



Université de Strasbourg  
Discipline : Chimie-Physique  
spécialité systèmes colloïdaux et polymères

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Strasbourg

Par

Guillaume KLEIN

Propriétés tribologiques de films issus de latex  
acryliques nanocomposites

Soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> juillet 2011

Membres du jury

Prof. R. Muller	Président du jury
Prof. M. Brogly	Rapporteur
Prof. C. Gauthier	Rapporteur
Prof. D. Johannsmann	Examineur
Prof. T. Hamaide	Examineur
Prof. Y. Holl	Directeur de thèse
Prof. C. Gauthier	Membre invité



*A mon grand-père*



# Merci !

C'est soulagé et un peu ému que je commence à rédiger ces quelques lignes de remerciements. Soulagé car la rédaction de cette thèse a été assez épuisante (surtout la fin) et ému car ce mémoire final marque la fin de quatre années très enrichissantes au sein de l'Institut Charles Sadron.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Yves Holl qui m'a permis de continuer dans le monde de la recherche en me proposant ce sujet de thèse. La route a été longue et tortueuse mais nous y sommes arrivés. Merci de m'avoir fait confiance, de m'avoir laissé tant de latitude dans la manière dont je souhaitais mener la thèse et de m'avoir transmis les connaissances de la physico-chimie des latex.

Mes plus vifs remerciements vont à toute l'équipe Mécaniques de Polymères, et en particulier à C. Gauthier (Christian) et Vincent Le Houérou. Merci de m'avoir initié à la tribologie (discipline qui a tendance à effrayer les chimistes au premier abord...) et de m'avoir ouvert au monde des mécaniciens des surfaces. L'accueil et l'ambiance de votre équipe ont sans aucun doute largement contribué à ce travail. Merci à Damien Favier (super Daminou) pour sa très très grande disponibilité et sa gentillesse. Merci de m'avoir formé au MVS, de l'avoir adapté spécialement pour moi et merci pour toutes ces fois où tu es venu m'aider.

Merci à C. Gauthier (Catherine) et Maurice Brogly d'avoir assumé la charge de rapporter ce travail, merci à René Muller pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et aux autres membres Thierry Hamaide et Diethelm Johannsmann pour avoir tout simplement jugé cette thèse.

Ce travail s'est inscrit dans un projet de recherche européen, intitulé Napoleon, qui a donné lieu à des réunions dans de belles villes européennes. Ce fut l'occasion de rencontrer un tas de scientifiques et de thésards très intéressants et sympathiques. Merci à tous les membres de ce projet. J'en profite pour souligner que ce travail a été soutenu par le projet Napoleon ainsi que par la Région Alsace.

Je tiens à remercier les équipes dans les différents laboratoires qui m'ont accueilli. René Muller, encore une fois, pour m'avoir permis de faire des manips de DMTA au LIPHT, laboratoire voisin de l'ICS, et Christophe Mébart pour la formation sur l'ARES ; Elodie Bourgeat-Lami et Muriel Lansalot de m'avoir ouvert les portes du LCPP pour une semaine de synthèse « hybride » à Lyon. Je remercie d'ailleurs au passage Nancy de m'avoir initié à la synthèse des latex acrylique/oxyde de cérium. Merci enfin à Hervé Pelletier de m'avoir permis de faire des essais de nanoindentation à l'INSA de Strasbourg. Je remercie tout le personnel de l'Institut Charles Sadron, ayant participé de près ou de loin à ce travail. Je pense notamment à l'équipe Colloïdes et Macromolécules à laquelle j'appartenais, en particulier Pascal Marie, Christophe. Contal, et Josianne Widmaier. Merci à Thierry Charitat pour la découverte de Langmuir-Blodgett et d'avoir pris le temps de relire un de mes chapitres de ce mémoire. Merci à Céline Arnold, ex-thésarde, pour le transfert des connaissances sur les latex et de m'avoir supporté dans le A-160. Merci à Hervé Legloire et Newfel Abdelouahab stagiaires Master pour leur contributions à ce projet et à tous les doctorants côtoyés durant ces quatre années, Manu, Adeline, Caroline, Mansha, Gaby, Patricia, Johanna, Diana, Philippe, Constantin, Georges...et tous les autres.

Comment ne pas remercier la fine équipe formée au cours de ces années : Magalie qui m'a tant rendu service et qui contribue à « l'ambiance » du laboratoire, Elodie (merci pour ce slow à Noël), Eric co-A160 et « un des pionniers des apéros after work », Céline, toujours rayonnante et à l'écoute ;), Guillaume B., merci d'avoir supporté le bruit du MVS, merci pour tous ces débats (Grand Corps Malade ; on refait le match...) et toutes ces parties de baby-foot, Vincent et Damien (2<sup>ème</sup> remerciement pour vous deux, ça n'arrête plus..); Enfin les inséparables compères Mathieu & Thibault, comment vous oublier, vous étiez mes « piliers » tant scientifiquement qu'humainement...Merci pour tous ces moments de détente à la « croque » et pour les délires de journées ou de soirées... ! Je n'oublie pas Fred et Raoul, autres compagnons de table et de baby-foot, merci pour votre sympathie les gars!

En parallèle à ce cadre scientifique, je tiens à remercier quelques personnes qui me sont chères. Jibi, Marco, Tom, Gami, Guillermo, Loulou, Alinou, Séverine, Audrey, Cathi Cath, Figo, Julia (dit Julie la rousse), Filou et Aurélie : Merci pour votre amitié, votre bonne humeur et d'avoir tenté de comprendre pourquoi je me suis amusé à frotter des billes sur des films de polymère (de poly quoi !!). Noé, j'espère que tu liras la thèse de parrain plus tard, merci pour ces moments de joies. Merci aux potes de foot de m'avoir permis de m'évader avec le ballon rond.

