \sqrt{Pe_s} \left( \frac{a(t)}{a_0} \right)^{9/2} \quad (3.81)$$

La Figure 3.35 représente la force de frottement normalisée par  $a(t)^{9/2}$  en fonction du temps pour  $Pe_s = 1,1$ . Les trois courbes se superposent à une même valeur constante. Cela montre que la loi d'échelle de la force de frottement  $F_t$  en  $a(t)^{9/2}$  est bien vérifiée pour  $Pe_s = 1,1$ .

Pour l'estimation de la force de frottement à  $Pe_s \gg 1$ , de même qu'en régime stationnaire, le calcul devient plus compliqué due à la distribution de pression normale dissymétrique. Il pourrait être l'objet d'une étude plus poussée au moyen de la résolution numérique des équations de contact.

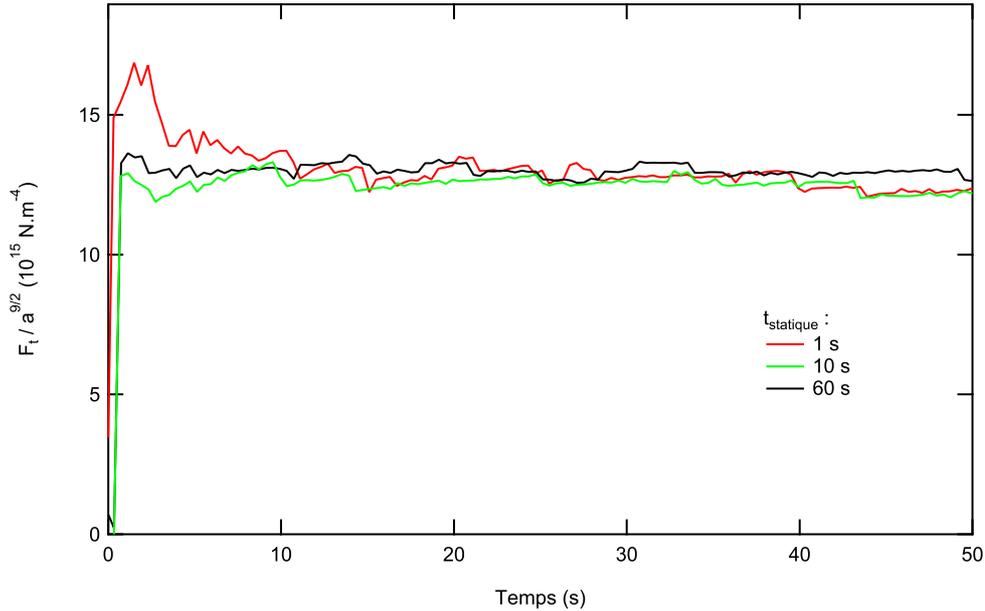


FIGURE 3.35 – Force de frottement normalisée par  $a(t)^{9/2}$  en fonction du temps pour  $Pe_s = 1,1$ .

### 3.4 Conclusion

Nous avons réalisé des expériences de contact pour lesquelles des développements optiques ont permis de suivre en continu les variations de la géométrie du

contact au cours du drainage.

En nous appuyant sur les observations expérimentales et le développement d'un modèle de contact poroélastique, nous avons démontré que la réponse en indentation et en frottement est gouvernée par la dissipation visqueuse due aux écoulements dans les pores du gel. Les grands taux de confinement considérés dans nos expériences permettent de simplifier les descriptions théoriques en négligeant les contraintes de cisaillement et en supposant un drainage purement radial dans l'hydrogel.

Dans tous les cas, nous avons montré que la taille du contact est régie par les effets de drainage poroélastique et notre modèle poroélastique confiné permet de prédire la taille des contacts. Jusque là, les effets du drainage poroélastique sur la taille du contact n'avaient pas été envisagés dans le régime de frottement.

Dans des situations de contact statique, notre modèle poroélastique permet de décrire analytiquement la cinétique d'indentation de films caoutchoutiques. Il fournit des lois d'échelle simples sur la dépendance de l'indentation d'équilibre et du temps poroélastique en fonction des paramètres de contact et des propriétés mécaniques et de perméation des films. Tandis que le temps poroélastique est piloté à la fois par la perméabilité et le module oedométrique des films, seul ce dernier gouverne l'indentation d'équilibre.

Nous avons également montré qu'en régime de frottement stationnaire, le drainage est essentiel. Il se traduit par une dépendance de la force de frottement avec le nombre de Péclet  $Pe = \frac{\tau v}{a}$ , défini comme le rapport du temps de perméation (poroélastique) et du temps convectif (glissement). Nous avons observé que la taille du contact dépend du nombre de Péclet et que, pour  $Pe < 1$ , la force de frottement varie comme  $F\sqrt{Pe}$  avec  $F$  la force normale appliquée. L'extension du modèle de contact poroélastique statique au cas d'un contact glissé permet de décrire théoriquement ces résultats au travers d'une modification du champ de pression.

Les expériences complémentaires où la physico-chimie de la surface de l'indenteur a été modifiée permettent de révéler que les interactions entre l'indenteur et le film d'hydrogel ont également un rôle dans les propriétés frictionnelles sans toutefois remettre en cause la validité de notre modèle de contact poroélastique.

Pour dissocier plus finement les effets de dissipation poroélastique et de dissipation à l'interface, il serait intéressant de réaliser l'étude d'un contact stationnaire d'une bille tournant sur elle-même à la surface d'un film d'hydrogel. Dans cette configuration, en régime stationnaire, il n'y aurait plus d'écoulement d'eau dans le film d'hydrogel et seuls les effets de l'interface seraient mesurés.

Nous avons enfin réalisé des expériences de mise en glissement en faisant varier la vitesse de glissement et le temps de contact avant la mise en glissement. A  $Pe < 1$ ,

nous avons montré que la force de frottement est gouvernée par la taille du contact  $a(t)$  avec une dépendance en  $a(t)^{9/2}$ . Pour  $Pe > 1$ , une description reste à faire, en prenant en considération l'apparition de phénomènes de cavitation.

# Transitions et changements de phase au cours du drainage poroélastique de films d'hydrogel

---

Dans un contact sur un film d'hydrogel, lorsque le niveau de drainage devient tel que la fraction en eau du gel soit significativement abaissée, il convient d'envisager de possibles transitions, vitreuse ou de type LCST. Nous pouvons alors nous demander comment ces transitions vont se coupler avec la réponse poroélastique du réseau de polymère et modifier la réponse du contact en indentation. Ces questions ont été peu explorées dans la littérature et nous nous proposons de les explorer notamment au moyen d'expériences originales pendant lesquelles nous mesurons les propriétés mécaniques du film au cours du drainage.

Dans ce chapitre, nous étudions tout d'abord comment se manifestent la transition sur l'hydratation de films de PDMA à l'équilibre d'indentation. Ensuite, grâce à des mesures de rhéologie adaptée aux films minces, nous analyserons les changements de propriétés mécaniques au cours d'une indentation statique. Dans le cas des films de PDMA, une transition vitreuse est attendue pour une fraction volumique en eau  $\phi_{g,PDMA} = 14\%$  à  $T = 25^\circ C$  d'après Flory-Fox (Figure 1.2). La mesure de propriétés mécaniques sur des films minces n'étant pas triviale, ce système polymère servira de référence et nous permettra de valider ces mesures en mettant clairement en évidence les effets de la transition vitreuse sur les propriétés viscoélastiques du film.

Ensuite, nous nous interrogeons sur le cas du PNIPAM qui est plus complexe : en plus de la transition vitreuse, ce polymère peut subir une séparation de phase pour des températures supérieures à la LCST (cf diagramme de phase introduit précédemment Figure 1.3). Nous cherchons à identifier l'existence d'une telle transition lors du drainage isotherme de films de PNIPAM. Cette situation a été peu explorée car les études de la littérature se focalisent surtout sur la séparation de phase induite par des changements de température. Les mesures des propriétés mécaniques lors de l'indentation d'un film de PNIPAM à différentes températures nous amèneront à en discuter.

## 4.1 Equilibre d'indentation de films gonflés de polymères à transition ou changement de phase

Des expériences d'indentation normale de films de PDMA et de PNIPAM confinés montrent des comportements différents de ceux observés sur les films caoutchoutiques de poly(PEGMA) (cf partie 3.2). Cela se traduit par un écart au modèle poroélastique développé précédemment. Nous détaillons dans ce qui suit les mesures obtenues que nous analysons ensuite au regard des phénomènes de transitions vitreuse ou de phase.

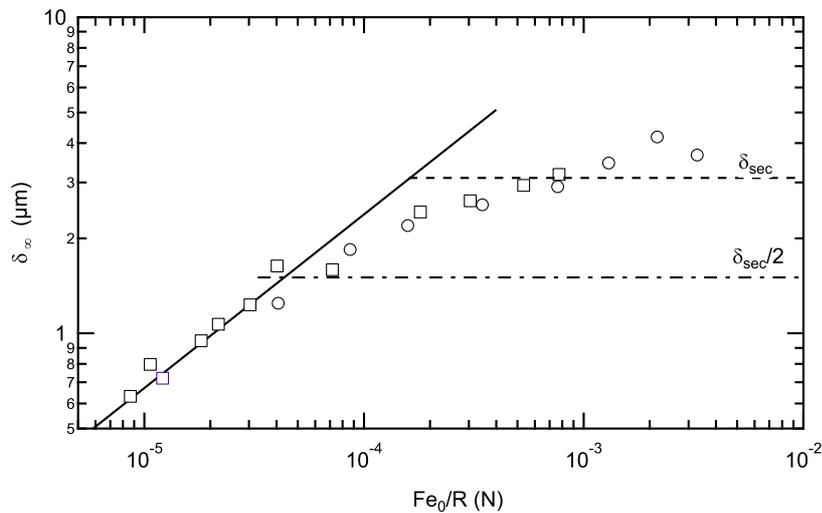


FIGURE 4.1 – Indentation finale  $\delta_\infty$  en fonction de la force normale appliquée réduite  $Fe_0/R$  pour un film de PDMA d'épaisseur  $e_0 = 4,5 \mu\text{m}$  avec différents rayons de courbure d'indenteur  $R$  : (○)  $R = 5,2 \text{ mm}$  ; (□)  $R = 20,7 \text{ mm}$ . La ligne horizontale pointillée correspond à l'indentation maximale calculée à partir de l'équation (3.2). La ligne mixte correspond à la moitié de cette indentation maximale calculée. La ligne solide correspond à un ajustement de tous les points expérimentaux vérifiant  $\delta_\infty < 2 \mu\text{m}$ , par une loi de puissance avec l'exposant  $\alpha = 0,55 \pm 0,03$ .

La Figure 4.1 représente les valeurs mesurées de l'indentation à l'équilibre  $\delta_\infty$  pour différentes forces normales  $F$  en fonction de  $Fe_0/R$  pour un film de PDMA d'épaisseur gonflée  $e_0 = 4,5 \mu\text{m}$  indenté par une lentille sphérique de verre (de rayon de courbure  $R = 5,2$  et  $20,7 \text{ mm}$ ). La loi de puissance prédite par le modèle poroélastique, en trait continu, est vérifiée aux faibles rapports  $Fe_0/R$ . Au-delà d'un seuil, l'indentation à l'équilibre sature : la valeur maximum mesurée,  $\delta_{max}$ , peut être comparée à la valeur calculée de l'indentation correspondant au film sec dans lequel toute l'eau a été chassée. Comme pour les films de poly(PEGMA), les valeurs maximales  $\delta_{max}$  de l'indentation mesurée sont légèrement supérieures à la valeur calculée  $\delta_{sec}$  (Figure 4.1, ligne pointillée horizontale). Cela indique, à l'incertitude sur  $e_0$  près, un état complètement drainé aux plus grandes forces normales. Cepen-

dant, des déviations sont observées par rapport au modèle pour des indentations  $\delta_\infty$  supérieures à la moitié de l'indentation maximale calculée. Les indentations mesurées sont alors inférieures aux indentations prédites. Les mêmes observations sont effectuées sur des films de PNIPAM indentés à température ambiante.

Dans le modèle poroélastique développé (cf §3.2.3), les propriétés mécaniques et diffusionnelles du film d'hydrogel sont supposées indépendantes de la fraction volumique en eau dans le film.

Les déviations observées dans le cas des films de PDMA et de PNIPAM résultent-elles d'un changement de ces propriétés mécaniques et/ou diffusionnelles ?

Pour répondre à cette question, une méthode permettant la mesure des propriétés mécaniques au cours du drainage va être utilisée.

## **4.2 Protocole de mesure des propriétés mécaniques du film d'hydrogel au cours du drainage**

### **4.2.1 Dispositif expérimental**

Pour déterminer les changements de propriétés mécaniques des films d'hydrogel pendant leur drainage poroélastique, des expériences où une sollicitation de cisaillement cyclique est superposée à l'indentation normale sont réalisées. Ces mesures permettent le suivi en continu du module de cisaillement complexe  $G^*$  des films au cours de leur drainage. Le principe repose sur l'application d'un cisaillement de petite amplitude superposé à la force normale appliquée. Si l'amplitude du cisaillement imposé est suffisamment petite, c'est-à-dire de l'ordre de la fraction de l'épaisseur du film, le film peut être cisailé sans micro-glissement à l'interface de contact. Dans une telle configuration, la réponse latérale de contact fournit une mesure de la rhéologie du film de polymère sous force normale imposée. Cette méthode de mesure et le dispositif expérimental associé ont été développés précédemment au laboratoire pour l'étude des propriétés mécaniques de films minces de polymères. Pour cette étude, nous avons adapté la partie optique pour pouvoir visualiser le contact entre l'indenteur sphérique en saphir et le film d'hydrogel gonflé dans l'eau.

Cette méthode de mesure s'avère adaptée à la détermination des propriétés mécaniques de films minces d'hydrogel dans l'eau pendant leur indentation statique et donc leur drainage. En effet, le déplacement latéral met le film en cisaillement. Le cisaillement n'induisant pas d'écoulement de drainage dans le gel, ceci nous permet de mesurer les changements de propriétés mécaniques résultant du seul drainage imposé par la force normale. De plus, cette méthode contourne les problèmes de séchage du gel et d'alignement des plateaux rencontrés pour des films minces avec les rhéomètres classiques.

La Figure 4.2 présente le schéma de principe du dispositif expérimental. Les

expériences sont réalisées sur le film d'hydrogel gonflé à l'aide d'une goutte d'eau déionisée.

Le substrat de verre revêtu d'un film mince d'hydrogel est placé sur un porte-échantillon. Le porte-échantillon repose sur un ensemble à lames afin d'autoriser un déplacement latéral et de supporter des efforts normaux. Pendant les mesures, un cisaillement est appliqué à l'échantillon. Pour cela, le porte-échantillon est lié à un actionneur piézoélectrique qui impose un déplacement tangentiel sinusoïdal de faible amplitude  $d$  (compris entre  $0,1\ \mu\text{m}$  pic-à-pic pour les films les plus fins et  $0,2\ \mu\text{m}$  pic-à-pic pour les films les plus épais) et de fréquence  $f = 1\ \text{Hz}$ . Le déplacement relatif entre la lentille et le porte-échantillon mobile est mesuré en continu à l'aide d'un capteur optique placé aussi près que possible du contact. Ce signal de déplacement est utilisé comme entrée de la boucle d'asservissement de l'actionneur piézoélectrique, qui contrôle le déplacement tangentiel appliqué au contact. Cette procédure permet de minimiser les effets de la raideur du montage sur le déplacement imposé.

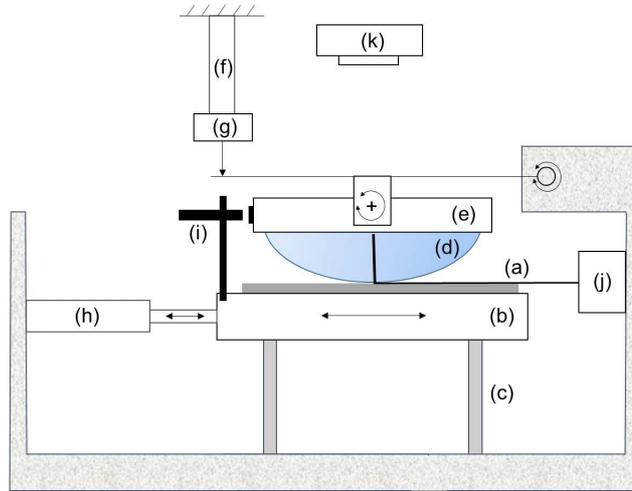


FIGURE 4.2 – Schéma du dispositif de mesures de contact latéral. Le substrat de verre revêtu d'un film d'hydrogel (a) est fixé sur un porte-échantillon à la surface d'un module à effet Peltier (b) qui repose sur un ensemble à lames (c). Une lentille de saphir (d), fixée à une nacelle (e), est mise au contact du film d'hydrogel par un bras de levier relié à un actionneur (f). La force normale est mesurée par un capteur à jauge de contrainte (g). Pendant l'application d'une force normale, l'actionneur piézoélectrique (h) impose un déplacement sinusoïdal au film d'hydrogel. Le déplacement relatif entre la lentille et le porte-échantillon mobile est mesuré en continu à l'aide d'un capteur optique (i). La force tangentielle est enregistrée dans le plan de contact à l'aide d'un capteur piézoélectrique (j). Les images du contact sont enregistrées en réflexion sous un éclairage monochromatique ( $\lambda = 546\ \text{nm}$ ) en utilisant un objectif surmonté d'une caméra (k).

Superposé à ce déplacement tangentiel, un contact est réalisé à force normale

imposée entre le film d'hydrogel et une lentille de saphir, de rayon de courbure 25,5 mm fixée à une nacelle. Un actionneur permet d'appliquer la force normale au moyen d'un bras de levier articulé au niveau de lames flexibles. Un capteur à jauge de contrainte (ENTRAN 50 N) mesure cette force normale. La force normale appliquée au niveau du contact est corrigée de la valeur des lames flexibles. Elle varie entre 0,4 et 12 N. Les sollicitations dans les directions normales et latérales sont découplées à l'aide d'un ensemble de ressorts à lames.

La mesure de la force tangentielle  $F_t$  appliquée au contact est effectuée à l'aide d'un capteur piézoélectrique fixé dans l'alignement du plan de contact. La résolution sur la force tangentielle est au  $mN$ . Les mesures de force et de déplacement permettent de déterminer la raideur du contact  $k_c^*$  définie par :

$$k_c^* = \frac{F_t^*}{d^*} \quad (4.1)$$

où les grandeurs de type  $X^* = X' + iX''$  sont les grandeurs complexes constituées de la composante en phase  $X'$  et de la composante en quadrature de phase  $X''$ . Les signaux étant instationnaires, la FFT ne peut pas être utilisée comme il est d'usage pour déterminer les réponses en phase et en quadrature de phase du contact. Le signal doit alors être analysé par période, celle-ci étant petite devant le temps caractéristique poroélastique. Ainsi, pour obtenir la dépendance temporelle de la raideur du contact, les signaux de déplacement et de force tangentielle sont ajustés cycle par cycle par des expressions respectivement de type  $A\sin(2\pi ft)$  et  $B\sin(2\pi ft) + C\cos(2\pi ft)$ . Les coefficients  $B$  et  $C$  fournissent respectivement les composantes en phase et quadrature de phase du signal  $F_t^*$  à partir desquelles sont déduites  $k_c'$  et  $k_c''$ .