Je remercie enfin du fond du cœur ma famille : mes parents qui m'ont permis d'en arriver là, merci pour votre confiance et votre soutien, avec une mention particulière pour maman (merci pour les fautes d'orthographe...). Merci à ma sœur jumelle qui a su avoir une petite pensée dans les moments difficiles. Merci à mes oncles et tantes (Lydia, Charles, Roger) pour leur venue (parfois de loin) et leur soutien. J'ai évidemment, une immense pensée pour mon grand-père, qui où il se trouve doit être fier de moi. Enfin, mes derniers remerciements vont à Julie avec qui j'espère continuer à partager beaucoup de choses...

# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>1</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>9</b>
<b>A. BACKGROUND THEORIQUE</b> .....	<b>14</b>
A.0. INTRODUCTION .....	15
A.1. LES LATEX .....	16
A.1.1. <i>Qu'est-ce qu'un latex ?</i> .....	16
A.1.1.1. Synthèse de polymères colloïdaux aqueux .....	17
A.1.1.2. Emulsion .....	17
A.1.1.2.a. Principales étapes .....	18
A.1.1.2.b. Mécanisme de nucléation .....	18
A.1.1.2.c. Croissance des particules .....	20
A.1.1.3. Miniémulsion .....	21
A.1.2. <i>Principaux procédés industriels de polymérisation en émulsion</i> .....	22
A.1.3. <i>Marché et applications industrielles des latex</i> .....	23
A.1.4. <i>Formation de film</i> .....	25
A.1.4.1. Principales étapes .....	25
A.1.4.2. Notion de couche mince .....	26
A.2. PROPRIETES MECANIQUES DES POLYMERES .....	27
A.2.1. <i>Elasticité et essai de traction</i> .....	27
A.2.2. <i>Viscoélasticité des polymères</i> .....	28
A.2.3. <i>Aspect mécanique du passage de la transition vitreuse</i> .....	29
A.2.4. <i>Principe d'équivalence temps-température</i> .....	31
A.3. ACQUIS SUR LE FROTTEMENT .....	33
A.3.1. <i>Définition</i> .....	33
A.3.2. <i>Modèle de Bowden et Tabor et échelle macroscopique du frottement</i> .....	34
A.3.3. <i>Le frottement apparent et le frottement moléculaire</i> .....	35
A.3.3.1. Le frottement apparent .....	35
A.3.3.2. Décomposition du frottement apparent .....	35
A.3.3.2.a. Frottement adhésif .....	36
A.3.3.2.b. Frottement de déformation (labourage) .....	36
A.3.3.3. Le frottement moléculaire .....	37
A.3.4. <i>Frottement sur polymères</i> .....	37
A.3.4.1. Influence du matériau .....	38
A.3.4.2. Effet de la charge normale .....	39
A.3.4.3. Effet de la vitesse de glissement .....	39
A.3.4.4. Effet de la température .....	40
A.3.4.5. Effet de la rugosité .....	40
A.3.4.6. Cas des polymères à caractère viscoélastique .....	41
A.4. NANOCOMPOSITES POLYMERES/SILICATE EN FEUILLET .....	44
A.4.1. <i>Etat de l'art</i> .....	44
A.4.2. <i>Les phyllosilicates</i> .....	45
A.4.2.1. La laponite .....	46
A.4.2.2. La Montmorillonite .....	47
A.4.3. <i>Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile</i> .....	47
A.4.3.1. Elasticité, dispersion des feuillets et interaction polymère-argile .....	47
A.4.3.2. Propriétés viscoélastiques, décalage de Tg .....	50
A.4.4. <i>Autres propriétés</i> .....	51
A.4.4.1. Stabilité thermique et propriété anti-feu .....	51
A.4.4.2. Propriétés barrières .....	52
A.4.4.3. Applications .....	53
A.5. LES NANOCOMPOSITES A RENFORTS DE PARTICULES INORGANIQUES .....	56

A.5.1.	<i>Particules inorganiques</i> .....	56
A.5.2.	<i>Préparation et synthèse</i> .....	56
A.5.3.	<i>Propriétés et applications</i> .....	56
A.5.4.	<i>Emulsion de Pickering</i> .....	58
A.5.5.	<i>Applications de l'émulsion Pickering à la synthèse de latex nanocomposites</i> .....	60
A.6.	SYNTHESE .....	61
<b>B.</b>	<b>SYSTEMES ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>15</b>
B.0.	INTRODUCTION .....	63
B.1.	SYNTHESES DES LATEX ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES .....	64
B.1.1.	<i>Systèmes modèles</i> .....	64
B.1.1.1.	Synthèse .....	64
B.1.1.2.	Caractérisations .....	65
B.1.1.3.	Post-addition et ajustement du pH.....	65
B.1.2.	<i>Systèmes nanocomposites acrylique/silicates en feuillets</i> .....	65
B.1.2.1.	Voie de synthèse 1 .....	66
B.1.2.2.	Voie de synthèse 2.....	66
B.1.3.	<i>Systèmes nanocomposites acryliques/CeO<sub>2</sub></i> .....	67
B.1.3.1.	Principe .....	67
B.1.3.2.	Les nanoparticules de CeO <sub>2</sub> .....	68
B.1.3.3.	Protocole expérimental .....	69
B.2.	CARACTERISATIONS MECANQUES DES FILMS .....	70
B.2.1.	<i>Préparation des films</i> .....	70
B.2.1.1.	Couches minces .....	70
B.2.1.2.	Films épais.....	70
B.2.2.	<i>Le Micro-Visio-Scratch et les essais de frottement sur couches-minces</i> .....	70
B.2.2.1.	Descriptif du montage .....	70
B.2.2.2.	Protocole expérimental .....	71
B.2.2.2.a.	Essai pour construction de courbes maîtresses .....	71
B.2.2.2.b.	Essai à force normale progressive et à vitesse constante.....	72
B.2.2.2.c.	Reproductibilité.....	72
B.2.2.3.	Analyses des images et détermination du frottement vrai.....	72
B.2.2.3.a.	Apport de la vision du contact.....	72
B.2.2.3.b.	Détermination du frottement par analyse inverse .....	73
B.2.2.3.c.	Longueurs caractéristiques adéquates dans l'étude du frottement .....	75
B.2.2.3.d.	Cas des films de latex .....	75
B.2.2.4.	Obtention des données (frottement local, pression de contact, cisaillement interfacial) et construction de courbes maîtresses .....	77
B.2.2.4.a.	Pression de contact.....	77
B.2.2.4.b.	Cisaillement interfacial .....	78
B.2.2.4.c.	Loi d'Eyring .....	78
B.2.2.5.	Phénomènes spécifiques observés .....	79
B.2.2.5.a.	Usure adhésive .....	79
B.2.2.5.b.	Pli de recollement.....	80
B.2.2.5.c.	Plis de décollement de Schallamach (vagues).....	82
B.2.3.	<i>Petites déformations sur films épais, Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA)</i> .....	85
B.2.3.1.	Méthode.....	85
B.2.3.2.	Courbes maîtresses .....	85
B.2.4.	<i>Grandes déformations, adaptation du Micro-Visio-Scratch à la vidéo-traction</i> .....	87
B.2.4.1.	Principe de l'appareil.....	87
B.2.4.2.	Obtention des courbes .....	88
B.3.	SYNTHESE.....	91
<b>C.</b>	<b>RESULTATS</b> .....	<b>63</b>
C.1.	PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DE FILMS ISSUS DE LATEX ACRYLIQUES CARBOXYLES. 1. EFFETS DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ACRYLIQUE ET DU PH.....	93
C.1.1.	<i>Introduction</i> .....	94
C.1.2.	<i>Experimental</i> .....	96
C.1.2.1.	Latexes and films.....	96
C.1.2.2.	Bulk mechanical measurements .....	96
C.1.2.3.	Friction measurements.....	97
C.1.2.4.	Surface energy measurements .....	102
C.1.3.	<i>Results and discussion</i> .....	103



C.1.3.1.	Bulk mechanical properties of latex films .....	103
C.1.3.2.	Friction properties of latex films .....	106
C.1.4.	<i>Conclusion</i> .....	112
C.2.	PROPRIETES TRIBOLOGIQUES DE FILMS ISSUS DE LATEX ACRYLIQUES CARBOXYLES. 2. EFFETS DE POST-ADDITION DE TENSIOACTIF LA CONCENTRATION EN ACIDE ACRYLIQUE ET DU PH.....	93
C.2.1.	<i>Introduction</i> .....	114
C.2.2.	<i>Experimental</i> .....	115
C.2.2.1.	Latexes and films.....	115
C.2.2.2.	Bulk mechanical properties .....	116
C.2.2.3.	Friction measurements.....	116
C.2.3.	<i>Results and discussion</i> .....	117
C.2.3.1.	Bulk mechanical properties of latex films with increasing SDS concentration .....	117
C.2.3.2.	Friction properties .....	122
C.2.3.3.	SDS layer on glass.....	131
C.2.4.	<i>Conclusion</i> .....	134
C.3.	DEPOTS DE MOLECULES TENSIOACTIVES SUR SUBSTRATS SOLIDES .....	113
C.3.1.	<i>Introduction</i> .....	137
C.3.2.	<i>Revue bibliographique</i> .....	138
C.3.2.1.	Dépôt de couches de molécules tensioactives sur substrats solides .....	138
C.3.2.2.	Propriétés de lubrification de couches de molécules .....	139
C.3.3.	<i>Matériel et méthode</i> .....	141
C.3.3.1.	Spin coating.....	141
C.3.3.2.	AFM .....	141
C.3.3.3.	Ellipsométrie .....	142
C.3.3.4.	Cuve de Langmuir-Blodgett .....	143
C.3.3.4.a.	Phase lipidique .....	143
C.3.3.4.b.	Méthode de Langmuir-Blodgett et mode opératoire.....	143
C.3.4.	<i>Résultats</i> .....	146
C.3.4.1.	Couche de SDS.....	146
C.3.4.1.a.	Mesures d'épaisseur.....	147
C.3.4.1.b.	Observations par AFM.....	147
C.3.4.1.c.	Mesure de frottement .....	149
C.3.4.1.d.	Influence du substrat .....	151
C.3.4.2.	Couche de Langmuir-Blodgett .....	152
C.3.4.2.a.	Tricouche et stabilité.....	156
C.3.4.2.b.	Effet de la température .....	156
C.3.4.2.c.	Effet de la force normale .....	157
C.3.4.2.d.	Effet de longueur de chaîne carbonée et comparaison avec une couche de SDS.....	158
C.3.5.	<i>Conclusion</i> .....	159
C.4.	LATEX NANOCOMPOSITES ACRYLIQUE/ARGILE .....	160
C.4.1.	<i>Introduction</i> .....	161
C.4.1.1.	Revue bibliographique.....	161
C.4.1.1.a.	Synthèse par émulsion.....	161
C.4.1.1.b.	Synthèse par mini-émulsion .....	163
C.4.1.1.c.	Propriétés de frottement, usure et rayure des nanocomposites polymères.....	164
C.4.1.2.	Résultats .....	167
C.4.1.2.a.	Traction et DMTA.....	167
C.4.1.2.b.	Frottement .....	169
C.4.2.	<i>Conclusion</i> .....	174
C.5.	LATEX NANOCOMPOSITES ACRYLIQUE/OXYDE DE CERIUM .....	161
C.5.1.	<i>Introduction et revue bibliographique</i> .....	175
C.5.2.	<i>Partie expérimentale</i> .....	177
C.5.2.1.	Préparation du sol de CeO <sub>2</sub> .....	177
C.5.2.2.	Polymérisation en émulsion de latex nanocomposite polyacrylate/CeO <sub>2</sub> .....	178
C.5.2.3.	Etude cinétique .....	179
C.5.3.	<i>Résultats</i> .....	180
C.5.3.1.	Caractérisation et cinétique .....	180
C.5.3.2.	Cryo-TEM .....	183
C.5.3.3.	Analyse mécanique dynamique .....	184
C.5.3.4.	Expérience en frottement.....	186
C.5.4.	<i>Conclusion</i> .....	192
<b>D.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>193</b>