Enfin, quand un contrôle de la température de l'échantillon est souhaité, un module à effet Peltier est placé entre le substrat de verre revêtu et le porte-échantillon. La température à la surface de l'échantillon est dans ce cas mesurée à l'aide d'un thermocouple.

Pour analyser les variations du module du film, il est indispensable de connaître le profil de la fraction en eau dans le film. Pour cela, les franges d'interférences d'égale épaisseur constituent une méthode bien adaptée aux épaisseurs micrométriques considérées. Les images du contact en réflexion sont enregistrées sous un éclairage monochromatique (lampe à vapeur de mercure et filtre passe-bande,  $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) en utilisant un objectif surmonté d'une caméra CCD ( $800 \times 800 \text{ pixels}^2$ , 8 bits).

Les mesures sont réalisées sur des films d'épaisseurs gonflées comprises entre 2,6 et  $7,8 \mu\text{m}$ . Les confinements des films sont compris entre 50 et 300.

A partir de ces mesures, nous souhaitons uniquement déterminer les propriétés viscoélastiques linéaires des films. L'annexe G détaille comment seules les données

correspondant à une réponse linéaire sont exploitées. De plus, comme démontré dans cette même annexe, la raideur de contact mesurée peut être assimilée à la raideur du film d'hydrogel, les effets de déformation élastique en cisaillement des substrats pouvant être négligés.

#### 4.2.2 Mesure de l'épaisseur du film

A partir des images du contact, la mesure absolue de l'épaisseur du film est indispensable afin de déterminer la distribution spatiale et temporelle de la fraction volumique en eau contenue dans le film. Les deux grandeurs sont en effet reliées par à la relation :

$$\phi_{eau}(r) = \frac{e(r) - e_{sec}}{e(r)} \quad (4.2)$$

Or, pour obtenir un drainage plus prononcé, les forces appliquées dans ces mesures sont plus importantes que celles appliquées pour les mesures en indentation statique (cf 3.2.1). Pour ces forces de plusieurs Newton, les effets de déformation des substrats ne sont plus négligeables. Cela complique alors la mesure du profil radial de l'épaisseur du film confiné entre les substrats. Pour prendre en compte ces effets, à chaque instant  $t$ , la séparation entre les surfaces de verre déformées est décrite au moyen d'un rayon de courbure effectif de l'indenteur sphérique. Pour cela, le profil radial des interférences est analysé et le profil obtenu est ajusté par un profil parabolique définissant un rayon de courbure effectif  $R_{eff}(t)$  prenant en compte à la fois la déformation du substrat et celle de la lentille. La Figure 4.3 représente un exemple de profil obtenu sur un film de PDMA confiné avec une force normale imposée de 10 N. L'ajustement par un profil parabolique retourne un rayon effectif  $R_{eff} = 26,2 \pm 0,05$  mm légèrement supérieur au rayon de courbure de l'indenteur en saphir ( $R = 25,5$  mm). Ceci illustre la déformation des substrats aux grandes forces normales.

De plus, dans ces mesures, il est difficile de déterminer avec précision le premier contact entre l'indenteur et le film compte-tenu de la résolution du capteur de force normale. Ainsi, pour déterminer l'épaisseur absolue du film, la taille du contact à la fin de chaque mesure  $a_0$  est prise comme référence. L'épaisseur au centre est alors déduite du rayon de contact mesuré à l'état final  $a_0$  et du suivi d'une frange de position spatiale  $r$  avec  $r_\infty$  sa position à l'état final, par la relation :

$$e_{centre}(t) = e_0 - \frac{a_0^2 - r_\infty^2}{2R_{eff,\infty}} - \frac{r(t)^2}{2R_{eff}(t)} \quad (4.3)$$

avec  $R_{eff}(t)$  et  $R_{eff,\infty}$  les rayons de courbure effectifs à l'instant  $t$  et à l'état final respectivement. A partir de l'épaisseur au centre  $e_{centre}(t)$ , le profil d'épaisseur du film dans l'intégralité du contact est donné par la relation géométrique :

$$e(r, t) = e_{centre}(t) + \frac{r^2}{2R_{eff}(t)} \quad (4.4)$$

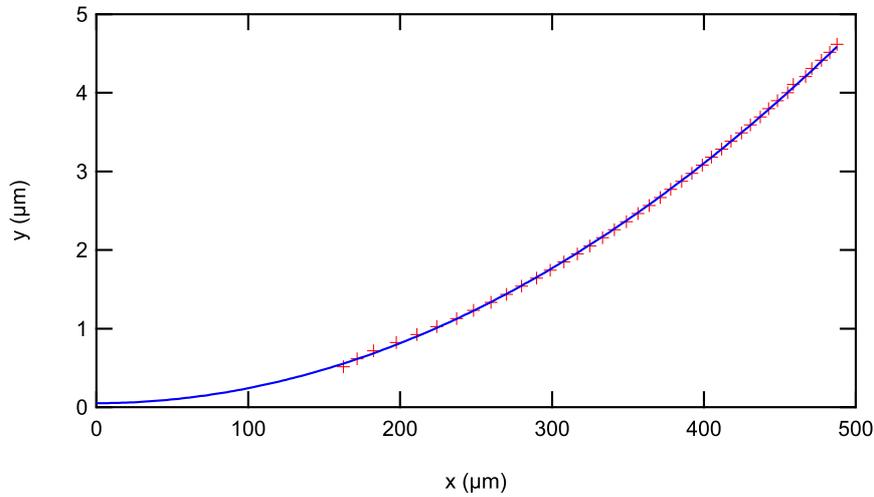


FIGURE 4.3 – Profil d’un film de PDMA confiné entre un substrat de verre et une lentille de saphir de rayon de courbure 25,5 mm à force normale imposée  $F = 10$  N. Les croix rouges représentent le profil issu du profil d’interférences. La ligne bleue correspond à l’ajustement par un profil parabolique  $y = x^2/2R_{eff}$  avec  $R_{eff} = 26,2 \pm 0,05$  mm.

Compte tenu des incertitudes sur l’épaisseur gonflée  $e_0$  liées à la mesure du gonflement, l’incertitude sur l’épaisseur du film est de l’ordre de 10%.

### 4.3 Transition vitreuse au cours du drainage dans un contact

Dans cette partie, nous nous intéressons à l’évolution des propriétés mécaniques en cisaillement des films de PDMA au cours de leur drainage, donc en fonction de la fraction locale en eau dans le gel.

#### 4.3.1 Raideur latérale

La Figure 4.4 représente l’évolution temporelle des composantes en phase (figure du haut) et en quadrature de phase (figure du bas) de la raideur latérale d’un film de PDMA au cours de son drainage à différentes forces normales imposées  $F$ . Les composantes en phase et en quadrature de phase  $k'_c$  et  $k''_c$  augmentent sur un temps caractéristique de l’ordre de la centaine de secondes. Ce temps est typiquement de l’ordre des temps poroélastiques observés précédemment. Cependant, sa dépendance avec la force normale appliquée est différente de celle décrite dans le modèle poroélastique développé dans le paragraphe 3.2.3. Ici, le temps caractéristique décroît avec la force normale appliquée. Deux effets non pris en compte dans le modèle pourraient expliquer cette différence. D’une part, les substrats se déforment

sous l'effet des grandes forces normales appliquées et d'autre part, les propriétés mécaniques du film sont modifiées pendant le drainage. La déformation du substrat limite nettement l'accroissement de la taille du contact alors que la pression augmente. Cela peut conduire à une diminution du temps de drainage. Une autre explication possible est la rigidification du film au cours du drainage qui diminue également l'accroissement de la taille du contact avec la force normale. Cela peut aussi entraîner une diminution du temps de drainage.

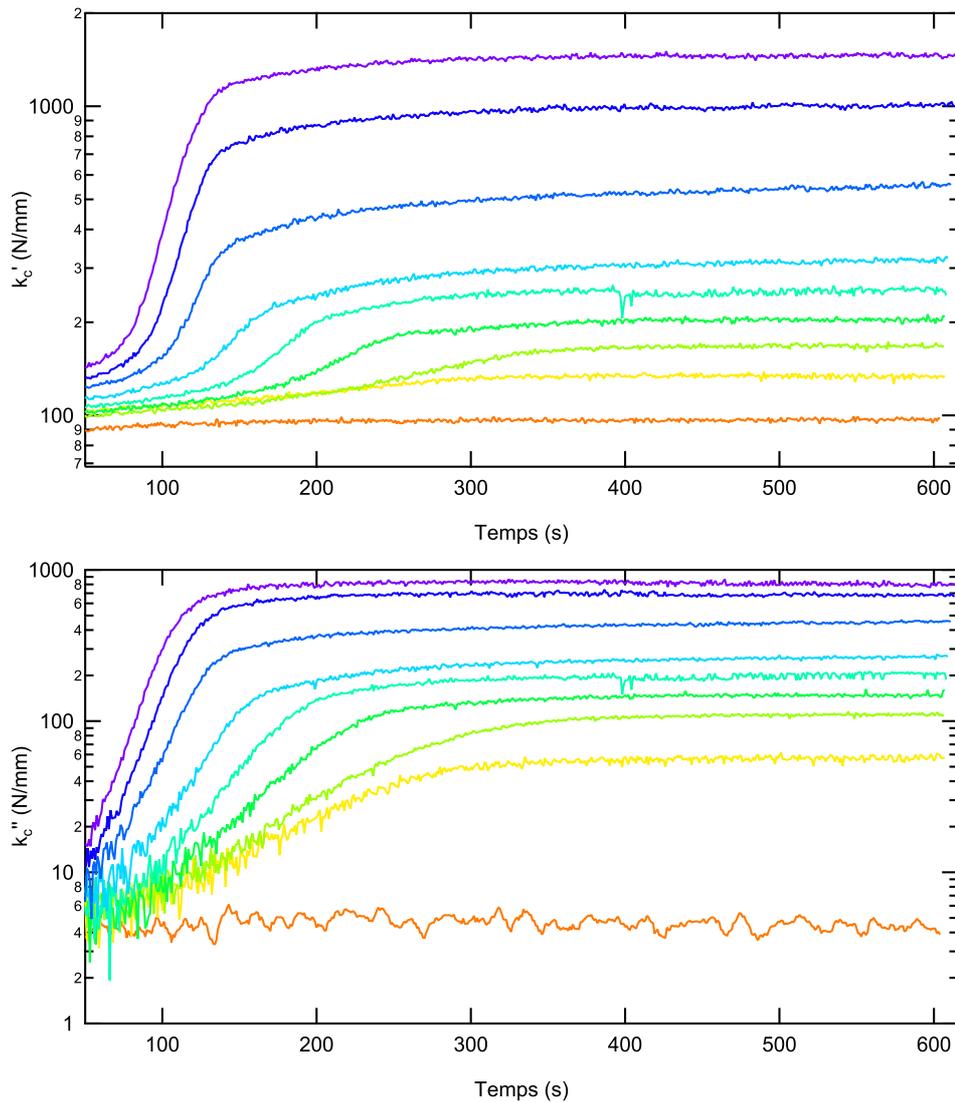


FIGURE 4.4 – Evolution temporelle de la raideur latérale d'un film de PDMA d'épaisseur gonflée  $e_0 = 6 \mu\text{m}$  au cours de son drainage à différentes forces normales imposées  $F$  : de bas en haut : 4,8 ; 6,8 ; 6,9 ; 7,4 ; 8 ; 9,1 ; 11,4 ; 13,7 ; 16,1 N. En haut : composante en phase  $k'_c$  de la raideur latérale. En bas : composante en quadrature de phase  $k''_c$  de la raideur latérale.

En fonction des forces normales appliquées, la composante en phase  $k'_c$  augmente d'un ordre de grandeur (Figure 4.4). Nous pouvons rappeler que pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions de contact sur des films de poly(PEGMA), aucun changement significatif de raideur latérale n'est observé au cours du drainage.

Les augmentations de raideur latérale observées sur le film de PDMA sont bien liées à des augmentations de son module. En effet, elles ne s'expliquent pas simplement par l'accroissement de la taille du contact au cours du drainage.

Dans ce qui suit, nous nous attachons à déterminer la dépendance du module de cisaillement  $G$  viscoélastique du film de PDMA vis-à-vis de la fraction en eau à partir des mesures de raideur latérale. Cette raideur étant mesurée dans un contact de géométrie sphère-plan, un gradient radial de concentration en eau est présent. Ceci induit des hétérogénéités de comportement mécanique au sein du contact qui sont moyennées dans la mesure de raideur. L'enjeu est donc de pouvoir extraire la relation  $G^*(\phi_{eau})$  de cette mesure intégrée.

### 4.3.2 Module de cisaillement $G^*(\phi_{eau})$

#### 4.3.2.1 Méthode

Dans ce paragraphe, nous décrivons la méthode utilisée pour déterminer la dépendance du module de cisaillement du film d'hydrogel à la fraction volumique en eau  $\phi_{eau}$  à partir des mesures de raideurs.

Décomposons le contact en anneaux cylindriques de rayon  $r$ , de largeur  $dr$  et de hauteur  $e(r)$ . A chaque anneau est associé un module de cisaillement  $G^*(e(r))$ . La raideur de chaque anneau s'écrit alors :

$$k^*(r) = G^*(e(r)) \frac{2\pi r dr}{e(r)} \quad (4.5)$$

L'ensemble de ces anneaux cylindriques constitue une série de raideurs en parallèle. Ainsi, la raideur du contact mesurée correspond à la somme de toutes ces raideurs et s'écrit donc :

$$k_c^* = \int_0^a G^*(e(r)) \frac{2\pi r dr}{e(r)} \quad (4.6)$$

Or, rappelons qu'à chaque instant  $t$  :

$$e(r) = e_{centre} + \frac{r^2}{2R_{eff}(t)} \quad (4.7)$$

Ainsi, par changement de variable, l'équation (4.6) devient, avec l'épaisseur en bord de contact égale à l'épaisseur du film gonflée  $e(a) = e_0$  :

$$k_c^* = \int_{e_{centre}}^{e_0} G^*(e) R_{eff} \frac{2\pi de}{e} \quad (4.8)$$

Il suffit alors de dériver cette équation par rapport à  $e_{centre}$  pour obtenir l'expression du module de cisaillement du film d'hydrogel d'épaisseur  $e_{centre}$  :

$$G^*(e_{centre}) = \frac{-e_{centre}}{2\pi} \frac{d(k_c^*/R_{eff})}{de_{centre}} \quad (4.9)$$

De manière pratique, les signaux de raideur sont dérivés après lissage.

La relation entre l'épaisseur et la fraction volumique en eau (4.2) permet ensuite la détermination du module de cisaillement en fonction de l'état d'hydratation du film. Comme nous le verrons dans la suite, cette relation n'est pas toujours vérifiée. Par précaution, les relations qui précèdent sont écrites en fonction de l'épaisseur du film qui est une mesure.

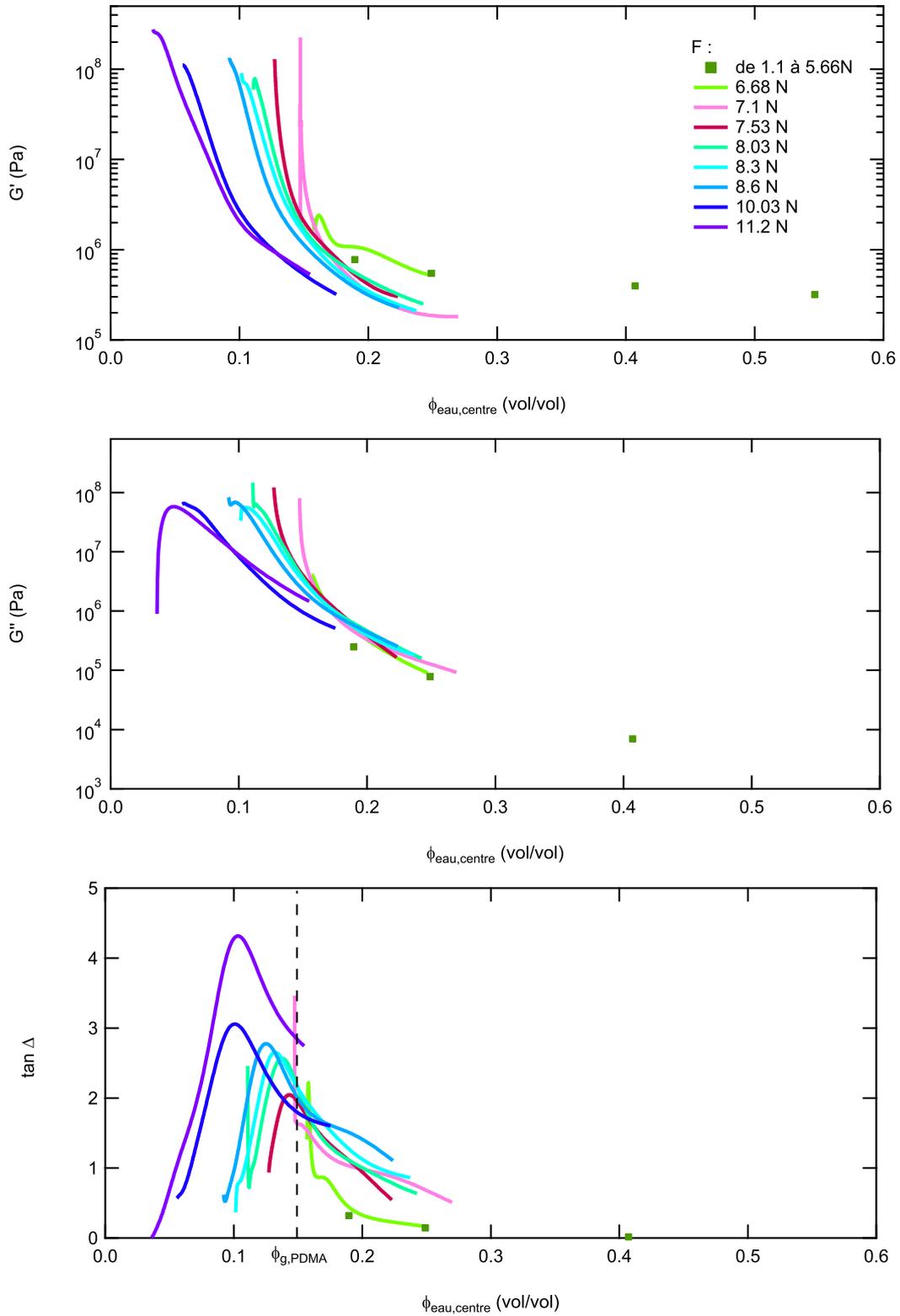


FIGURE 4.5 – Module de cisaillement et facteur de perte d'un film de PDMA d'épaisseur gonflée  $e_0 = 5,8 \mu\text{m}$  et de gonflement 3,4 en fonction de la fraction volumique en eau  $\phi_{\text{eau,centre}}$  à différentes forces normales imposées  $F$ . De haut en bas : module élastique en cisaillement  $G'$ , module de perte en cisaillement  $G''$  et facteur de perte  $\tan \Delta$ . La ligne pointillée représente la fraction volumique en eau  $\phi_{g,PDMA}$  correspondant à la transition vitreuse prédite par Fox-Flory (Figure 1.2).