CONCLUSION.....	194
PERSPECTIVES.....	196
<b>E. ANNEXES.....</b>	<b>197</b>
E.1. ANNEXE 1 : MODE OPERATOIRE POUR LA SYNTHESE DES LATEX STANDARDS .....	198
E.2. ANNEXE 2: RESULTATS SUR LES LATEX NANOCOMPOSITES ACRYLIQUES/ARGILE DU LABORATOIRE D'ULM : .....	199
<i>E.2.1. Synthèse.....</i>	<i>199</i>
<i>E.2.2. Traction et DMTA .....</i>	<i>200</i>
<i>E.2.3. Frottement.....</i>	<i>201</i>
E.3. ANNEXE 3 : RESULTATS SUR LES LATEX NANOCOMPOSITES ACRYLIQUE/ARGILE DU LABORATOIRE DE SAN SEBASTIAN .....	204
<i>E.3.1. Synthèse.....</i>	<i>204</i>
E.3.1.1. Emulsion .....	204
E.3.1.2. Miniémulsion .....	205
<i>E.3.2. Traction et DMTA .....</i>	<i>206</i>
<i>E.3.3. Frottement.....</i>	<i>208</i>
E.4. ANNEXES 4 : PRINCIPALES ABBREVIATIONS UTILISEES .....	212
<b>REFERENCES.....</b>	<b>215</b>

---

# Summary

---

The policy of reducing emissions of volatile organic compounds (VOCs) tends to limit the development of solvent-based product and promotes products in aqueous phase (lower amount of solvent). In this context, films coming from aqueous emulsion (latex) have been widely developed and require understanding their mechanisms of formation. Among the applications of colloidal aqueous polymers, coatings are predominant (paints, adhesives, paper coating). In this field, an improvement of mechanical properties, especially tribological (friction, scratching, wear and lubrication) is essential. The general problematic of this thesis is to improve understanding of the mechanical behavior of films from latex and is at the crossroads between tribology, physical chemistry and mechanics of polymers. Two types of acrylic latex systems emerge from this thesis and are united by the same problem, that of film formation and structure / mechanical properties. On one hand, model systems, consisting in acrylate copolymer where some relevant physico-chemical parameters were varied (composition, pH, amount of surfactant). On the other hand, nanocomposites systems (containing mineral filler) studied in the European project Napoleon (Nanostructured waterborne polymer films With Outstanding properties). The aim of this European project was to develop composites nanolatexes film with a controlled structure by the incorporation of a second phase (organic or inorganic). To study the dependencies of mechanical and physico-chemical phenomena in the process of a steel tip scratching on a latex film, thin films were casted (<100 microns) and tested using a home-made device. This apparatus is equipped with a camera (Micro-Visio-Scratch) to visualize the “*in-situ*” geometry of the contact area thanks to transparent latex films. This allows us to deduce values of local friction, contact pressure and interfacial shear stress. For a better understanding, torsional rheology and tensile tests were done on thick films (1 mm).

Homogeneous acrylate latex P(BuA-*co*-MMA-*co*-AA) were synthesised by conventional emulsion polymerization. After synthesis and removal of residual surfactant by purification, pH could be adjusted and a post-add of surfactant could be done. The latex is then dried under standard conditions at a temperature of 22 ° C and a humidity of 55% RH to form film. Friction tests on acrylic latex films were carried out at several temperatures in order to build, via the equivalence principle of time-temperature, master curves of friction, contact pressure and interfacial shear stress on a wide range of strain rates. Large variations are visible according to the strain rate and net transitions between glassy and rubbery state can be observed. As expected, a peak of friction is visible at the glass transition temperature. We discuss the different contributions of contact pressure and interfacial shear and compare the friction results with dissipation in the bulk represented by loss factor  $\tan \delta$  obtained by dynamic mechanical analysis. The comparison of positions of the two peak positions (loss factor and friction) confirm that the friction is related to the energy of viscous dissipation. The influence of pH and / or monomer composition on the properties of surface and volume are first studied. Contact pressure values, which reflect bulk behavior, highlight the effects of pH and composition. Thus, at alkaline pH, the contribution to mechanical reinforcement thanks to ionic interactions between the  $\text{COO}^-$  groups and counter-ions is more important than hydrogen bond interactions at acidic pH. The level in reinforcement increases with the rate of acrylic acid incorporated into the latex recipe synthesis.

Surfactants are necessary in the synthesis and ensure the stability of latex but they could have a negative effect on the final properties of the film (adhesion, gloss, water sensitivity). It is therefore essential to know their distribution in the film. Regarding the post-addition of surfactant (sodium dodecyl sulfate), the friction tests showed that a thin lubricating layer on top surface is created due to the migration of surfactant molecules towards the air / water interface and causes a decrease in the interfacial shear. The rate of acrylic acid also seems to

influence the final distribution of the SDS. On thicker films, the elastic modulus can be multiplied up to a factor six with the addition of surfactant. This improvement is attributed to the formation of a network created by crystallite aggregates of surfactant and trapped between the interstices of the polymer particles during film formation.

To estimate the thickness of the layer responsible for the fall of friction, we conducted tests on deposited SDS molecules on glass slides. It was shown that the concentration and thickness of the layer of molecules deposited has no significant influence on the friction value. Friction is decreased by a decade when glass is coated with surfactant. The disadvantage of the SDS layers is their heterogeneity (verified by AFM). To overcome this weakness, we used the Langmuir-Blodgett principle to deposit tensioactive phospholipid molecules. Deposited monolayers were tested by friction and were very robust. A reduction of friction similar to that of the layers of SDS was observed compared to glass without coating. Several parameters as number of layers or chain length phospholipid were also varied.

Acrylic nanocomposites latex reinforced with clay or cerium oxide were also studied to see if a structure heterogeneity could influence friction behavior. The first type was synthesized and sent by Napoleon various project partners. Clay fillers are used and confer a strengthening effect to the latex film. Depending on the type of microstructure formed (dispersed or honeycomb network), the reinforcement is more or less marked. It is clear that the mechanical behavior is strongly dependent on the type of microstructure, which itself depends on the route of synthesis and modification of organo-clay sheets. For friction experiments, some difficulties were encountered due mainly to the quality of films and the stability of latex. Overall, the incorporation of silicate fillers and the formation of a honey-comb network imply lower friction due to the combined effects of increased contact pressure and lower the interfacial shear.

The second family of hybrid latex was synthesized by Pickering emulsion polymerization in the laboratory of Chemistry and Processes of Polymerization of Lyon. Latexes had the distinction of being only stabilized by cerium oxide nanoparticles (rate ranging from 2.5 to 35%wt. based on monomer). This is possible thanks to a co-monomer (methacrylic acid) which increases the affinity of inorganic nanoparticles for the monomers. Kinetic studies showed that nanoparticles of  $\text{CeO}_2$  effectively stabilize the monomer droplets during the synthesis of polymer particles. Nanoparticles act as surfactant and allow easy production of polymer nanoparticles coated with a layer of cerium oxide. From a mechanical point of view, methacrylic acid allows the creation of strong interfacial interactions between nanoparticles of cerium oxide and polymers particles. Tensile tests and dynamic mechanical analysis showed a net reinforcing in films issued from latexes filled with of cerium oxide. In friction, contact pressure follows the same trend as bulk effects. Scratch resistance is thus highly improved for this type of nanocomposite films. Comparison of master curves reveals a decrease in the amplitude of the peak friction by a factor 3 compared to standard systems to the same monomer composition. For larger volume fractions of cerium oxide, the master curves and friction tests at high densities and small strains show changes in microstructure of the material. Aggregates or cluster of cerium oxide nanoparticles allow the creation of a percolating network responsible for strong changes of mechanical properties.

This thesis focuses on understanding of the mechanical and tribological properties of films from latex. From a mechanical point of view, it was shown that the transition between the glassy state and rubbery state was clearly visible during friction tests of a spherical tip on a latex film. The in-situ vision of the contact area leads to important information which helps our understanding as for example the existence of a friction peak due to the viscoelastic nature of the latex films. From a physico-chemical point of view, structure of films can be directly

correlated to mechanical properties. Effects of composition, pH, surfactant migration and microstructure of inorganic phase were revealed in tests of friction. Analogies with the bulk analysis show that measurements of friction can be regarded as a good tool for rheological evaluation or prediction of performance of a thin film.

One interesting perspective would be to vary the film thickness and vary the radius of the indenter tip to change situations of confinement and study the possible friction peak shifts depending on the pressure fields. In general, the improvement of tribological properties by the incorporation of nanoparticles in a polymer matrix is due to bulk properties (hardness). The effects of microstructure on the shear have been less easily discernible. Scratch tests at smaller scales, achievable by nanoindentation or AFM could help to refine our knowledge.

# Introduction générale

---





Etymologiquement, le mot latin *latex* signifie "liqueur" ; il est peut-être dérivé de *lactis*, lait. Le lait est d'ailleurs une émulsion naturelle composée de globules de graisse dispersés dans l'eau. Les acteurs industriels et universitaires considèrent un latex comme une dispersion colloïdale de particules de polymères dans l'eau. La polymérisation en émulsion aqueuse représentent la voie de synthèse la plus directe pour l'obtention de ces dispersions.

Les latex synthétiques entrent dans la composition d'une très grande diversité d'applications. Il suffit de regarder autour de nous : peintures aqueuses sur nos murs, post-it sur nos bureaux, pages des feuilles de nos magazines, joints d'étanchéité de nos salles de bain, ou encore pneus de nos voiture (forme coagulée). Dans ces applications, les polymères sont généralement sous forme de film ou de revêtements et peuvent être déposés sur un substrat ou non.

Actuellement, la politique de réduction des émissions de COV (Composés Organiques Volatils) tente de limiter le développement d'une catégorie de produit à base solvant d'origine pétrochimique au profit de produit en poudre (pas de solvant) ou de produit en phase aqueuse (quantité moindre de solvant). Un des objectifs scientifiques et industriels actuels est donc de trouver une alternative aux films issus de solutions organiques qui relarguent des solvants polluants pour l'environnement et nocifs à la santé humaine, aussi bien pour les producteurs que pour les utilisateurs. Les films issus d'émulsion aqueuse présentent l'avantage majeur d'émettre moins de COV lors de leur formation contrairement aux films solution. Néanmoins, les "films solution" ont généralement de meilleures propriétés. Leur remplacement requiert donc une amélioration des performances des films de latex (notamment mécaniques), laquelle passe par une meilleure compréhension de leurs mécanismes de formation. Un des points jugés critiques lorsqu'on compare leurs performances à celles des films formés à partir de solutions est la dureté de surface. En effet, une coalescence rapide des particules et l'obtention d'un film homogène n'est envisageable qu'avec un polymère mou ( $T_g$  faible et peu réticulé). Cela va à l'encontre de l'exigence d'une grande dureté de surface des films. L'addition dans les formulations de petites quantités de solvants qualifiés d'agent de coalescence, est un moyen efficace pour abaisser de façon transitoire la TMFF (Température minimum de formation de film) des dispersions et permettre la coalescence de particules de polymère de  $T_g$  relativement élevée. Mais cette solution est de moins en moins envisageable face aux réglementations. Plusieurs stratégies sont développées pour dépasser ce problème et participer à la progression de la part des liants en phase aqueuse dans le domaine des revêtements ; les particules nanocomposites organique/inorganique en sont un exemple.