#### 4.3.2.2 Résultats et discussion

La méthode décrite au paragraphe précédent est utilisée pour déterminer les propriétés de cisaillement d'un film de PDMA d'épaisseur gonflée  $e_0 = 5,8 \mu\text{m}$  et de gonflement 3,4.

La Figure 4.5 illustre les résultats obtenus avec la dépendance avec la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  du module élastique en cisaillement  $G'$  (figure du haut), du module de perte en cisaillement  $G''$  (figure du milieu) et de  $\tan \Delta = G''/G'$  (figure du bas). Les changements de module de cisaillement observés quand la fraction volumique en eau est abaissée sont semblables à ceux observés classiquement lors de la transition vitreuse de polymères : un module  $G'$  de l'ordre de  $10^5 \text{ Pa}$  à grandes fractions en eau  $\phi_{eau}$  est en accord avec un état caoutchoutique tandis qu'un module  $G'$  de l'ordre de  $10^8 \text{ Pa}$  à petites fractions en eau  $\phi_{eau}$  est en accord avec un état vitreux. Comme attendu lors d'une transition vitreuse, le module élastique en cisaillement augmente sur trois ordres de grandeur. De plus, un pic d'amortissement caractéristique d'une transition vitreuse apparaît sur le module de perte en cisaillement et sur  $\tan \Delta$ .

Ces changements de propriété ont lieu pour des fractions volumiques en eau proches de 14%. Ces résultats correspondent, selon la théorie de Fox-Flory (Figure 1.2), à la transition vitreuse à température ambiante du film de PDMA plastifié par l'eau.

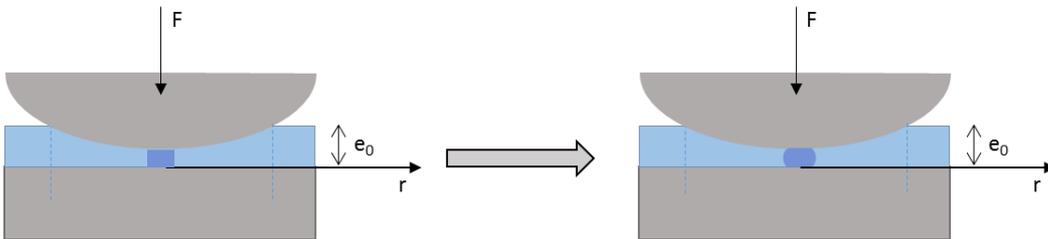


FIGURE 4.6 – Schéma du drainage d'un film de PDMA : formation d'un coeur vitreux au cours du drainage suivie de sa déformation à fraction volumique en eau au centre constante.

Cependant, de manière étonnante, toutes les courbes ne se superposent pas avec un décalage progressif de la transition vers les faibles fractions en eau quand la force normale appliquée augmente. Nous pourrions nous attendre à ce que la transition vitreuse ait lieu pour une fraction volumique en eau donnée, et ce de manière indépendante de la force normale appliquée. Pour expliquer cela, nous faisons l'hypothèse que la relation (4.2) n'est plus valable quand le film commence à se vitrifier.

La Figure 4.6 représente de manière schématique ce qui pourrait avoir lieu. Du fait des hétérogénéités de concentration en eau dans le contact, le centre du contact se vitrifie avant la périphérie. Un coeur vitreux faiblement confiné car "noyé"

dans une matrice caoutchoutique de faible module se forme alors. Ce coeur vitreux possède de plus un coefficient de diffusion plus faible. Il peut alors se déformer tout en conservant une fraction volumique en eau quasi-constante. Ainsi, la variation d'épaisseur peut ne plus être intégralement liée à l'expulsion de l'eau comme le suppose la relation (4.2). Notre estimation de  $\phi_{eau,centre}$  peut alors être sous-estimée car nous surestimons la variation d'épaisseur due au drainage de l'eau. Cet effet serait d'autant plus important que la force normale appliquée est grande car plus les pressions de contact sont grandes, plus l'écrasement de la petite zone vitreuse est importante.

#### 4.3.2.3 Modèle rhéologique

Afin de valider notre hypothèse de formation d'un coeur vitreux au cours du drainage du film de PDMA, nous pouvons regarder ce qu'un modèle rhéologique classique prédit comme dépendance du module de cisaillement  $G$  vis-à-vis de la fraction en eau. Pour cela, ce modèle doit être couplé avec la loi de Flory-Fox décrivant la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en eau. Nous faisons donc l'hypothèse que les variations du module de cisaillement  $G$  sont uniquement dues à l'écart à la température de transition vitreuse  $T - T_g$ . Ainsi, la modification du module de cisaillement  $G^*$  associée à son gonflement [87] est donc négligée ici.

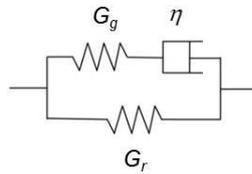


FIGURE 4.7 – Schéma du modèle de Zener.

Parmi les différents modèles rhéologiques de solides viscoélastiques, le plus simple est le modèle de Zener (Figure 4.7) qui est un modèle à un temps caractéristique. D'après ce modèle, le module viscoélastique de cisaillement s'écrit :

$$G^* = G_r + G_g \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i G_g \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.10)$$

avec  $\omega = 2\pi f$  la pulsation ( $f$  est la fréquence),  $\tau$  un temps caractéristique de relaxation du polymère dépendant de la température (avec  $\omega\tau = 1$  à la température de transition vitreuse) et  $G_r$  et  $G_g$  les modules de cisaillement aux états caoutchoutique et vitreux respectivement.

D'après la relation empirique de Williams-Landel-Ferry (WLF), les changements du temps de relaxation  $\tau$  en fonction de l'écart à la température de transition

vitreuse  $T_g(\phi_{eau})$  du polymère gonflé par une fraction en eau  $\phi_{eau}$  se déduisent de :

$$\log(a_T) = \log(\omega\tau) = -\frac{C_1(T - T_g(\phi_{eau}))}{C_2 + (T - T_g(\phi_{eau}))} \quad (4.11)$$

avec  $C_1$  et  $C_2$  des coefficients qui dépendent du polymère considéré et qui peuvent être déterminés expérimentalement de mesures de module de cisaillement à différentes fréquences et températures. A partir des équations (4.10) et (4.11) et de la loi de Fox-Flory (équation (1.1), §1.1.1), les valeurs de  $G^*(\phi_{eau})$  peuvent être déduites.

Comme ce modèle simple est développé à titre indicatif ici, les valeurs des constantes universelles  $C_1 = 12^\circ C$  et  $C_2 = 38^\circ C$  de la littérature sont prises [88]. La Figure 4.8 représente les résultats obtenus en prenant des modules déduits des mesures  $G_r = 3 \cdot 10^5$  Pa et  $G_g = 3 \cdot 10^8$  Pa aux états caoutchoutiques et vitreux respectivement. De manière similaire aux résultats expérimentaux (Figure 4.5), l'augmentation du module de cisaillement  $G'$  se fait sur une plage très réduite de concentration.

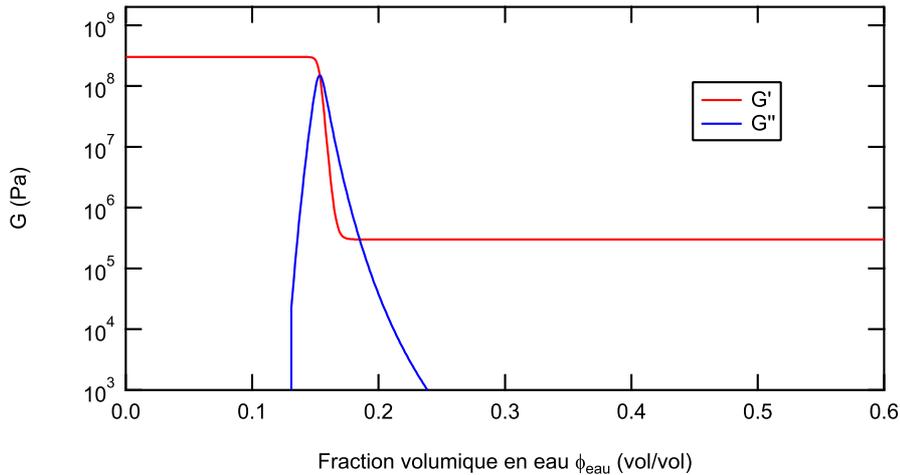


FIGURE 4.8 –  $G'(\phi_{eau})$  et  $G''(\phi_{eau})$  d'après le modèle de Zener.

Ce calcul fournit également des informations sur la distribution des propriétés viscoléastiques au sein du contact. La Figure 4.9 en présente une cartographie. La transition de l'état caoutchoutique à l'état vitreux se fait sur une zone annulaire très restreinte au sein du contact alors même que le gradient de concentration dans la direction radiale  $r$  est plutôt mou. Cela conforte l'hypothèse avancée précédemment du développement d'une petite zone vitreuse au centre du contact lorsque les forces appliquées sont telles que la fraction en eau au centre du contact est proche de la fraction en eau  $\phi_g = 14\%$  correspondant à la transition vitreuse. Ce modèle à un temps caractéristique est très simplificateur mais les conclusions restent inchangées si un modèle plus sophistiqué comme le modèle biparabolique limite est utilisé.

Ainsi, les mesures réalisées sur les films de PDMA sont en accord avec ce qui est attendu dans le cas d'un polymère passant de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Elles nous permettent donc de valider la méthode développée pour déterminer les propriétés viscoélastiques linéaires en cisaillement de films d'hydrogel en fonction de leur fraction en eau  $\phi_{eau}$ .

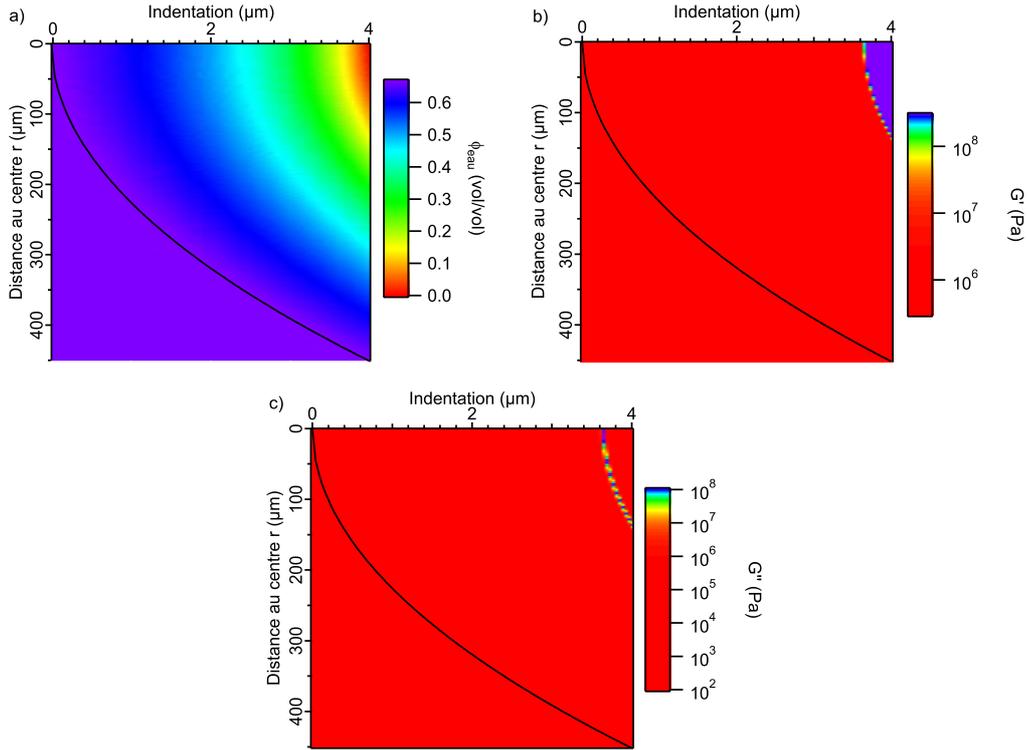


FIGURE 4.9 – Cartographie de la fraction en eau  $\phi_{eau}$  (a), du module de cisaillement élastique  $G'$  (b) et de perte  $G''$  (c) prédit par le modèle de Zener en fonction de la distance au centre du contact  $r$  et de l'indentation. La ligne noire représente le bord du contact.

#### 4.4 Réponse mécanique d'hydrogels au passage de transition de phase de type LCST

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques en cisaillement des films de PNIPAM au cours de leur drainage. En plus de la transition vitreuse, il nous faut considérer ici les effets potentiels d'une séparation de phase.

Rappelons en effet que ce polymère est thermosensible : au-delà d'une certaine température qui dépend de sa composition en eau, le mélange eau/polymère devient biphasique. On parle, pour des gels, de microséparation de phase. La Figure 4.10 présente un diagramme de phase hypothétique de nos systèmes films de PNI-

PAM/eau élaboré en nous reportant à la littérature et à nos mesures de gonflement en fonction de la température. Pour les faibles fractions en eau, nous y avons représenté la courbe de vitrification déduite de la loi de Flory-Fox. La transition de phase de type LCST représentée est plus hypothétique et c'est celle que nous cherchons ici à explorer. Les mesures AFM permettent cependant de positionner un point sur la courbe de démixion pour une température de  $31^{\circ}\text{C}$  (§ 1.3.4).

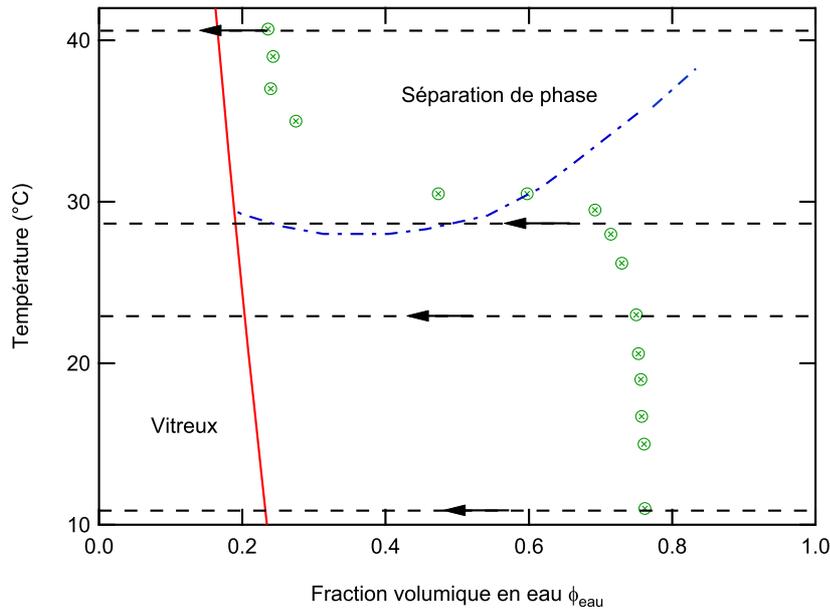


FIGURE 4.10 – Diagramme de phase hypothétique de nos systèmes films de PNI-PAM/eau construit à partir de nos mesures de la fraction en eau en fonction de la température (points verts) et de données adaptées de la littérature : la transition de phase de type LCST (ligne mixte bleue) et la transition vitreuse (ligne rouge d'après l'équation (1.1)). Les lignes pointillées représentent les températures auxquelles sont réalisées les mesures de module de cisaillement au cours du drainage (cf Figures 4.13, 4.14, 4.16 et 4.15).

L'effet d'une contrainte en régime isotherme sur cette séparation de phase a été peu exploré dans la littérature. Nous nous demandons si, en fixant la température dans une certaine gamme, nous pouvons induire une séparation de phase entre une phase riche et une phase appauvrie en polymère par drainage de l'eau par compression (Figure 4.11). Cela est en effet suggéré par les études de Shibayama [89] qui montrent qu'à volume imposé, la séparation de phase induite par augmentation de la température se manifeste par l'augmentation d'un ordre de grandeur du module élastique  $E'$  et une brusque augmentation de plus de deux ordres de grandeur du module de dissipation  $E''$  (Figure 4.12).

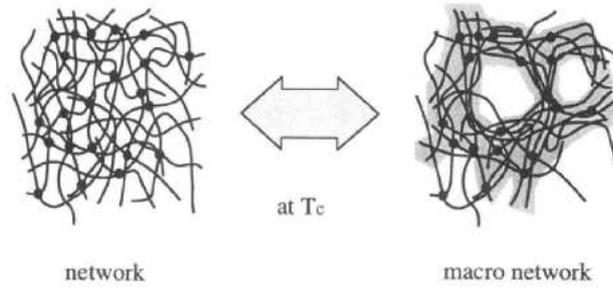


FIGURE 4.11 – Schéma d'une séparation de phase à l'échelle locale pour un réseau de polymères. La figure est extraite de la référence [89].

Certaines études ont mis en évidence l'effet d'une pression hydrostatique sur la transition à l'état collapsé. Kato *et al* [90] et Nasimova *et al* [91] montrent ainsi qu'à  $25^{\circ}\text{C}$  l'application sur un gel hydraté d'une pression supérieure à plusieurs dizaines de MPa (entre 70 et 250 MPa) peut induire un collapse du réseau. Dans ces études, la transition n'est toutefois pas le résultat d'un drainage induit par la sollicitation mécanique mais d'une modification du paramètre d'interaction polymère/solvant sous l'action d'une pression hydrostatique.

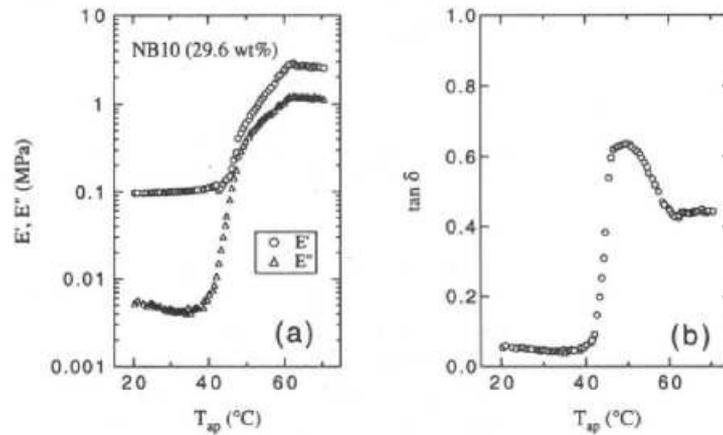


FIGURE 4.12 – Module élastique  $E'$ , module de dissipation  $E''$  (a) et  $\tan \delta$  (b) en fonction de la température apparente pour un gel de PNIPAM contenant une fraction volumique en eau fixée de 70%. Cette figure est extraite de la référence [89].

Les expériences sont réalisées sur un film de PNIPAM d'épaisseur sèche  $e_{sec} = 1,85 \mu\text{m}$  et dont le gonflement en fonction de la température dans le diagramme de phase de la Figure 4.10.