Dans le domaine des « revêtements polymères », la compréhension des **propriétés mécaniques** est essentielle et directement liée à la tribologie (frottement, rayure, usure, lubrification). En effet, les polymères sont de plus en plus employés dans des applications mettant en jeu leurs propriétés tribologiques : freins, joints, prothèse orthopédiques, semelles de ski. Les matériaux revêtus de films minces polymères doivent, en général, présenter une bonne résistance à la formation de rayures produites par la mise en contact avec des objets ou particules : verres de lunettes, peinture automobiles. Dans la majorité des applications, le latex (également appelé liant) constitue un des ingrédients d'une formulation complexe. Il s'avère donc nécessaire d'étudier ses propriétés dans le but de comprendre plus facilement son rôle. Le cadre général de ce doctorat s'inscrit dans l'amélioration de la compréhension du comportement tribologique de films issus de latex. Il se situe à la croisée entre la tribologie, la physico-chimie et la mécanique des polymères. Ce travail a comporté deux grands axes bien distincts du point de vue des systèmes étudiés mais réunis par la même problématique, celle de la formation de film et de la relation structure/propriétés mécaniques.

Le premier axe concerne l'étude de films issus de latex synthétisés au laboratoire et dont différents paramètres seront changés (composition en monomère, taux d'acide acrylique, post-ajout de tensioactif, pH). Nous verrons par exemple comment la distribution des tensioactifs lors de la formation de film de latex conduit à des propriétés volumiques et surfaciques différentes selon les systèmes. Ce sujet est d'une importance cruciale dans les domaines d'applications courantes des latex. En effet, la présence de petites molécules telles que des stabilisants, plastifiants ou autres additifs peuvent avoir une profonde influence sur les propriétés finales du matériau, non seulement à travers leur concentration totale mais également, à une concentration donnée, à travers leur répartition. On peut citer notamment les problèmes d'adhésion, de brillance ou de résistance à l'eau ou la vapeur d'eau dû à la migration de ces espèces de faibles masses moléculaires.

D'autre part, dans le cadre du projet européen NAPOLEON (NANostructured waterborne POLYmer films with OustaNding properties), nous avons travaillé en étroite collaboration avec des laboratoires spécialisés dans la synthèse de nanocomposites latex/charge inorganique. Ce projet, regroupant douze centres de recherche publique et neuf compagnies industrielles, avait pour but de développer de nouveaux produits nano-composites sous forme latex à structure contrôlée, ayant d'excellentes propriétés et respectant les nouvelles normes européennes en matière d'émissions de solvants. Les nanocomposites combinent ces deux concepts : les composites, pour leur synergie charges/matrice et les matériaux nanométriques, pour l'importance de la surface spécifique leur conférant notamment de bonnes propriétés optiques, mécaniques et barrières. Ces **systèmes hybrides nanocomposites** synthétisés par voie émulsion ou miniémulsion pourront en effet être constituées soit de deux phases organiques bien distinctes (matrice acrylique et charge Alkyde ou Polyuréthane) soit d'une phase organique et d'une phase inorganique (matrice acrylique et charge de type argile). Plusieurs applications ont été envisagées, comme revêtements (type peinture, vernis), comme adhésifs sensibles à la pression (PSA) et comme produits cosmétiques. Au vu de notre problématique, nous nous intéresserons aux latex hybrides-inorganiques ayant des applications de type « coatings », (dont la Tg de la matrice polymère est proche de la température ambiante). La microstructure « ajustable » de ces polymères hybrides présente une opportunité intéressante pour tenter de comprendre les relations entre propriétés mécaniques et microstructure.

Pour ces deux axes, nous étudierons les dépendances mécaniques et physico-chimiques des phénomènes de frottement sur des films minces de quelques dizaines de micromètre. Lors d'un essai de rayure/frottement le comportement mécanique du film polymère dépend de ses propriétés volumiques telles le module d'Young, le coefficient de Poisson, la Tg et de ses propriétés de surface telles que l'énergie de surface ou l'adhésion avec l'indenteur. Pour la compréhension des phénomènes volumiques, on s'appuiera sur les propriétés macroscopiques des films plus épais (~1mm) à travers les tests mécaniques usuels tels que des essais de rhéologie et de traction avec vision in-situ qui nous permettront de caractériser les propriétés viscoélastiques aux petites et grandes déformations. Pour les phénomènes de surface, des techniques comme l'AFM ou la mesure d'angles de contact nous aideront à comprendre certains mécanismes, notamment la migration de tensioactif à l'interface film/air. La difficulté résidera dans la prise en compte de la viscoélasticité et des phénomènes interfaciaux se produisant dans une fine couche cisailée d'épaisseur inconnue. Nous tenterons d'identifier les dissipations au voisinage de la transition vitreuse des milieux confinés (films minces et/ou aux interfaces entre solides) à l'appui de courbes maîtresse de frottement local, pression de contact ou scission interfaciale construites sur le principe

d'équivalence temps-température. Une comparaison avec les dissipations volumiques caractérisées par le facteur de perte sera effectuée sur une gamme étendue de vitesse et nous tenterons de comprendre le rôle de nano-hétérogénéité (nanoparticule inorganique ou molécules tensioactives par exemple) lors de la formation de films issus de latex.

Ce mémoire sera donc scindé en **3 parties**.

La première concerne une revue bibliographique générale sur différents sujets abordés au cours de ce projet. Elle traite volontairement de sujets variés couvrant les polymères en émulsion, les nanocomposites, le frottement ou les propriétés mécaniques des polymères. Il nous a semblé nécessaire de faire ces quelques rappels pour la compréhension de ce mémoire à la fois pour des mécaniciens et des physico-chimistes. En raison de la pluridisciplinarité de ce mémoire tant par les domaines d'étude que par les systèmes, il est à noter qu'une bibliographie plus précise et spécifique à chaque chapitre sera exposée en introduction.