Dans un premier temps, nous explorons des isothermes à basses températures à  $11^{\circ}\text{C}$  et  $23^{\circ}\text{C}$ . Le film est donc initialement dans le domaine monophasique du diagramme de phase. Nous nous attendons à croiser uniquement la transition vitreuse

au cours du drainage du film (Figure 4.10). Les Figures 4.13 et 4.14 représentent la dépendance avec la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  du module élastique en cisaillement  $G'$  (figure du haut), du module de perte en cisaillement  $G''$  (figure du milieu) et de  $\tan \Delta$  (figure du bas) aux températures  $T = 11$  et  $23^\circ C$  respectivement. Aux grandes fractions en eau, le module est de l'ordre de  $10^5$  Pa en accord avec un état caoutchoutique. Aux petites fractions en eau, le module est de l'ordre de  $10^8$  Pa en accord avec un état vitreux. Nous déterminons la fraction volumique en eau  $\phi_{g,m}$  correspondant à la transition vitreuse à petites forces  $F$  au pic de  $\tan \Delta$ . Les valeurs mesurées  $\phi_{g,m}$  sont de 30% et 11% à  $T = 11$  et  $23^\circ C$  respectivement. Conformément à la prédiction de Flory-Fox, la fraction en eau correspondant à la transition vitreuse se décale vers les petites fractions en eau quand la température augmente. Des écarts, s'expliquant essentiellement par l'incertitude de 10% sur la fraction volumique en eau, sont constatés entre les valeurs prédites de 23% et 20% et les valeurs mesurées  $\phi_{g,m}$ .

Dans un second temps, nous explorons une isotherme à haute température à  $41^\circ C$ . Le film est donc initialement dans le domaine biphasique du diagramme de phase. D'après les mesures AFM, le film est bien à l'état effondré : à  $41^\circ C$ , il a en effet expulsé une partie importante de l'eau et il ne contient plus qu'une fraction volumique moyenne en eau de 25%. Nous nous attendons de même qu'à basse température, à croiser uniquement la transition vitreuse au cours du drainage du film (Figure 4.10). La Figure 4.15 représente la dépendance avec la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  du module élastique en cisaillement  $G'$ , du module de perte en cisaillement  $G''$  et de  $\tan \Delta$  à  $T = 41^\circ C$ . Au début de l'expérience, le film contient encore de l'eau malgré l'état effondré du film. D'après la Figure 4.15, il possède un module de l'ordre de  $7 \cdot 10^5$  Pa, légèrement supérieur au module du gel gonflé monophasique. En parallèle, son module de dissipation est de même ordre de grandeur, donc le film est devenu dissipatif par rapport à son état de référence à basse température. Cela est en accord avec la littérature pour des films au-delà de la transition de type LCST (Figure 4.12). Comme nous, le module élastique augmente peu mais  $\tan \Delta$  augmente beaucoup (le système devient dissipatif). Lorsque le drainage se poursuit depuis cet état, le module élastique augmente de plus de deux ordres de grandeur indiquant un passage à un état vitreux. Toujours en accord avec la prédiction de Flory-Fox, la fraction en eau correspondant à la transition vitreuse est décalée vers les petites fractions en eau par rapport aux expériences menées à  $T = 11^\circ C$  et  $23^\circ C$ .

Nous choisissons finalement d'explorer une isotherme à une température intermédiaire  $T = 29^\circ C$  pour essayer d'induire par drainage le passage d'un film de gel de l'état monophasique à l'état biphasique. La Figure 4.16 représente la dépendance avec l'épaisseur du film  $e_{centre}$ , du module élastique en cisaillement  $G'$ , du module de perte en cisaillement  $G''$  et de  $\tan \Delta$  à  $T = 29^\circ C$ . Le module de cisaillement et  $\tan \Delta$  sont étudiés en fonction de l'épaisseur et non de la fraction volumique en eau. En effet, autour de  $29^\circ C$ , de petites différences de température entraînent de

grandes variations de la fraction en eau : l'incertitude sur la fraction volumique est donc plus grande et la conversion de l'épaisseur en fraction volumique en eau devient ici hasardeuse. Au début du drainage (c'est-à-dire aux plus grandes épaisseurs), le module de cisaillement élastique mesuré est de l'ordre de  $10^5$  Pa. Le  $\tan \Delta$  mesuré est quant à lui de l'ordre de 0,025. D'après ce que nous avons observé précédemment, cela suggère un état initial du gel monophasique. D'après le diagramme de phase de la Figure 4.10, une transition de phase devrait être observée pour une fraction en eau de l'ordre de 50%, c'est-à-dire une épaisseur de l'ordre de  $3,7 \mu\text{m}$ . Cependant, nous n'observons pas de changements significatifs sur le module de cisaillement et le  $\tan \Delta$  au voisinage de cette épaisseur : soit cette transition n'est pas induite dans les conditions considérées, soit celle-ci ne peut être détectée dans les limites de résolution de notre mesure. Il n'est pas possible de conclure quant à l'existence d'une séparation de phase et à sa signature mécanique dans les conditions où nous avons travaillé.

Une des difficultés vient de ce qu'il est difficile de préparer au-delà de  $30^\circ\text{C}$  un gel monophasique suffisamment éloigné de la transition de phase. Il faudrait pour cela envisager d'autres situations expérimentales - non accessibles à notre dispositif - dans lesquelles le contenu en eau du film peut être fixé indépendamment de la température.

\*

\* \*

**Conclusion partielle** Nous avons dans cette partie mis en évidence, sur un film de PDMA, l'induction de la transition vitreuse par le drainage. Les augmentations mesurées des modules élastique et de perte en cisaillement sont semblables à celles observées classiquement lors d'une transition vitreuse induite par changement de la température. Dans le cadre de la géométrie sphère-plan, nous avons vu que la transition vitreuse conduit à de fortes hétérogénéités de propriétés mécaniques dans le contact. Ces fortes hétérogénéités ont certainement des implications dans le traitement des mesures mécaniques effectuées sur des gels alors que la littérature ignore généralement ces effets. L'étude des propriétés mécaniques du PNIPAM a permis de mettre en évidence une modification des propriétés des films à l'état effondré. Tandis que le module élastique de cisaillement augmente légèrement par rapport à l'état gonflé, le film est plus dissipatif avec un  $\tan \Delta$  de l'ordre de 1. Ces résultats sont en accord avec les mesures réalisées sur des gels massifs [89] : la préparation du PNIPAM sous forme de films de gel n'induit pas de modification significative.

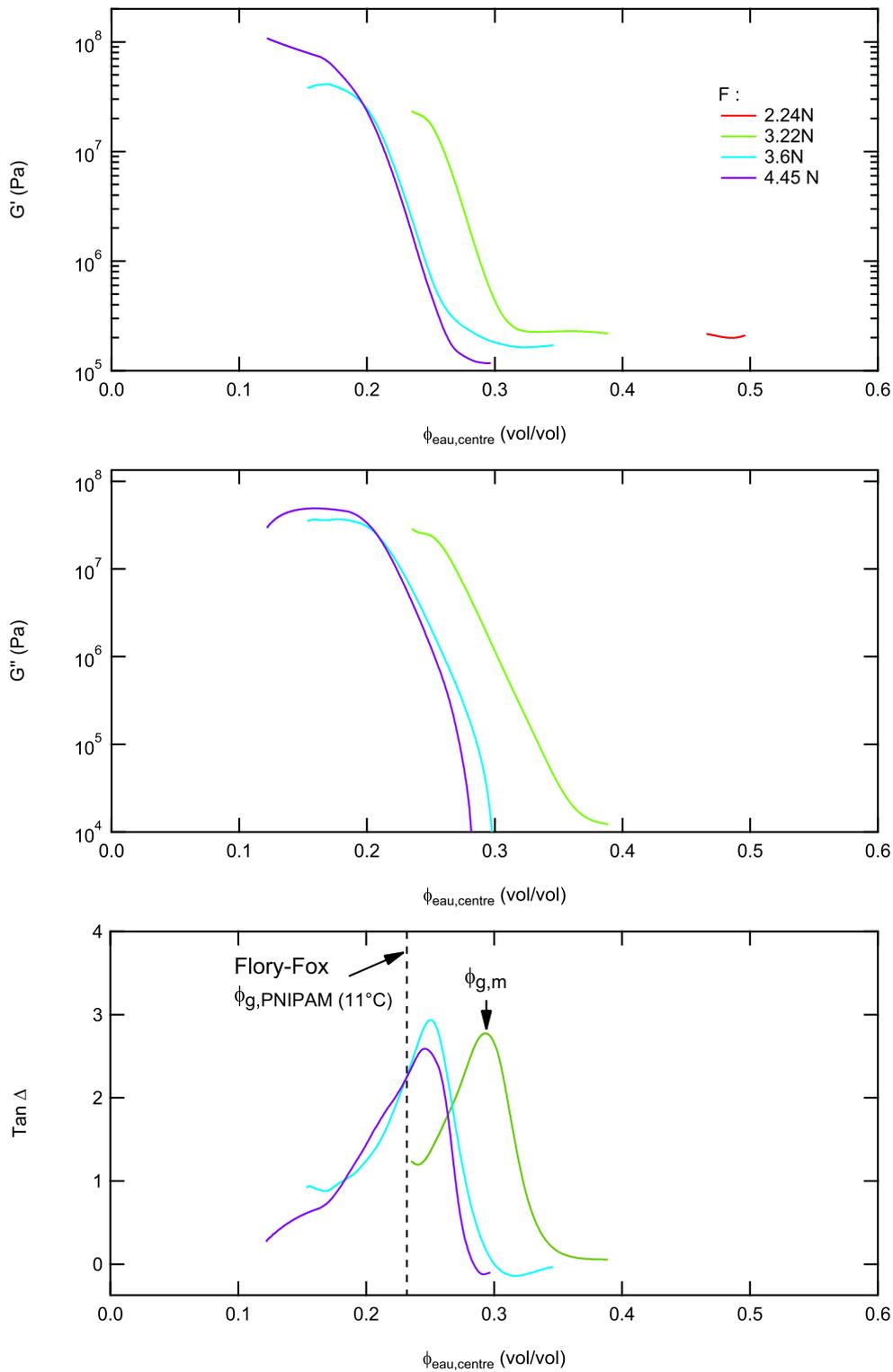


FIGURE 4.13 – Module de cisaillement et facteur de perte d'un film de PDMA en fonction de la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  à différentes forces normales imposées  $F$  à  $T = 11^\circ C$ . De haut en bas : module élastique en cisaillement  $G'$ , module de perte en cisaillement  $G''$  et facteur de perte  $\tan \Delta$ . La ligne pointillée représente la fraction volumique en eau  $\phi_{g,PNIPAM}(11^\circ C)$  correspondant à la transition vitreuse comme prédite par Fox-Flory (Figure 1.2). La mesure  $\phi_{g,m}$  est indiquée par une flèche.

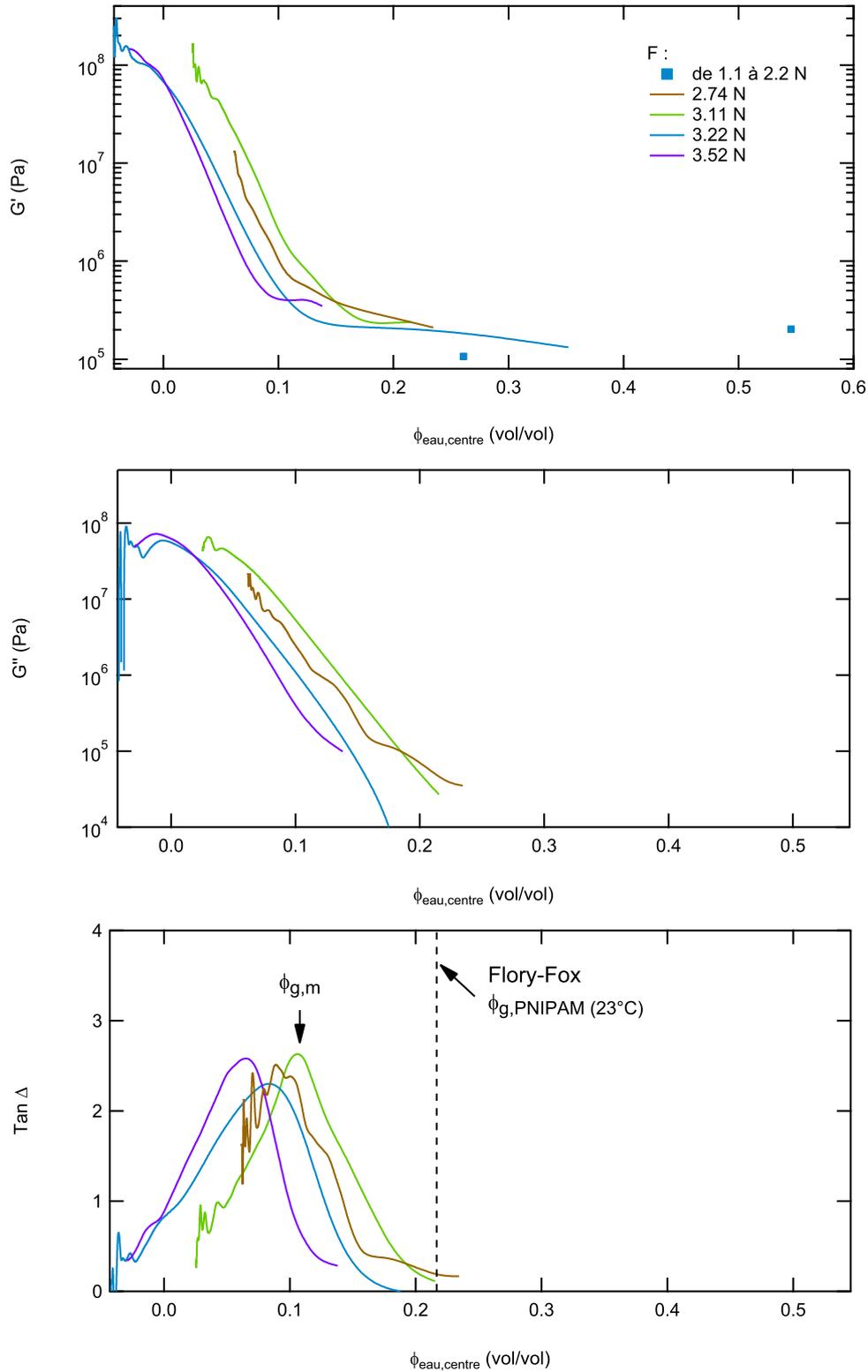


FIGURE 4.14 – Module de cisaillement et facteur de perte d'un film de PDMA en fonction de la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  à différentes forces normales imposées  $F$  à  $T = 23^\circ C$ . De haut en bas : module élastique en cisaillement  $G'$ , module de perte en cisaillement  $G''$  et facteur de perte  $\tan \Delta$ . La ligne pointillée représente la fraction volumique en eau  $\phi_{g,PNIPAM}(23^\circ C)$  correspondant à la transition vitreuse comme prédite par Fox-Flory (Figure 1.2). La mesure  $\phi_{g,m}$  est indiquée par une flèche.

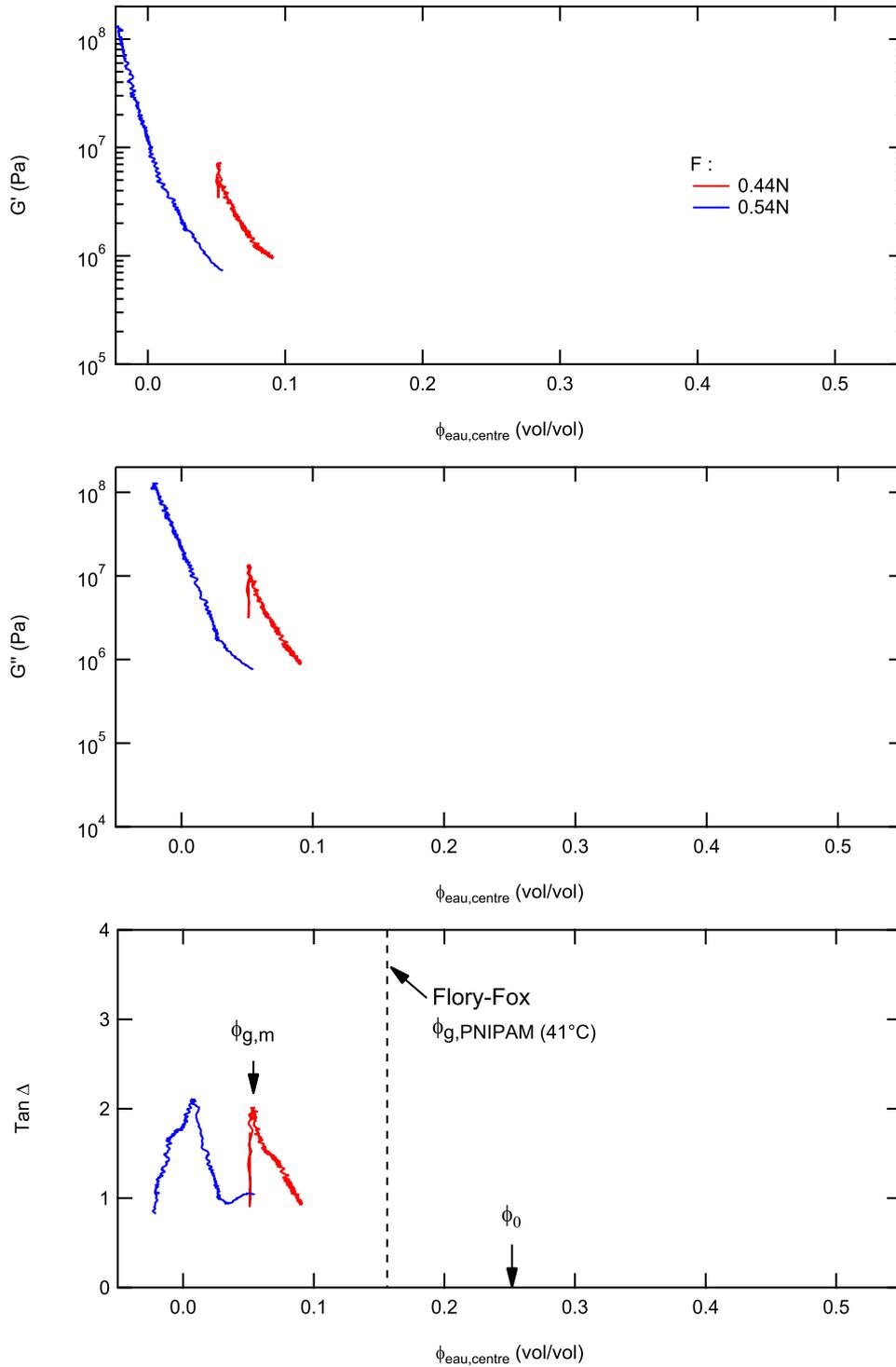


FIGURE 4.15 – Module de cisaillement et facteur de perte d'un film de PDMA en fonction de la fraction volumique en eau  $\phi_{eau,centre}$  à différentes forces normales imposées  $F$  à  $T = 41^\circ C$ . De haut en bas : module élastique en cisaillement  $G'$ , module de perte en cisaillement  $G''$  et facteur de perte  $\tan \Delta$ . La ligne pointillée représente la fraction volumique en eau  $\phi_{g,PNIPAM}(41^\circ C)$  correspondant à la transition vitreuse comme prédite par Fox-Flory (Figure 1.2). La mesure  $\phi_{g,m}$  est indiquée par une flèche. L'état d'hydratation  $\phi_0$  au début de l'expérience est également indiqué par une flèche.

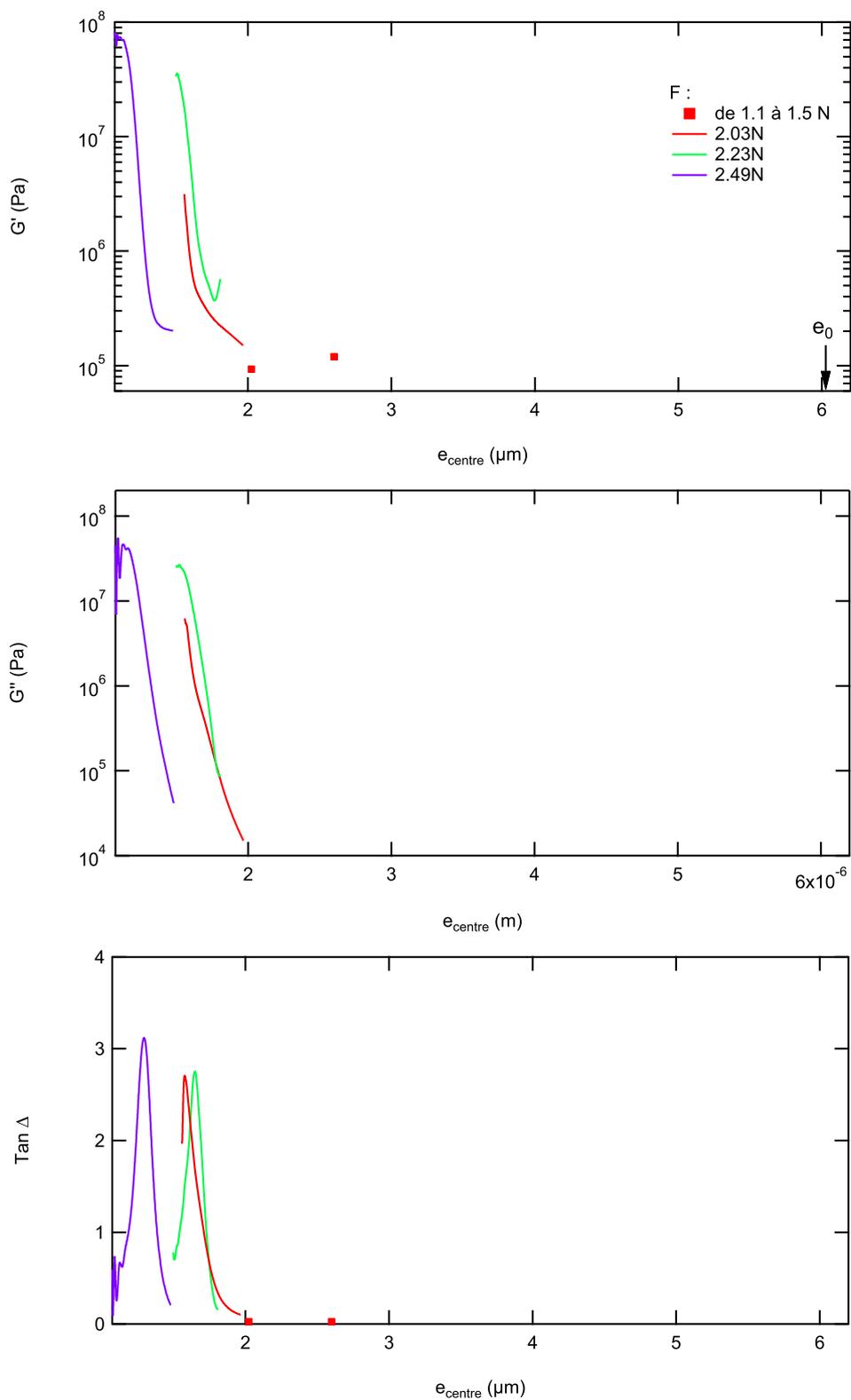


FIGURE 4.16 – Module de cisaillement et facteur de perte d'un film de PDMA en fonction de l'épaisseur du film  $e_{centre}$  à différentes forces normales imposées  $F$  à  $T = 29^\circ\text{C}$ . De haut en bas : module élastique en cisaillement  $G'$ , module de perte en cisaillement  $G''$  et facteur de perte  $\text{tan } \Delta$ . La flèche indique l'épaisseur initiale  $e_0$  du film gonflé à  $29^\circ\text{C}$ .



# Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons élaboré des films minces d'hydrogel modèles, avec une physico-chimie variée et contrôlée. Nous avons étudié les propriétés de gonflement (cinétique et équilibre en atmosphère humide) et les propriétés de contact de ces films en lien avec la physico-chimie des hydrogels.

Pour cela, les films minces d'hydrogel modèles (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisés par la stratégie de synthèse dite CLAG (Cross-Linking And Grafting). Cette approche consiste à réticuler et greffer les chaînes de polymère préformées par chimie click, comme la réaction thiol-ène. Le polymère hydrophile fonctionnalisé par des fonctions alcène est déposé sur des substrats modifiés thiol en présence de réticulants dithiol par spin-coating. La réaction thiol-ène activée thermiquement permet la réticulation et le greffage simultanés pour former des films minces de réseaux chimiques de polymère. Cette approche est simple, flexible et généralisable à différents polymères hydrophiles. Elle a ainsi permis d'obtenir des films minces d'hydrogels modèles de physico-chimie variée et contrôlée. D'une part, l'architecture du réseau (densité de réticulation), qui influe sur le taux de gonflement, est maîtrisée. D'autre part, le choix de la nature chimique du polymère permet de modifier l'hygroscopie des films et de maîtriser la présence ou non de transitions (vitreuse ou LCST). De plus, l'épaisseur des films peut être ajustée tout en étant uniforme sur la surface du film et en conservant une homogénéité physico-chimique dans tout le film.

Au moyen d'un dispositif expérimental dédié utilisant des méthodes optiques adaptées aux épaisseurs micrométriques, nous avons établi comment le gonflement de films minces d'hydrogel refroidis et soumis à un flux de gaz humide est piloté par l'épaisseur, le taux de gonflement et l'hygroscopie des films. Nous avons pu rendre compte de nos observations expérimentales par une description théorique qui permet d'étendre nos résultats à d'autres situations. Nous avons ainsi montré que, d'une part, l'épaisseur et le taux de gonflement du film, fixé par l'hygroscopie et l'architecture du réseau, déterminent l'épaisseur maximale du film gonflé à laquelle la buée apparaît. D'autre part, nous avons vu que la cinétique de gonflement est pilotée par la diffusion d'eau dans la phase vapeur, qui est elle-même gouvernée par l'isotherme d'adsorption des films de polymère via la condition aux limites à la surface du film. Ainsi, l'hygroscopie du réseau liée à la nature chimique du polymère influence la vitesse de gonflement des films. Nous avons également démontré que, dans le cadre de films minces, la transition vitreuse n'avait pas de rôle significatif dans la cinétique de gonflement, le transport étant gouverné par la diffusion d'eau dans la phase vapeur. Pour des films plus épais, un gradient de concentration en eau s'établirait sur l'épaisseur du film et la transition vitreuse serait mise en évidence. C'est ce qui est d'ailleurs utilisé dans la littérature pour mesurer le coefficient de

diffusion mutuelle de l'eau dans les films en fonction de la fraction en solvant dans ces derniers.

Nous nous sommes intéressés aux phénomènes de drainage dans un contact solide/film d'hydrogel dans des situations où il n'y a pas de film intercalaire piégé à l'interface. Nous avons montré que la réponse mécanique et frictionnelle de films minces à l'état caoutchoutique dans un contact est bien gouvernée par le transport d'eau dans ces films, qui peuvent être considérés comme des milieux perméables, couplé à la réponse élastique du réseau de polymère. Nous nous sommes pour cela appuyés sur des expériences originales où la taille du contact ainsi que l'épaisseur du film dans le contact sont mesurées par interférométrie, en même temps que les forces et les déplacements. Les expériences ont été analysées à la lumière d'un modèle de contact poroélastique développé dans la limite des films minces confinés. Celui-ci nous a permis d'établir que la taille du contact et le taux d'hydratation du film sont fixés par l'équilibre entre la force normale imposée, la réponse élastique du réseau et les forces de pression résultant du transport dans les pores, quelle que soit la situation de contact (statique ou en frottement). Ces ingrédients sont retrouvés dans le temps caractéristique de drainage dit poroélastique, fixé à la fois par le module élastique et par la perméabilité du réseau. Ces deux paramètres dépendent de la taille des pores du réseau : l'architecture du réseau pilote donc à la fois la taille du contact et le temps caractéristique de drainage.

Ce temps intervient aussi bien en contact statique qu'en régime de frottement où le nombre de Péclet défini comme le rapport entre le temps diffusif (de drainage) et le temps convectif (de glissement) permet de différencier deux régimes. A  $Pe < 1$ , la géométrie du contact est la même qu'en indentation statique. A  $Pe > 1$ , le rayon de contact diminue du fait du développement d'une force de portance. Nous avons montré que cette portance provenait de la pression engendrée dans le réseau par le glissement de l'indenteur rigide.

Par ailleurs, nous avons montré qu'à  $Pe < 1$ , la force de frottement est essentiellement pilotée par la dissipation visqueuse du flux de perméation dans le gel. De façon remarquable pour un problème de tribologie, nous sommes capables de prédire un ordre de grandeur de la force de frottement en fonction de la force normale et de la vitesse de glissement en nous fondant sur les seules propriétés mécaniques et diffusionnelles du film d'hydrogel. La modification de la physico-chimie de l'indenteur a permis de montrer que les interactions de surface entre l'indenteur et le film d'hydrogel ont aussi des effets sur la force de frottement mais qui restent du second ordre. Dans le régime à grands nombres de Péclet, la dissymétrie du contact rend la prédiction de la force de frottement plus difficile. Cependant, la physique reste la même, sauf à très grands nombres de Péclet pour lesquels le film est incompressible : il n'y a plus de transport d'eau et le problème se ramène à celui du frottement sur une couche élastique incompressible. De plus, à  $Pe > 1$ , des effets de cavitation sont souvent présents et interviennent dans la force de frottement d'une façon pour l'instant inconnue. La cavitation reste néanmoins une conséquence du

profil de pression négative dans les pores, que nous savons décrire.

Ainsi, tant que le polymère reste caoutchoutique, le transport d'eau dans les films est gouverné par l'architecture du réseau et pilote la réponse mécanique des films dans un contact. Mais la nature du polymère peut également jouer un rôle quand des transitions sont induites par la modification de l'état d'hydratation sous l'effet d'une compression. Grâce à des expériences originales permettant de mesurer le module de cisaillement des films d'hydrogels au cours du drainage, nous avons montré que la transition vitreuse ralentit fortement le flux car le module élastique augmente brutalement tandis que la perméabilité diminue en parallèle. Si ces effets sont présents dans notre étude dans le cadre de films minces confinés, nous pouvons envisager qu'ils interviennent plus généralement dans des situations de contact impliquant une amplification localisée des contraintes, comme c'est le cas à la pointe d'un indenteur de rayon de courbure très faible ou en bordure d'un poinçon plan. Par effet de pointe, les contraintes  $y$  sont en effet très concentrées, ce qui entraîne des effets de drainage importants et donc la possibilité de transitions suivant la nature du polymère. Nous mettons en évidence dans cette thèse l'importance de ces transitions induites dans les contacts : ces effets doivent être pris en compte pour ne pas que l'interprétation de tests d'indentation soit mauvaise.

\*  
\* \*

Munis des outils de description et de compréhension des propriétés de gonflement et de mécanique du contact des films minces d'hydrogel développés dans cette thèse, nous pouvons maintenant revenir à la problématique industrielle de la performance de ces revêtements comme anti-buée. Notre étude montre l'importance de l'architecture du réseau et de la nature du polymère. La nature du polymère permet de moduler l'hygroscopie du film. Afin de retarder au maximum l'apparition de la buée, un polymère d'hygroscopie modérée (avec un paramètre  $\phi^*$  petit), est préférable. Cependant, le film d'hydrogel doit gonfler suffisamment pour que l'effet de réservoir et de retard soit suffisant. L'épaisseur du film est un autre levier qui permet d'augmenter le retard d'apparition de la buée.

D'un point de vue mécanique, les revêtements anti-buée se retrouvent dans des situations de contact confiné dans un solvant lorsqu'ils vont être nettoyés ou griffés par les utilisateurs par exemple. Notre étude montre que la phase de mise en glissement quand le temps de contact statique est grand et que  $Pe \gg 1$ , risque d'être la plus critique en terme de tenue mécanique. En effet, la présence du pic de stiction est liée à de fortes contraintes qui s'appliquent sur le film et mérite donc une attention particulière. Ce problème est important lors de la mise en mouvement de substrats revêtus dans des mécanismes comme lors de la mise en mouvement de vitres latérales d'automobiles au contact de joints de vitre. Pour diminuer les

contraintes de frottement appliquées aux revêtements, une solution envisageable serait de déplacer le domaine d'application de ces revêtements à petits nombres de Péclet. Nous avons vu que le nombre de Péclet  $Pe_t = \frac{\tau v}{a_0}$  dépend du temps poroélastique  $\tau$ , de la vitesse de glissement  $v$  et de la taille du contact  $a_0$ . Dans les applications, la vitesse de glissement ainsi que la taille du contact sont imposées. Ainsi, seul le temps poroélastique peut être ajusté et ce, en jouant sur l'architecture et la nature du gel.

\*  
\* \*

Outre son rôle essentiel dans la réponse mécanique des hydrogels dans un contact, la poroélasticité peut également influencer sur le mouillage des hydrogels. En effet, lors du dépôt d'une goutte sur un gel, la tension superficielle peut déformer le substrat, donc la réponse mécanique des gels doit être prise en compte. Jusqu'à présent, la plupart des études sur le mouillage des solides "mous" ont ignoré la poroélasticité. Ainsi, comprendre le déplacement de la ligne triple en présence de dissipation poroélastique est un défi important. Il serait alors préférable de synthétiser des films d'hydrogel ne présentant pas d'instabilités de gonflement qui texturent la surface des films. Cela permettrait de s'affranchir des problèmes supplémentaires de piégeage de la ligne de contact par les instabilités. Synthétiser les films à l'état gonflé et non plus à l'état sec, comme c'est le cas pour les films d'hydrogel micrométriques que nous avons étudiés, permettrait d'éviter la texturation de leur surface. Nous avons mené quelques expériences préliminaires de synthèse de films d'hydrogel à l'état gonflé. La stratégie CLAG a été réajustée en réalisant avec l'étape de réticulation et greffage (par chimie thiol-ène) en atmosphère saturée en vapeur de solvant pour gonfler le film de polymères. Cette préparation des films à l'état gonflé a été effectuée dans le cadre du stage de master de Yunwei Shangguan. Les résultats ont montré que les films d'hydrogels synthétisés à l'état gonflé pouvaient supporter un taux de gonflement beaucoup plus élevé (de l'ordre de 10 au lieu de 6 ou 7) que les films synthétisés à l'état sec car les contraintes mécaniques dues au fort gonflement sont réduites. Pour les mêmes raisons, les instabilités de gonflement ou *sulci* observées sont aussi de moindre amplitude. Ces résultats sont encourageants et demandent une étude plus complète et systématique.

Sur le plan pratique, il serait également intéressant d'obtenir un mouillage total quand le film d'hydrogel est saturé en eau, c'est-à-dire un film d'eau sur la surface du film d'hydrogel, qui serait transparent et non diffusant. Nous avons pour cela cherché à augmenter les propriétés d'hydrophilie de la surface du gel. L'idée était de conserver les propriétés de réservoir pour l'absorption d'eau des films d'hydrogels neutres étudiés (par exemple PDMA) et de traiter la surface des films avec une couche nanométrique de gels de polyélectrolyte. Les polyélectrolytes sont en

effet connus pour avoir une énergie de surface plus élevée que les polymères non ioniques, ce qui pourrait faciliter le mouillage des films par l'eau. La fabrication de bicouches d'hydrogels constituées d'une première couche épaisse de gels neutres et d'une deuxième couche superficielle de gels polyélectrolyte est rendue possible par la stratégie CLAG [22]. Elle a été réalisée dans le cadre du stage de master de Yunwei Shangguan. Le choix du polyélectrolyte à base d'acrylamide s'est porté sur le polyanion poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonate) (PAMPS). Les chaînes de PAMPS modifiées -ène ont été synthétisées en une seule étape par copolymérisation radicalaire de l'AMPS avec de l'allyl méthacrylate. Malheureusement, il nous a manqué de temps pour mettre au point la fabrication des films d'hydrogels de PAMPS. Au-delà du PAMPS, d'autres polymères chargés pourraient être étudiés, comme les polyzwitterions à base de sulfobetaine connus pour leurs propriétés non adsorbantes qui pourraient trouver des applications intéressantes de surfaces auto-nettoyantes. La fonctionnalisation de films minces d'hydrogel apparaît donc comme une perspective riche.



# Mesure de l'épaisseur d'un film d'hydrogel

Moyen de mesure	Milieu	Substrat	Epaisseurs
Profilométrie optique	air	silicium / verre	$e > 100 \text{ nm}$
Ellipsométrie	eau	silicium	$e < 2,5 \mu\text{m}$
	air		
AFM	eau	silicium / verre	$\forall e$
	air		
Gonflement en vapeur humide	saturation	silicium / verre	$\forall e$

TABLE A.1 – Récapitulatif des méthodes de mesures d'épaisseur des films en fonction du milieu, du substrat et de la gamme d'épaisseur mesurée.

Les épaisseurs des films d'hydrogel à l'air et dans l'eau sont mesurées à l'aide de différentes méthodes présentées dans le tableau A.1. Chaque méthode est adaptée aux milieux (air et/ou eau), substrats (silicium et/ou verre) et dans une certaine gamme d'épaisseur.

L'épaisseur à l'air des films de gels greffés sur substrat de verre est mesurée à l'aide d'un profilomètre optique sans contact (Fogale Nanotech) fonctionnant selon un principe interférométrique. Une marche est réalisée à l'aide d'une lame de rasoir à l'endroit où la mesure mécanique (cisaillement, frottement) a été effectuée et l'épaisseur du film à l'air  $e_{air}$  est déduite du profil de la marche. Cette méthode étant destructive, elle n'est utilisée que lorsque les autres méthodes ne sont pas possibles.

L'ellipsomètre spectroscopique utilisé (Accurion, EP3) nécessite un substrat réfléchissant et permet des mesures d'épaisseurs inférieures à  $2.5 \mu\text{m}$ . C'est pourquoi l'épaisseur à l'air des films minces de gels greffés sur wafer de silicium est mesurée par ellipsométrie.

L'épaisseur à l'air des films plus épais est mesurée par profilométrie en mode mesure du trajet optique par double réflexion. Ce mode de mesure non destructif nécessite de pouvoir distinguer les deux trains d'interférences associés aux réflexions aux interfaces substrat/film et film/air ce qui nécessite un substrat suffisamment réfléchissant, et un film suffisamment épais pour que les deux trains d'interférences ne soient pas superposés. Cela n'est possible que pour les films épais greffés sur des

wafers de silicium. Pour les mesures par ellipsométrie comme pour les mesures par profilométrie, l'indice de réfraction du film de polymère  $n_p$  est fixé à 1.5 pour le PNIPAM et à 1.48 pour le PDMA et le poly(PEGMA) avec une incertitude de 2%.