La deuxième partie concerne les outils mis en œuvre, les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi qu'un descriptif des systèmes étudiés.

Enfin la 3<sup>ème</sup> et dernière partie sera consacrée aux résultats expérimentaux et à la discussion de ces derniers. Cette partie est scindée en *5 chapitres*. Les chapitres 1 et 2 concerneront les systèmes dits modèles et l'influence de certains paramètres sur les propriétés mécaniques. Nous avons décidé de les rédiger sous forme d'articles en anglais, ce qui entraîne inévitablement quelques répétitions pour le lecteur. Dans *le chapitre 1*, nous tenterons d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors d'un essai de frottement/raiture sur des films de latex et l'influence du pH ou de la composition en monomères sur les propriétés de surface et de volume. Nous montrerons que les essais de frottement sur des films de latex acryliques, ont permis la construction de courbe maîtresse de frottement et nous discuterons des différentes contributions de pression de contact et cisaillement interfacial. Nous comparerons les résultats de frottement aux dissipations volumiques représentés par le pic de facteur de perte. *Le chapitre 2* traite de la distribution de molécules tensioactives de SDS lors de la formation de film et tente de corréliser cette distribution aux différentes propriétés tribologiques et mécaniques observées. *Le chapitre 3* est relié à la problématique du chapitre 2 à savoir le phénomène de lubrification en surface par les molécules tensioactives ou phospholipidiques. Des couches modèles lubrifiantes déposées par différentes techniques sur des substrats rigides nous permettront de préciser leurs rôles lors du processus de frottement. *Le quatrième chapitre* sera consacré aux films de latex nanocomposites comportant des charges de type argile. Malgré des difficultés rencontrées liées à la chimie de ces latex (stabilité), nous discuterons des différences de comportement mécanique et de l'influence de microstructures des films directement reliées aux voies de synthèse. Enfin, *le cinquième et dernier chapitre* traitera de latex acryliques hybrides synthétisés par émulsion de Pickering. Nous verrons que des nanoparticules d'oxyde de cérium sont capables d'assurer d'une part la stabilisation des latex et d'autre part d'améliorer grandement les propriétés de résistance à la rayure.

Une conclusion à ce travail résumera les apports scientifiques en indiquant les pistes et perspectives qui permettraient de compléter les résultats.

# A. Background théorique

---

## A.0. Introduction

---

La première partie de ce mémoire concerne une revue bibliographique générale sur différents sujets abordés au cours de ce projet. Elle traite volontairement de sujets variés couvrant les polymères en émulsion, les propriétés mécaniques des polymères, le frottement ou les nanocomposites. Ces quelques rappels pluridisciplinaires seront nécessaires à la compréhension de ce mémoire à la fois pour des mécaniciens et des physico-chimistes.

Il est à noter qu'une bibliographie plus précise et spécifique à chaque chapitre sera exposée en introduction de ces derniers.

## A.1. Les latex

---

### A.1.1. Qu'est-ce qu'un latex ?

Les latex sont des dispersions colloïdales de polymères dont la taille est comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ . On distingue le latex naturel issu de l'hévéa et les latex synthétiques. Le latex naturel est fait de chaînes longues de polymères flexibles et indépendantes. En 1839, Goodyear, avec la vulcanisation au soufre, découvrait un procédé pour connecter les chaînes entre elles qui a permis de passer d'un liquide à un solide très déformable. Ce fut le véritable démarrage de l'industrie du caoutchouc qui prendra son essor avec le développement rapide de l'automobile et des pneumatiques. Les latex synthétiques ont été développés en complément du latex naturel. En période de guerre, l'industrie allemande, privée du latex naturel, a inventé un procédé synthétique : la polymérisation en émulsion. Ce procédé, qui sera brièvement décrit par la suite, transforme de petites molécules (monomères) en longues chaînes de polymères. Les latex synthétiques ont montré des qualités intéressantes :

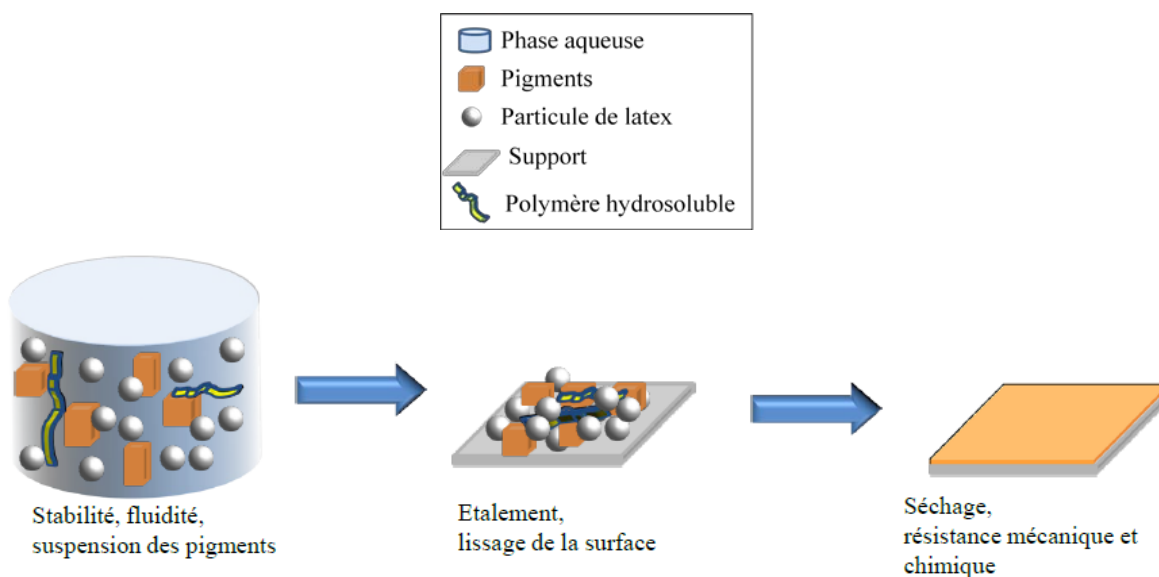
- Le mélange particule/eau est peu visqueux, donc aisément manipulable.
- Par étalement et séchage, on forme des films de polymères où les particules sont bien soudées entre elles.
- En mélangeant les monomères, on peut ajuster les propriétés mécaniques du produit final (par exemple avec un monomère de température de transition vitreuse élevée et un monomère de température de transition basse).
- Enfin le liquide de dispersion (support du latex) est de l'eau et donc moins toxique à éliminer en cours d'utilisation.