L'épaisseur des films minces ( $e < 2.5 \mu\text{m}$ ) greffés sur wafer de silicium peut également être mesurée dans l'eau par ellipsométrie grâce à une cellule étanche adaptée.

Pour les autres films, comme le gonflement maximal d'un film d'hydrogel refroidi à une température  $T_{sub}$  comprise entre 2°C et 22°C et soumis à un flux de diazote humide, est égal au gonflement du film dans l'eau mesuré par ellipsométrie (cf partie 2.3.1), cette méthode de mesure de gonflement décrite plus précisément au paragraphe 2.2.3 est utilisée pour mesurer le gonflement et donc l'épaisseur dans l'eau des films d'hydrogel.

Enfin, une dernière méthode destructive consiste à réaliser une marche avec une lame de rasoir sur le film et à mesurer son profil par microscopie à force atomique (AFM) dans l'air et dans l'eau. Cette méthode doit être utilisée avec précaution car lorsque le module des films d'hydrogel est faible, ce qui est le cas lorsqu'ils sont gonflés dans l'eau, la pointe de l'AFM (en mode contact) peut indenter le film. Cela peut entraîner une sous-estimation de l'épaisseur.

# Mesure de l'indentation au centre $\delta$ du film d'hydrogel

---

Nous décrivons dans cette annexe la méthode utilisée pour mesurer l'indentation au centre  $\delta$  d'un film d'hydrogel à partir de mesures interférométriques.

Un profil spatio-temporel moyenné angulairement sur tout le contact est réalisé (Figure B.1). En début d'expérience, la variation d'intensité à une position  $r_0$  du centre du contact est utilisée pour calculer l'indentation en utilisant le même principe que dans la partie 2.2.3. Dans ce dispositif, l'incidence de l'éclairage est normale donc entre deux extrema consécutifs de l'intensité au centre du contact, la variation d'indentation est de :  $\Delta\delta_{min-max} = \frac{\lambda}{4n_w} = 103 \text{ nm}$ . Afin de détecter des variations d'épaisseur plus faibles que  $\Delta\delta_{min-max}$ , ce qui est utile aux temps longs, le profil spatio-temporel est ensuite utilisé pour suivre au cours du temps la position spatiale  $r$  d'une frange d'égale épaisseur située initialement en  $r_0$ . Le substrat et la lentille, rigides, ne se déformant pas, l'épaisseur du film dans le contact à une distance  $r$  du centre s'écrit :

$$e = e_0 - \delta + \frac{r^2}{2R} \quad (\text{B.1})$$

avec  $e_0 - \delta$  l'épaisseur du film au centre du contact. Ainsi, lorsqu'on suit une frange donnée d'une image à l'autre, on suit une épaisseur donnée donc  $\Delta e = 0$  entre deux images. La variation d'indentation  $\Delta\delta$  s'écrit en fonction du déplacement  $\Delta r$  de la frange :

$$\Delta\delta = \frac{r\Delta r}{R} \quad (\text{B.2})$$

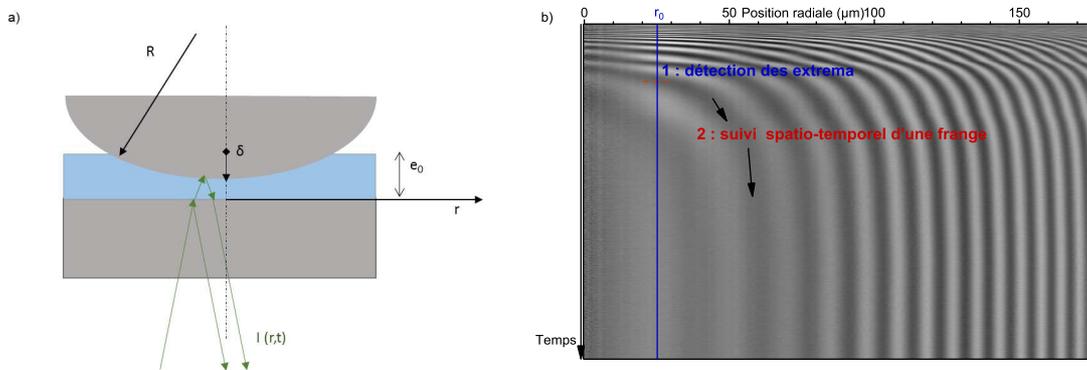


FIGURE B.1 – Mesure de l'indentation du film. a) Schéma de la mesure des interférences optiques en réflexion dans le contact. b) Profils spatio-temporels des niveaux de gris  $I(r,t)$  dans la zone de contact. A chaque instant  $t$ , le profil radial est obtenu par une moyenne angulaire sur tout le contact. L'indentation au centre  $\delta$  est déduite de ces profils : aux temps courts par suivi temporel des extrema à une position radiale  $r_0$  donnée ; aux temps longs par suivi spatio-temporel d'une frange.

# Indentation élastique d'une couche : déflexion à l'interface film substrat

---

On cherche à calculer la déformée de l'interface film/substrat à l'équilibre de drainage, c'est à dire quand la pression dans les pores s'annule. Pour cela on se fonde sur un calcul élastique de contact normal revêtu dans lequel un indenteur sphérique (supposé ici rigide) indente une couche élastique d'épaisseur  $e_0$  déposée sur un substrat également élastique. Ce calcul s'appuie sur un modèle précédemment développé par Perriot *et al* [74] et Frétigny *et al* [92] sur la base d'une formulation du tenseur de Green d'un substrat revêtu. Ce modèle suppose une adhérence parfaite à l'interface film/substrat (pas de déplacement relatif) et l'absence de frottement à l'interface film/indenteur. Il permet de calculer semi-analytiquement la pénétration de l'indenteur, la force normale et les champs de déplacements et de contrainte dans la couche en fonction d'une part des propriétés élastiques (module d'Young  $E$  et coefficient de Poisson  $\nu$ ) du film et du substrat et d'autre part du taux de confinement  $a/e_0$  du contact.

Nous nous intéressons ici au profil de déplacement vertical de la surface du film et de l'interface pour un rapport de module caractéristique de celui pratiqué dans nos expériences. Les calculs ont été effectués en prenant  $E = 60$  GPa et  $\nu=0.2$  pour le substrat en verre et  $E = 1$  MPa et  $\nu = 0.45$  pour le film de gel drainé. Dans la figure ci-dessous, les profils de déplacement verticaux de la surface du film ( $w_{surf}$ ) et de l'interface ( $w_{interf}$ ) adimensionnés par la pénétration hertzienne  $\delta_h = a^2/R$  sont représentés en fonction de la coordonnée réduite  $r/a$  pour un taux de confinement  $a/e_0 = 100$  correspondant à la limite supérieure des valeurs explorées au cours des expériences d'indentation normale sur le PEGMA.

On constate que la déflexion élastique du substrat en verre est plus de 200 fois plus faible que l'indentation de la couche de gel par l'indenteur sphérique. Conformément aux hypothèses du modèle oedométrique, on peut également noter que la déflexion de la surface de la couche est négligeable en dehors du contact ( $r/a > 1$ ).

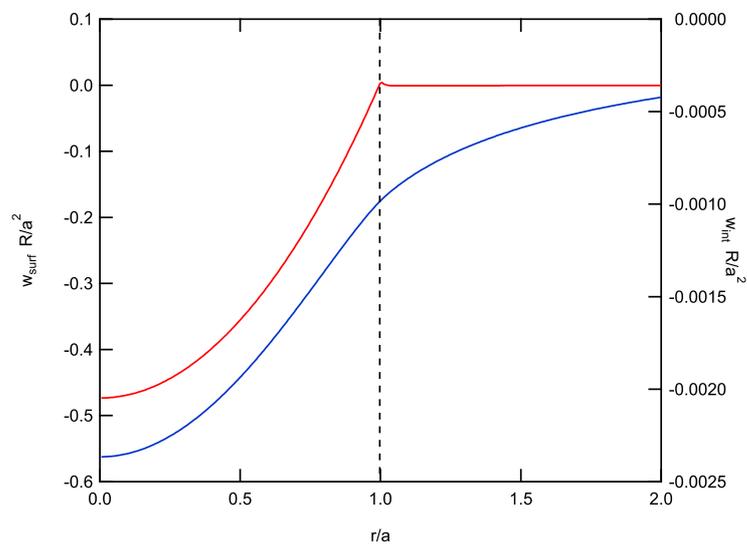


FIGURE C.1 – Déformation adimensionnée  $wR/a^2$  de la surface d'un film (en rouge, axe de gauche) et de l'interface film/substrat(en bleu, axe de droite) pour un taux de confinement  $a/e_0 = 100$ .

# Propriétés mécaniques du film de PDMA utilisé pour l'étude de frottement stationnaire

---

Le film de PDMA utilisé pour l'étude du frottement stationnaire a un gonflement  $S = 1,9$  dans l'eau.

Nous cherchons à estimer son module de cisaillement  $G$  et son coefficient de Poisson  $\nu$  à l'état caoutchoutique. Cela nous donne aussi accès à son coefficient de Lamé  $\lambda$  et à son module d'Young  $E$ .

Le module de cisaillement a été mesuré sur un film de PDMA de gonflement  $S = 3,4$  par la mesure par contact latéral (cf § 4.3.2.2). A l'état caoutchoutique, son module est :  $G(S = 3,4) = 3,5 \cdot 10^5$  Pa. La mesure n'a pas été réalisée sur le film plus réticulé étudié en frottement car sa faible épaisseur gonflée ( $e_0 = 3,1 \mu\text{m}$ ) ne le permet pas.

Ce film et le film de PDMA plus réticulé étudié en frottement ont la même physico-chimie puisqu'ils ont été préparés avec les mêmes chaînes de polymère fonctionnalisées -ène. Nous pouvons donc considérer que leur paramètre de Flory  $\chi$  est identique.

Pour simplifier la relation entre le module de cisaillement et la fraction volumique en eau maximale (directement reliée au gonflement), nous prenons la limite en régime dilué de l'égalité (1.22) :

$$\frac{v_0 G_0 \phi_0}{kT} \propto (1 - \phi_{max})^3 (1/2 - \chi) \quad (\text{D.1})$$

Or  $S = \frac{1}{1 - \phi_{max}}$  donc, en ordre de grandeur, le module de cisaillement  $G_0$  varie comme :

$$G_0 \propto S^{-3} \quad (\text{D.2})$$

Nous obtenons alors une estimation du module de cisaillement du film de PDMA possédant un gonflement  $S = 1,9$  :  $G(S = 1,9) = 2 \text{ MPa}$ .

Pour estimer le coefficient de Poisson, nous déterminons le module oedométrique du film de PDMA considéré en réalisant une expérience d'indentation sur ce film, en choisissant les conditions de contact pour rester dans le régime caoutchoutique. D'après le modèle poroélastique d'un contact confiné détaillé dans le paragraphe

3.2.3, le rayon de contact à l'équilibre d'indentation  $a_0$  est liée à l'indentation à l'équilibre  $\delta_\infty$  par la relation :

$$\delta_\infty = \frac{a_0^2}{2R} \quad (\text{D.3})$$

obtenue par combinaison des équations (3.4) et (3.5). En utilisant l'équation (3.22), le rayon de contact à l'équilibre  $a_0$  s'écrit :

$$a_0 = \sqrt{2} \left[ \frac{F e_0 R}{\pi \tilde{E}} \right]^{1/4} \quad (\text{D.4})$$

Ainsi, le module oedométrique peut être estimé à partir de la mesure de la taille de contact à l'équilibre pour une indentation réalisée avec une force  $F$  et un indenteur sphérique de rayon de courbure  $R$  donnés. La mesure réalisée avec  $F = 200 \text{ mN}$  et  $R = 25,9 \text{ mm}$  donne une estimation du module oedométrique :  $\tilde{E}(S = 1,9) = 33 \text{ MPa}$ .

Cela fournit une estimation du module de Poisson :

$$\nu(S = 1,9) = \frac{2G - \tilde{E}}{2G - 2\tilde{E}}(S = 1,9) = 0,46 \quad (\text{D.5})$$

Enfin, le coefficient de Lamé  $\lambda$  et le module d'Young  $E$  sont déduits :

$$\lambda(S = 1,9) = \frac{2G\nu}{1 - 2\nu}(S = 1,9) = 23 \text{ MPa} \quad (\text{D.6})$$

et

$$E(S = 1,9) = 2G(1 + \nu)(S = 1,9) = 5,8 \text{ MPa} \quad (\text{D.7})$$

# Implémentation numérique du modèle poroélastique de glissement pour $Pe > 1$

---

L'implémentation numérique a été réalisée par Antoine Chateauminois avec la méthode décrite ci-après.

Pour  $Pe > 1$ , une solution numérique de la ligne de contact et de la pression dans les pores associée est obtenue à partir de l'équation (3.56) en faisant l'hypothèse que la ligne de contact a la forme générale  $\bar{r} = f(\theta)$  où  $f$  est une fonction paire de  $\theta$  vérifiant :

$$f(|\theta| \leq \pi/2) = \bar{a} \quad (\text{E.1})$$

En cohérence avec les observations expérimentales, la courbe  $f$  est supposée être décrite par une demie-ellipse pour  $|\theta| \geq \pi/2$  :

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \zeta \bar{a} \cos \theta & |\theta| \geq \pi/2 \\ \bar{y} &= \bar{a} \sin \theta \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

où  $0 < \zeta < 1$  est un paramètre numérique décrivant la dissymétrie du contact. Pour chaque vitesse  $v > v_c$ , les deux inconnues  $\bar{a}$  et  $\zeta$  sont déterminées par une procédure itérative en utilisant les équations (3.56) et (3.61) pour la pression dans les pores et la contrainte de contact respectivement.

La valeur de  $\bar{v}$  est augmentée de 1 à  $1 + \Delta\bar{v}$  où  $\Delta\bar{v}$  est un petit nombre positif. La condition  $\bar{\sigma} > 0$  n'est alors plus satisfaite dans le cercle  $\bar{a} = 1$  en imposant  $\bar{\alpha}_1 = 1$ ,  $\bar{\alpha}_0 = 0$ ,  $\bar{\alpha}_2 = \bar{\alpha}_3 = \dots = 0$  dans l'équation (3.61). En effet, si nous imposons  $\bar{\alpha}_1 = 1$ ,  $\bar{\alpha}_0 = 0$ ,  $\bar{\alpha}_2 = \bar{\alpha}_3 = \dots = 0$  quand  $\bar{v} = 1 + \Delta\bar{v}$ , la pression donnée par l'équation (3.56) n'est plus nulle sur le cercle  $\bar{a} = 1$  et la frontière où  $\sigma = 0$  est donnée par :

$$0 = \bar{r} \cos \theta \left(1 - \bar{r}^2 \bar{v}\right) + \left(1 - \bar{r}^2\right) \quad (\text{E.3})$$

ce qui définit une nouvelle ligne de contact.

De la même manière, la valeur de  $\zeta$  est diminuée de 1 à  $1 - \Delta\zeta$  où  $\Delta\zeta$  est un petit nombre positif pour définir une nouvelle ligne de contact. A partir de l'équation (3.56), l'ensemble des paramètres  $\bar{\alpha}_n$  est déterminé en imposant  $\bar{p} = 0$  sur cette ligne de contact nouvellement définie. En utilisant ce nouveau jeu de paramètres  $\bar{\alpha}_n$ , la contrainte de contact est calculée à partir de l'équation (3.61). Ensuite,

la force normale résultante est calculée à partir de l'intégration numérique de la contrainte de contact (équation (3.61)) :

$$\int \int_A \sigma dA = F \quad (\text{E.4})$$

où  $A$  est l'aire de contact définie par  $\zeta = 1 - \Delta\zeta$  et  $\bar{a} = 1$ . Si la condition  $F = F_{imp}$  n'est pas respectée ( $F_{imp}$  est la force imposée), la taille du contact  $\bar{a}$  doit être réduite de 1 à  $1 - \Delta\bar{a}$  où  $\Delta\bar{a}$  est un petit nombre positif. Cela définit un nouveau paramètre  $\zeta'$  :

$$\zeta' = \frac{1 - \Delta\zeta}{1 - \Delta\bar{a}} \quad (\text{E.5})$$

Ensuite, les paramètres  $\bar{\alpha}_n$  sont à nouveau calculés en imposant  $\bar{p} = 0$  sur la nouvelle ligne de contact. Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que les deux conditions

$$\begin{aligned} \bar{p} &= 0 \text{ sur la ligne de contact } f(\theta) \\ \int \int_A \sigma dA &= F_n \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

soient satisfaites.

Les valeurs calculées de  $\bar{a} = a/a_0$  et  $\zeta$  sont reportées dans la Figure E.1. La Figure E.2 montre un exemple de la distribution calculée de la contrainte de contact pour  $v/v_c = 30$ . Les profils de contraintes de contact  $\bar{\sigma}$ , de pression dans les pores  $\bar{p}$  et de contraintes du réseau  $\bar{\sigma} = \bar{p}^2 - \bar{r}^2$  sont aussi détaillées dans la Figure E.3.

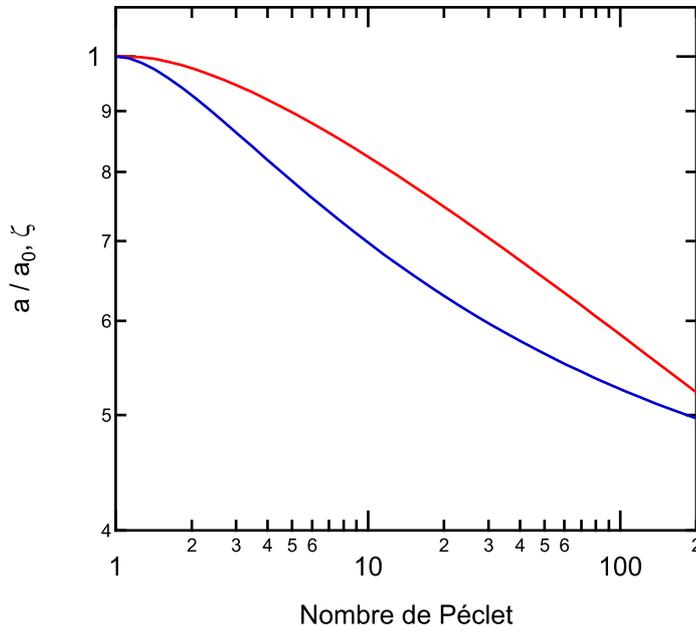


FIGURE E.1 – Changements relatifs calculés du rayon de contact  $a/a_0$  (rouge) et du paramètre de dissymétrie  $\zeta$  (bleu) en fonction du nombre de Péclet.  $a_0$  est le rayon de contact à l'équilibre atteint pour  $Pe \leq 1$ .

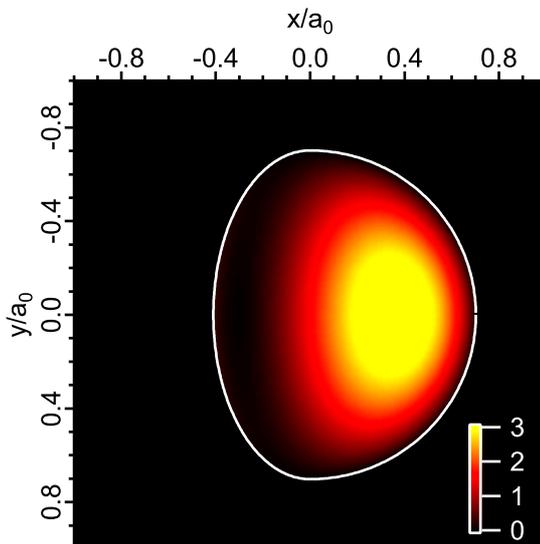


FIGURE E.2 – Distribution calculée de la contrainte de contact normalisée pour  $Pe = 30$ . La ligne blanche délimite la ligne de contact où  $\bar{p} = 0$ .

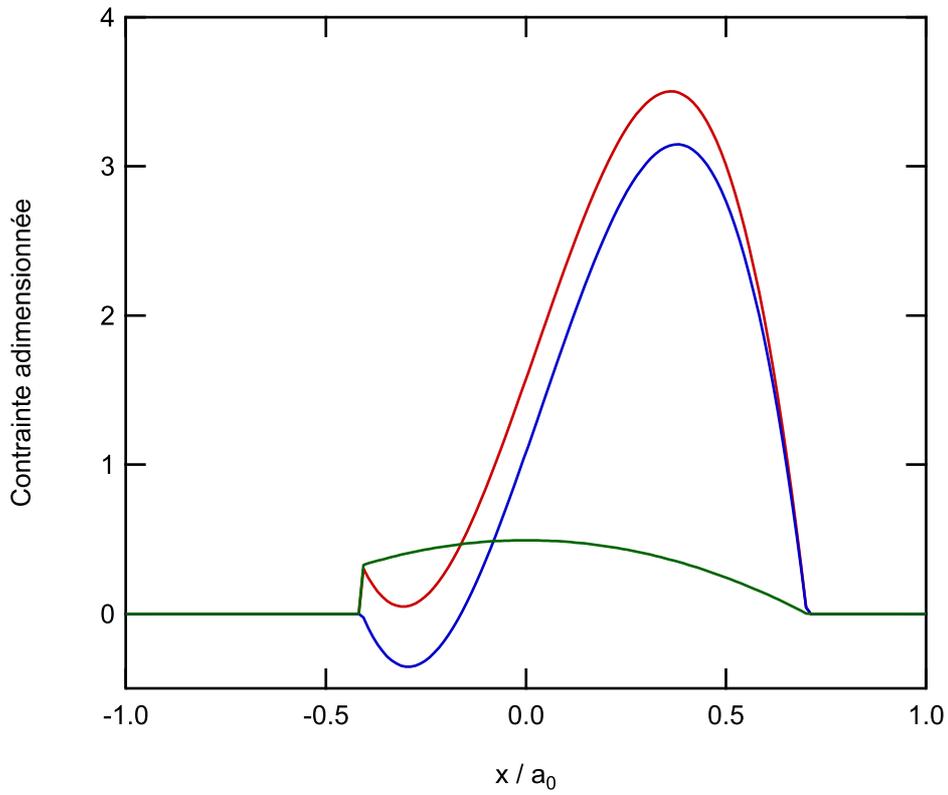


FIGURE E.3 – Profils adimensionnés calculés de la contrainte de contact  $\bar{\sigma}$  (rouge), de la pression dans les pores  $\bar{p}$  (bleu) et de la contrainte du réseau  $\bar{\sigma}_r$  (vert) le long de la direction  $x$  ( $y = 0$ ) pour  $Pe = 30$ .

# Estimation de l'énergie dissipée par le flux poroélastique en frottement stationnaire

---

Nous faisons l'hypothèse que toute l'énergie dissipée pendant le frottement est associée à la fermeture et l'ouverture de fissures à l'avant et à l'arrière du contact respectivement. Nous considérons aussi que la dissipation d'énergie à la pointe de la fissure provient uniquement du flux poroélastique. Rappelons tout d'abord que dans le contact, le déplacement vertical  $u_z$  de la surface est donné par :

$$u_z = \delta - r^2/2R = \delta - (x^2 + y^2)/2R \quad (\text{F.1})$$

En avançant l'indenteur sphérique d'une petite distance  $\Delta$  le long de l'axe des  $x$ , le changement dans le déplacement vertical  $(x, y)$  est :

$$\Delta (\partial u_z / \partial x) = -x\Delta/R \quad (\text{F.2})$$

de telle sorte que le travail de la pression dans les pores sur une bande de largeur  $dx$  sera  $dW = |p(x, y)dx(x\Delta/R)|$ . Le travail est de nature purement dissipative car il correspond à la dissipation visqueuse impliquée dans les drainages et les regonflements successifs du réseau de gel à l'avant et à l'arrière du contact respectivement. C'est pourquoi nous prenons la valeur absolue du produit  $p(x, y)x$  dans le calcul. L'énergie dissipée par incrément  $\Delta$  de l'indenteur est par définition :

$$\frac{W}{\Delta} = \frac{1}{R} \int \int_A |p(x, y)x| dx dy \quad (\text{F.3})$$

Quand  $v < v_c$ , i.e  $Pe < 1$ ,  $\zeta = 1$ , la pression dans les pores  $p(x, y)$  est

$$p(x, y) = \frac{2F}{\pi a_0^2} \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a_0^2}\right) Pe \frac{r \cos \theta}{a_0} \quad (\text{F.4})$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{W}{\Delta} &= \frac{2F}{\pi a_0^2} Pe \int_{-a_0}^{a_0} \int_{-\sqrt{a_0^2 - y^2}}^{\sqrt{a_0^2 - y^2}} \left| x^2 \left(1 - \frac{x^2 + y^2}{a_0^2}\right) \right| dx dy \\ &= \frac{a_0}{6R} FPe \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

**Annexe F. Estimation de l'énergie dissipée par le flux poroélastique en  
154 frottement stationnaire**

---

La longueur effective du front de fissure dans notre modèle est  $\pi$  fois le rayon, donc l'énergie dissipée par unité d'aire de fissure  $\mathcal{G}_{poro}$  est :

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

# Mesure des propriétés viscoélastiques des films

---

## Linéarité de la réponse viscoélastique

L'objectif à partir des mesures de contact latéral est de mesurer les propriétés viscoélastiques linéaires du film.

La Figure G.1 représente l'allure typique de la composante en phase  $k'_c$  et de la composante en quadrature de phase  $k''_c$  de la raideur du contact au cours du drainage d'un film de PDMA à force normale imposée. L'augmentation de  $k'_c$  suivie de sa diminution est observée au cours du temps. Nous pouvons alors nous demander si la réponse reste linéaire au cours du drainage. Pour vérifier la linéarité de la réponse, une transformée de Fourier (FFT) à fenêtre glissante du signal de force tangentielle est calculée. Lorsque l'amplitude de la troisième harmonique de la FFT est supérieure à l'amplitude du bruit, le signal est considéré non-linéaire et n'est pas traité dans la suite. Le rapport des amplitudes des troisième et première harmoniques  $A_{3Hz}/A_{1Hz}$  de la FFT à fenêtre glissante du signal de force tangentielle est représenté en fonction du temps sur la Figure G.1. La croissance de l'amplitude de la troisième harmonique se distingue nettement pour des temps supérieurs à 225 s. Cette partie des mesures correspondant à un régime non-linéaire ne sera pas étudiée dans la suite.

Différentes sources de non-linéarités peuvent expliquer ces observations. D'une part, du glissement peut apparaître à l'interface. Les faibles amplitudes de déplacement tangentiel choisies  $d$  ont pour but de diminuer ces phénomènes. D'autre part, la réponse en cisaillement du film peut devenir non-linéaire et ce d'autant plus que la déformation  $d/e$  est grande. Pour diminuer ces effets, le choix de faibles amplitudes de cisaillement est aussi bénéfique. Les non-linéarités provenant du frottement ou de la réponse non-linéaire du gel ne peuvent être distinguées. La signature sur le signal de force est la même à savoir le développement des harmoniques impaires.

De plus, ces non-linéarités peuvent évoluer au cours des mesures. En effet, si le module de cisaillement augmente au cours du drainage, la raideur du film augmente et le seuil de glissement est abaissé. De plus, au cours des mesures, l'épaisseur  $e$  des films diminue du fait du drainage. Le taux de déformation  $d/e$  devient alors plus grand, pouvant faire apparaître des non-linéarités dans la réponse du film.

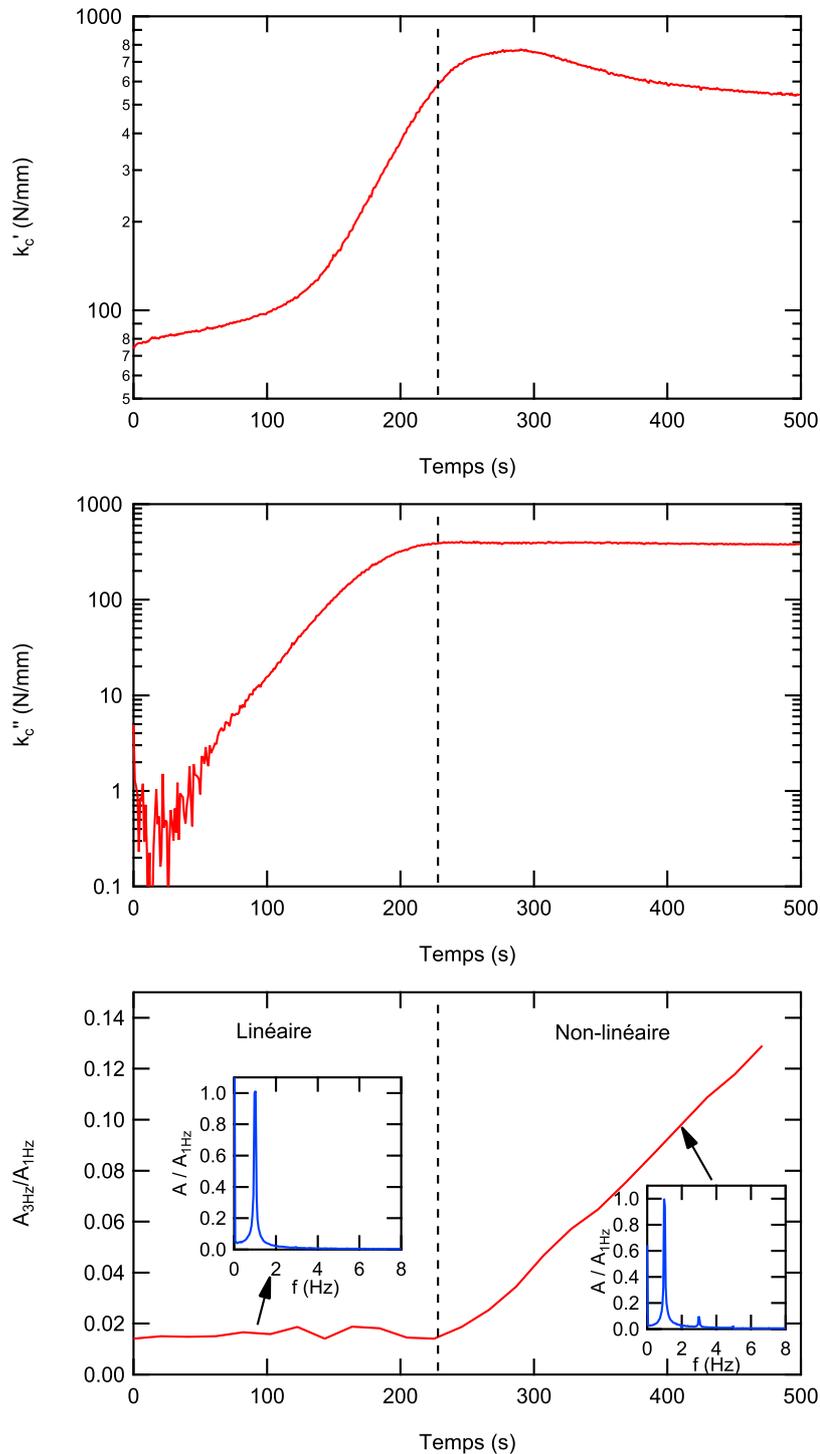


FIGURE G.1 – Apparition de non-linéarités dans la réponse latérale d'un film de PDMA au cours de son drainage à force normale imposée  $F = 11,2\text{ N}$  : épaisseur gonflée  $e_0 = 5,8 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}$  ; amplitude pic-à-pic du cisaillement imposé :  $d = 0,2 \mu\text{m}$ . De haut en bas : composante en phase  $k'_c$  de la raideur du contact en fonction du temps ; composante en quadrature de phase  $k''_c$  en fonction du temps ; rapport des amplitudes des troisième et première harmoniques  $A_{3\text{Hz}}/A_{1\text{Hz}}$  de la FFT à fenêtre glissante (taille de fenêtre : 2048 points = 20,48 s) du signal de force tangentielle en fonction du temps. La ligne pointillée délimite les régimes linéaire et non-linéaire d'après le critère choisi. Les encarts représentent les FFT dans les régimes linéaire et non-linéaire respectivement.

### Raideur du contact

Lors du cisaillement d'un substrat revêtu d'un film par un indenteur, *a priori*, le film ainsi que le substrat et l'indenteur peuvent se déformer. L'objectif est d'extraire les propriétés du film de la raideur de contact  $k_c$  "composite" mesurée. Dans le cas d'un chargement latéral, en absence de glissement à l'interface et si le contact est confiné, la réponse mécanique peut être assimilée à celle de deux raideurs en série [78]. La raideur du contact  $k'_c$  est donc donnée par l'équation :

$$\frac{1}{k'_c} = \frac{1}{k'_f} + \frac{1}{k_s} \quad (\text{G.1})$$

avec  $k'_f$  et  $k_s$  les raideurs du disque de polymère sous cisaillement et celle d'un contact nu verre/saphir de même rayon respectivement. Comme Mindlin l'a montré [93], la raideur élastique du contact non revêtu s'explique comme :

$$k_s = 8G_{0,r}a \quad (\text{G.2})$$

avec  $\frac{1}{G_{0,r}} = \frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2}$  le module réduit de cisaillement effectif avec  $G_1$ ,  $G_2$  et  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  les modules de cisaillement et les coefficients de Poisson du verre et du saphir respectivement et  $a$  le rayon du contact. En considérant le module réduit de cisaillement effectif  $G_{0,r} = 3 \cdot 10^{10}$  Pa et les tailles de contact observées expérimentalement  $a \in [320; 530] \mu\text{m}$ , l'équation (G.2) permet d'estimer la raideur du contact nu à  $k_s \approx 1 \cdot 10^8 \text{ N m}^{-1}$ . Or, les raideurs mesurées expérimentalement sont comprises entre  $10^3$  et  $2 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-1}$ . Ainsi, avec une erreur maximale de 1%, la raideur du contact est assimilée à la raideur du disque de polymère cisailé.

### Mesure de $\tan \delta$

De plus, nous pouvons nous demander si le couplage élastique entre les phases associées au contact nu et au film a un effet sur le déphasage mesuré.

En effet, dans le cas d'une couche mince de polymère revêtant un substrat [94], en posant  $G^* = G' + iG'' = \pi G_f^* \frac{a}{e}$  avec  $G_f^*$  le module complexe de la couche mince de polymère et  $G_s = 8G_{0,r}$  le module du contact nu, le modèle en série conduit à :

$$\frac{k_c^*}{a} = \frac{G_s |G^*|^2 + G_s^2 G' + i G_s^2 G''}{|G^*|^2 + 2G_s G' + G_s^2} \quad (\text{G.3})$$

Avec  $k_c^* = k'_c + k''_c$ , cela peut se réécrire :

$$\frac{k''_c}{k'_c} = \frac{G''}{G'} \frac{1}{1 + |G|^2 / G_s G'} \quad (\text{G.4})$$

Dans l'équation (G.4) apparaissent l'angle de perte de la couche  $\tan \delta$  et l'angle de déphasage  $\tan \phi$  qui lui, est directement connu à partir de la mesure de la raideur du contact :

$$\tan \phi = \tan \delta \frac{1}{1 + |G|^2 / G_s G'} \quad (\text{G.5})$$

En ordre de grandeur, dans le régime vitreux où  $G'' \ll G'$ , l'équation (G.5) devient :

$$\tan \phi = \tan \delta \frac{1}{1 + \frac{\pi a}{8 e} \frac{G'_f}{G_{0,r}}} \quad (\text{G.6})$$

Dans le régime vitreux, le module élastique du substrat de verre est environ 200 fois supérieur à celui du film de polymère ( $G'_f \approx 2 \cdot 10^8$  Pa, cf §4.3.2.2). Avec le confinement le plus grand égal à 300 rencontré dans les mesures de contact latéral, nous obtenons :  $\tan \phi = 0,63 \tan \delta$ . L'erreur qui consiste à assimiler l'angle de déphasage à l'angle de dissipation du film n'est pas négligeable dans le régime vitreux avec des grands taux de confinements. Cependant, dans ce cas, la réponse en cisaillement n'est pas linéaire et les données ne sont donc pas exploitées. Nous pouvons remarquer qu'il suffit que le module du film soit 10 fois plus petit quand il n'est pas encore tout à fait vitreux pour qu'on obtienne par l'équation (G.6),  $\tan \phi = 0,95 \tan \delta$ . Ainsi, sur l'ensemble du régime linéaire, l'approximation qui consiste à assimiler l'angle de déphasage à l'angle de dissipation du film est justifiée avec une erreur maximale de l'ordre de 5%.

# Bibliographie

- [1] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré, “Antifogging abilities of model nano-textures,” *Nat Mater*, vol. 16, pp. 658–663, June 2017.
- [2] S. Yamazaki, N. Murata, and H. Yamamoto, “Article with antifogging film and process for producing same,” Mar. 2003.
- [3] H. D. C. D. Plainer, W. Schleier, and R. D. C. D. Schnee, “Antifogging coating composition for glasses,” Mar. 1987.
- [4] H. M. Bond, “Plastic lenses and method of making same,” Mar. 1975.
- [5] N. Murata, M. Hirukawa, H. Honjo, T. Matsuura, S. Yamazaki, and L. Central Glass Company, *Coating agent for forming antifogging film and method for forming antifogging film using same*. July 2003.
- [6] D. Alonso de Mezquia, F. Doumenc, and M. M. Bou-Ali, “Sorptions Isotherm, Glass Transition, and Diffusion Coefficient of Polyacrylamide/Water Solutions,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, pp. 776–783, Mar. 2012.
- [7] A. Kishimoto, E. Maekawa, and H. Fujita, “Diffusion Coefficients for Amorphous Polymer and Water Systems,” *BCSJ*, vol. 33, pp. 988–992, July 1960.
- [8] Y. Hu, X. Zhao, J. J. Vlassak, and Z. Suo, “Using indentation to characterize the poroelasticity of gels,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 121904, Mar. 2010.
- [9] C. Y. Hui, Lin, Y. Y., Chuang, F., Shull, K. R., and Lin, W., “A contact mechanics method for characterizing the elastic properties and permeability of gels,” *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 44, pp. 359–370, Nov. 2005.
- [10] E. P. Chan, B. Deeyaa, P. M. Johnson, and C. M. Stafford, “Poroelastic relaxation of polymer-loaded hydrogels,” *Soft Matter*, vol. 8, pp. 8234–8240, July 2012.
- [11] A. Halperin, M. Kröger, and F. M. Winnik, “Poly(N-isopropylacrylamide) Phase Diagrams : Fifty Years of Research,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 54, pp. 15342–15367, Dec. 2015.
- [12] F. Afroze, E. Nies, and H. Berghmans, “Phase transitions in the system poly(N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding networks,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 554, pp. 55–68, Oct. 2000.
- [13] T. Fox, “Loi Fox-Flory,” *Bull. Am. Phys. Soc.*, p. 123, 1956.
- [14] H. G. Schild, M. Muthukumar, and D. A. Tirrell, “Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide),” *Macromolecules*, vol. 24, pp. 948–952, Feb. 1991.

- [15] K. Van Durme, G. Van Assche, and B. Van Mele, "Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-isopropylacrylamide)/Water Studied by Modulated Temperature DSC," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 9596–9605, Dec. 2004.
- [16] M. Ilavsky, "Effect of phase transition on swelling and mechanical behavior of synthetic hydrogels," in *Responsive Gels : Volume Transitions I*, Advances in Polymer Science, pp. 173–206, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993.
- [17] R. Bashir, J. Z. Hilt, O. Elibol, A. Gupta, and N. A. Peppas, "Micromechanical cantilever as an ultrasensitive pH microsensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 3091–3093, Oct. 2002.
- [18] Y. Zhang, H.-F. Ji, G. M. Brown, and T. Thundat, "Detection of CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Using a Hydrogel Swelling Microcantilever Sensor," *Anal. Chem.*, vol. 75, pp. 4773–4777, Sept. 2003.
- [19] R. Toomey, D. Freidank, and J. R uhe, "Swelling Behavior of Thin, Surface-Attached Polymer Networks," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 882–887, Feb. 2004.
- [20] C. Hoyle and C. Bowman, "ThiolEne Click Chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 1540–1573, Feb. 2010.
- [21] M. Li, B. Bresson, F. Cousin, C. Fretigny, and Y. Tran, "Submicrometric Films of Surface-Attached Polymer Network with Temperature-Responsive Properties," *Langmuir*, vol. 31, pp. 11516–11524, Oct. 2015.
- [22] B. Chollet, M. Li, E. Martwong, B. Bresson, C. Fretigny, P. Tabeling, and Y. Tran, "Multiscale Surface-Attached Hydrogel Thin Films with Tailored Architecture," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 11729–11738, May 2016.
- [23] G. Bokias, A. Durand, and D. Hourdet, "Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerizations initiated by redox initiators based on persulfates," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, pp. 1387–1392, July 1998.
- [24] M. Doi in *Soft Matter Physics*, pp. 42–46, OUP Oxford, July 2013. Google-Books-ID : ccUaBj73PZsC.
- [25] K. E. Secrist and A. J. Nolte, "Humidity Swelling/Deswelling Hysteresis in a Polyelectrolyte Multilayer Film," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2859–2865, Apr. 2011.
- [26] A. G. Mikos and N. A. Peppas, "Flory interaction parameter for hydrophilic copolymers with water," *Biomaterials*, vol. 9, pp. 419–423, Sept. 1988.
- [27] T. Tanaka, S.-T. Sun, Y. Hirokawa, S. Katayama, J. Kucera, Y. Hirose, and T. Amiya, "Mechanical instability of gels at the phase transition," *Nature*, vol. 325, pp. 796–798, Feb. 1987.
- [28] J. Dervaux and M. B. Amar, "Mechanical Instabilities of Gels," *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 3, no. 1, pp. 311–332, 2012.
- [29] V. Trujillo, J. Kim, and R. C. Hayward, "Creasing instability of surface-attached hydrogels," *Soft Matter*, vol. 4, pp. 564–569, Feb. 2008.

- [30] K. Saha, J. Kim, E. Irwin, J. Yoon, F. Momin, V. Trujillo, D. V. Schaffer, K. E. Healy, and R. C. Hayward, "Surface creasing instability of soft polyacrylamide cell culture substrates," *Biophys. J.*, vol. 99, pp. L94–96, Dec. 2010.
- [31] M. Ben Amar and P. Ciarletta, "Swelling instability of surface-attached gels as a model of soft tissue growth under geometric constraints," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 58, pp. 935–954, July 2010.
- [32] R. C. Hayward, B. F. Chmelka, and E. J. Kramer, "Template Cross-Linking Effects on Morphologies of Swellable Block Copolymer and Mesostructured Silica Thin Films," *Macromolecules*, vol. 38, pp. 7768–7783, Sept. 2005.
- [33] Brochard-Wyart, Françoise, Buguin, Axel, and Gérardin, Hadia, "Pattern formation in anti-fog and anti-frost polymer coatings," Oct. 2015.
- [34] C. Monteux, A. Tay, T. Narita, Y. D. Wilde, and F. Lequeux, "The role of hydration in the wetting of a soluble polymer," *Soft Matter*, vol. 5, pp. 3713–3717, Sept. 2009.
- [35] F. Lequeux, L. Talini, E. Verneuil, G. Delannoy, and P. Valois, "Wetting of polymers by their solvents," *Eur. Phys. J. E*, vol. 39, p. 12, Feb. 2016.
- [36] F. Doumenc, B. Guerrier, and C. Allain, "Mutual Diffusion Coefficient and Vapor Liquid Equilibrium Data for the System Polyisobutylene + Toluene," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, pp. 983–988, May 2005.
- [37] F. Doumenc, B. Guerrier, and C. Allain, "Coupling between mass diffusion and film temperature evolution in gravimetric experiments," *Polymer*, vol. 46, pp. 3708–3719, May 2005.
- [38] M. Sanopoulou, P. P. Roussis, and J. H. Petropoulos, "A detailed study of the viscoelastic nature of vapor sorption and transport in a cellulosic polymer. I. Origin and physical implications of deviations from Fickian sorption kinetics," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 33, pp. 993–1005, May 1995.
- [39] F. A. Long and D. Richman, "Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena<sup>1,2</sup>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, pp. 513–519, Feb. 1960.
- [40] J. S. Vrentas and C. M. Vrentas in *Diffusion and Mass Transfer*, pp. 145–148, CRC Press, Apr. 2016. Google-Books-ID : EVXOBQAAQBAJ.
- [41] Barrie J.A. and Platt, "The diffusion and clustering of water vapour in polymers - ScienceDirect," *Polymer*, pp. 303–313, 1963.
- [42] De Mezquia, A., Blanco, P., Bou-Ali, M., and Zebib, A., "New technique for measuring the molecular diffusion coefficients of binary liquid mixtures," *Proceedings of Eurotherm Seminar 84*, 2009.
- [43] T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, "Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 136103, Sept. 2006.

- [44] A. R. Berens and H. B. Hopfenberg, "Diffusion and relaxation in glassy polymer powders : 2. Separation of diffusion and relaxation parameters," *Polymer*, vol. 19, pp. 489–496, May 1978.
- [45] R. A. Sigsbee and G. M. Pound, "Heterogeneous nucleation from the vapor," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 1, pp. 335–390, Aug. 1967.
- [46] R. B. Montgomery, "Viscosity and thermal conductivity of air and diffusivity of water vapor in air," *J. Meteor.*, vol. 4, pp. 193–196, Dec. 1947.
- [47] W. Zhang, H. A. Stone, and J. D. Sherwood, "Mass Transfer at a Microelectrode in Channel Flow," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 9462–9464, Jan. 1996.
- [48] T. M. Squires, R. J. Messinger, and S. R. Manalis, "Making it stick : convection, reaction and diffusion in surface-based biosensors," *Nature Biotechnology*, vol. 26, pp. 417–426, Apr. 2008.
- [49] F. Hecht, "New development in freefem++," *Journal of Numerical Mathematics*, vol. 20, no. 3-4, pp. 251–266, 2013.
- [50] Y. Hu and Z. Suo, "Viscoelasticity and poroelasticity in elastomeric gels," *Acta Mechanica Sinica*, vol. 25, pp. 441–458, Oct. 2012.
- [51] D. G. T. Strange, T. L. Fletcher, K. Tonsomboon, H. Brawn, X. Zhao, and M. L. Oyen, "Separating poroviscoelastic deformation mechanisms in hydrogels," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 031913, Jan. 2013.
- [52] M. A. Biot, "General Theory of Three Dimensional Consolidation," *Journal of Applied Physics*, vol. 12, pp. 155–164, Feb. 1941.
- [53] W.-C. Lin, K. R. Shull, C.-Y. Hui, and Y.-Y. Lin, "Contact measurement of internal fluid flow within poly(n-isopropylacrylamide) gels," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, p. 094906, Sept. 2007.
- [54] G. W. Scherer and R. M. Swiatek, "Measurement of permeability II. Silica gel," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 113, pp. 119–129, Dec. 1989.
- [55] M. Galli and M. L. Oyen, "Spherical indentation of a finite poroelastic coating," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 031911, July 2008.
- [56] E. P. Chan, Y. Hu, P. M. Johnson, Z. Suo, and C. M. Stafford, "Spherical indentation testing of poroelastic relaxations in thin hydrogel layers," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 1492–1498, Jan. 2012.
- [57] Y. Hu, E. P. Chan, J. J. Vlassak, and Z. Suo, "Poroelastic relaxation indentation of thin layers of gels," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 086103, Oct. 2011.
- [58] T. Kurokawa, T. Tominaga, Y. Katsuyama, R. Kuwabara, H. Furukawa, Y. Osada, and J. P. Gong, "ElasticHydrodynamic Transition of Gel Friction," *Langmuir*, vol. 21, pp. 8643–8648, Sept. 2005.
- [59] J. P. Gong, "Friction and lubrication of hydrogels its richness and complexity," vol. 2, pp. 544–552, June 2006.

- [60] J. Ahmed, T. Yamamoto, H. Guo, T. Kurokawa, T. Nonoyama, T. Nakajima, and J. P. Gong, "Friction of Zwitterionic Hydrogel by Dynamic Polymer Adsorption," *Macromolecules*, vol. 48, pp. 5394–5401, Aug. 2015.
- [61] A. Schallamach, "A theory of dynamic rubber friction," *Wear*, vol. 6, pp. 375–382, Sept. 1963.
- [62] G. Kagata, J. P. Gong, and Y. Osada, "Surface friction of polymer gels : 2. Effect of charge," *Wear*, vol. 251, pp. 1188–1192, Oct. 2001.
- [63] T. Tominaga, N. Takedomi, H. Biederman, H. Furukawa, Y. Osada, and J. P. Gong, "Effect of substrate adhesion and hydrophobicity on hydrogel friction," *Soft Matter*, vol. 4, no. 5, p. 1033, 2008.
- [64] J. P. Gong, G. Kagata, Y. Iwasaki, and Y. Osada, "Surface friction of polymer gels : 1. Effect of interfacial interaction," *Wear*, vol. 251, pp. 1183–1187, Oct. 2001.
- [65] T. Yamamoto, T. Kurokawa, J. Ahmed, G. Kamita, S. Yashima, Y. Furukawa, Y. Ota, H. Furukawa, and J. Ping Gong, "In situ observation of a hydrogel glass interface during sliding friction," *Soft Matter*, vol. 10, no. 30, pp. 5589–5596, 2014.
- [66] H.-Y. Ren, M. Mizukami, T. Tanabe, H. Furukawa, and K. Kurihara, "Friction of polymer hydrogels studied by resonance shear measurements," *Soft Matter*, vol. 11, pp. 6192–6200, July 2015.
- [67] K. Chen, D. Zhang, Z. Dai, S. Wang, and S. Ge, "Research on the Interstitial Fluid Load Support Characteristics and Start-Up Friction Mechanisms of PVA-HA-Silk Composite Hydrogel," *Journal of Bionic Engineering*, vol. 11, pp. 378–388, July 2014.
- [68] A. C. Rennie, P. L. Dickrell, and W. G. Sawyer, "Friction coefficient of soft contact lenses : measurements and modeling," *Tribol Lett*, vol. 18, pp. 499–504, Apr. 2005.
- [69] Z. M. Jin, D. Dowson, and J. Fisher, "The effect of porosity of articular cartilage on the lubrication of a normal human hip joint," *Proc Inst Mech Eng H*, vol. 206, no. 3, pp. 117–124, 1992.
- [70] A. Moore and D. Burris, "An analytical model to predict interstitial lubrication of cartilage in migrating contact areas," *Journal of Biomechanics*, vol. 47, pp. 148–153, Jan. 2014.
- [71] P. A. Smyth and I. Green, "Analysis of Coupled Poroviscoelasticity and Hydrodynamic Lubrication," *Tribology Letters*, vol. 65, Mar. 2017.
- [72] J. M. Skotheim and L. Mahadevan, "Soft lubrication : The elastohydrodynamics of nonconforming and conforming contacts," *Physics of Fluids*, vol. 17, p. 092101, Sept. 2005.
- [73] E. R. Reale and A. C. Dunn, "Poroelectricity-driven lubrication in hydrogel interfaces," *Soft Matter*, vol. 13, pp. 428–435, Jan. 2017.

- [74] E. Barthel and A. Perriot, “Elastic contact to a coated half-space - Effective elastic modulus and real penetration,” *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 600–608, Feb. 2004. arXiv : cond-mat/0404048.
- [75] Y. Wang, M. R. Tan, and J. Frechette, “Elastic deformation of soft coatings due to lubrication forces,” *Soft Matter*, vol. 13, pp. 6718–6729, Oct. 2017.
- [76] M. A. Biot, “Theory of Elasticity and Consolidation for a Porous Anisotropic Solid,” *Journal of Applied Physics*, vol. 26, pp. 182–185, Feb. 1955.
- [77] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Aug. 1987. Google-Books-ID : Do6WQIUwbpkC.
- [78] E. Gacoin, C. Frétiigny, A. Chateauminois, A. Perriot, and E. Barthel, “Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts,” *Tribology Letters*, vol. 21, pp. 245–252, Apr. 2006.
- [79] K. A. Grosch, “The relation between the friction and visco-elastic properties of rubber,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 274, pp. 21–39, June 1963.
- [80] D. Dowson and G. R. Higginson, *Elasto-hydrodynamic lubrication*. Pergamon Press, 1977. Google-Books-ID : Ut5SAAAAMAAJ.
- [81] A. Martin, J. Clain, A. Buguin, and F. Brochard-Wyart, “Wetting transitions at soft, sliding interfaces,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, p. 031605, Feb. 2002.
- [82] A. R. Savkoor, “Models of Friction Based on Contact and Fracture Mechanics,” in *Fundamentals of Friction : Macroscopic and Microscopic Processes*, NATO ASI Series, pp. 111–133, Springer, Dordrecht, 1992.
- [83] O. Vincent, *Dynamique de bulles de cavitation dans de l’eau micro-confinée sous tension. Application à l’étude de l’embolie dans les arbres*. Grenoble, Oct. 2012.
- [84] M. Barquins, “Adherence, friction and wear of rubber-like materials,” *Wear*, vol. 158, pp. 87–117, Oct. 1992.
- [85] Barquins, M., Maugis, D., and Courtel, R., “Micro-slip in area of a contact between a glass hemisphere and a rubber plate, during preliminary displacement.,” *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Académie des Sciences Série B*, pp. 49–52, 1975.
- [86] A. Chateauminois, C. Fretigny, and L. Olanier, “Friction and shear fracture of an adhesive contact under torsion,” *Phys. Rev. E*, vol. 81, p. 026106, Feb. 2010.
- [87] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*. OUP Oxford, June 2003. Google-Books-ID : RHksknEQYsYC.
- [88] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, 1961. Google-Books-ID : J0NsAAAAIAAJ.
- [89] M. Shibayama, M. Morimoto, and S. Nomura, “Phase Separation Induced Mechanical Transition of Poly(N-isopropylacrylamide)/Water Isochore Gels,” *Macromolecules*, vol. 27, pp. 5060–5066, Aug. 1994.

- 
- [90] E. Kato, "Volume-phase transition of N-isopropylacrylamide gels induced by hydrostatic pressure," *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 3792–3797, Mar. 1997.
- [91] I. Nasimova, T. Karino, S. Okabe, M. Nagao, and M. Shibayama, "Effect of ionization on the temperature- and pressure-induced phase transitions of poly(N-isopropylacrylamide) gels.," *J Chem Phys*, vol. 121, pp. 9708–9715, Nov. 2004.
- [92] P. Mary, A. Chateauminois, and C. Fretigny, "Deformation of elastic coatings in adhesive contacts with spherical probes," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, p. 3665, 2006.
- [93] R. Mindlin, "Compliance of elastic bodies in contact," *ASME Trans J Appl Mech Ser E*, vol. 16, pp. 327–344, 1953.
- [94] E. Gacoin, *Viscoélasticité et plasticité de polymères confinés dans des contacts*. Paris 6, Jan. 2006.

## Résumé

Les films d'hydrogel sont envisagés comme revêtements anti-buée sur les vitrages. En effet, ils peuvent retarder l'apparition de la buée en absorbant plusieurs fois leur volume en eau. Cependant, une fois gonflés, la question de leur résistance mécanique se pose. Nous nous intéressons ici aux transferts d'eau vers et au sein de films d'hydrogel hors équilibre dans deux situations. D'abord, lorsqu'ils sont secs puis soumis à un flux d'air humide sur un substrat refroidi, nous avons étudié leur cinétique de gonflement. Ensuite, nous avons caractérisé leur réponse mécanique en indentation et en frottement lorsque l'eau retenue par l'hydrogel draine au sein du contact. Dans ce but, des films micrométriques d'hydrogel modèles, de physico-chimie variée et contrôlée, sont réalisés. Des dispositifs expérimentaux ont été développés, dont les résultats sont modélisés en lien avec l'architecture des hydrogels et leur physico-chimie. Nous montrons comment l'hygroscopie du polymère, l'architecture et l'épaisseur des films contrôlent leur cinétique de gonflement dans un flux de vapeur. Nous établissons aussi que le frottement de films d'hydrogel a pour origine l'écoulement forcé de l'eau au sein du réseau perméable de polymère. Enfin, à forte indentation où la teneur en eau devient faible, nous mettons en évidence le rôle des transitions (vitreuse ou de type LCST) du polymère sur la réponse mécanique des films.

**Mots-clés** : film d'hydrogel ; transport ; gonflement ; frottement ; poroélasticité ; transitions

## Abstract

Hydrogel films are proposed as anti-fog coatings on glazings. Indeed, they may delay mist formation by absorbing water up to several times their volume. However, their mechanical resistance in the swollen state remains an issue. In this work, we investigate water transport towards and within non-equilibrium hydrogel films in two situations. First, we have studied the swelling kinetics of the cooled films when submitted to a humid air flow. Second, we have characterized their indentation and frictional response in relation to the drainage of the poroelastic network which results from contact stresses. For this purpose, model micrometric hydrogel films, with a varied and controlled physical-chemistry, are prepared. Experimental set-ups have been developed and the results are modelled in relation with the architecture of hydrogels and their physical-chemistry. We show how the hygroscopy of the polymer, the architecture and the thickness of the films control their swelling kinetics in a vapor flux. We also demonstrate that the friction force on hydrogel films mostly originates in the flow of water forced within the permeable polymer network in the sliding contact. Finally, at large indentation depths where the water content becomes low enough, we highlight the role of the transitions (glass transition or LCST-type) of the polymer on the mechanical response of the films.

**Keywords** : hydrogel film ; transport ; swelling ; friction ; poroelasticity ; transitions