Les principaux avantages des latex sont la polyvalence et la flexibilité des procédés de polymérisation, et le fait que l'utilisation de COV (Composés Organiques Volatiles) soit limitée dans les latex. Une grande variété de produits peut être synthétisée et ce dans le respect des réglementations de plus en plus strictes concernant l'utilisation de solvants organiques. Les latex sont classés en différentes familles selon leur composition : latex acrylique, styrène-butadiène, polyuréthane, acétate de vinyle, composite...[1].

Dans le procédé émulsion, le milieu réactionnel comporte dans l'eau, le ou les monomère(s), le ou les tensioactifs (ou émulsifiants) et un système générateur de radicaux libres (amorceur), ces deux derniers étant solubles dans l'eau.

Les latex sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont particulièrement appréciés dans les secteurs des peintures, des adhésifs, du papier, du textile et du génie civil (voir le paragraphe « Marché et applications industrielles des latex » plus loin).

Un exemple typique d'application se retrouve dans la composition d'une peinture « sans solvant » : on y trouve de l'eau (milieu de dispersion), du carbonate de calcium (opacifiant), du dioxyde de titane (pigment), un polymère cellulosique (épaississant), du latex (particules de polymère mou, liant du film de peinture) et un polymère acrylique (dispersant des charges). Cette peinture reste fluide tant qu'elle n'est pas étalée et déshydratée (excellente métastabilité de la dispersion des particules minérales). Par contre on désire obtenir, après séchage, un film cohésif qui résiste à l'eau. On a donc besoin d'un système qui puisse être basculé, par séchage, de l'état dispersé, métastable, vers un état cohésif, plus stable. Ceci se fait essentiellement par le caractère filmogène des latex.



**Figure 1: Propriétés d'usage d'une peinture.**

#### **A.1.1.1. Synthèse de polymères colloïdaux aqueux**

On distingue deux grandes familles de procédés permettant de préparer des dispersions aqueuses de polymère :

- les procédés d'émulsification
- les procédés de polymérisation

Les procédés d'émulsification partent des polymères naturels ou de synthèse et ils les dispersent finement dans une phase aqueuse pour obtenir un état colloïdal suffisamment stable.

Les procédés de polymérisation partent de monomères en milieu dispersé et conduisent à une dispersion colloïdale de particules de polymère. Deux procédés seront détaillés dans cette étude, l'émulsion et la mini-émulsion. L'émulsion sera utilisée pour nos synthèses et est de très loin le procédé industriel le plus courant pour accéder à des latex synthétiques. Nous verrons que la mini-émulsion ouvre des perspectives intéressantes notamment pour accéder à l'obtention de latex hybrides (polymère/charge inorganique).

D'autres types de polymérisations radicalaires en milieu hétérogène sont utilisés industriellement mais ne seront pas détaillés dans ce mémoire (polymérisation en microémulsion, en dispersion, en suspension ou en milieu supercritique).

#### **A.1.1.2. Emulsion**

Une émulsion est une dispersion métastable constituée de deux phases non miscibles et d'un agent amphiphile. Microscopiquement, une émulsion est constituée de gouttelettes d'un des deux liquides, nommé phase dispersée, en suspension dans l'autre qui représente la phase continue. Pour éviter tout phénomène de démixtion du à l'immiscibilité des deux phases, il est nécessaire de réduire l'énergie interfaciale du milieu par l'addition de molécules tensioactives. Cette polymérisation en milieu hétérogène conduit en fin de réaction à des polymères qui se présentent sous une forme dispersée au sein d'une phase continue. Dans la polymérisation en émulsion, l'amorceur est soluble dans la phase continue et la phase monomère est plus finement divisée, comparée au procédé de suspension. La polymérisation en émulsion conventionnelle (huile dans eau) ou inverse (eau dans huile) consiste à

émulsionner un monomère non miscible dans la phase continue, puis à obtenir, par introduction des radicaux et polymérisation, des particules de polymères de taille colloïdale, d'un ordre de grandeur plus petit que celles des gouttelettes initiales. Ces particules sont produites par un processus de nucléation-croissance lié au transport des molécules de monomères à partir de gouttelettes servant de réservoirs à travers la phase continue vers les micelles de tensioactifs.

#### A.1.1.2.a. Principales étapes

Il est bien admis que la polymérisation en émulsion procède suivant trois étapes séparées, plus ou moins bien délimitées.

- La première étape correspond à la nucléation des particules (le taux de conversion, qui quantifie la quantité de polymère obtenue, varie de 0 à 10%). Grâce à la production de radicaux libres par décomposition de l'amorceur par voie thermique ou photochimique ou suite à l'addition d'un activateur (système redox), les particules se forment. En effet les radicaux vont réagir avec les monomères dissouts dans la phase aqueuse pour former des oligoradicaux amphiphiles qui vont être captés par les micelles de tensioactifs présentes dans le milieu. Ces dernières sont le siège de la réaction de propagation. La nucléation cesse quand la presque totalité du tensioactif introduit couvre la surface des particules formées.
- La seconde étape est la période stationnaire. Pendant cette phase, le monomère diffuse depuis les gouttelettes vers les particules de polymère formées dans l'étape 1 et les particules croissent. La polymérisation se déroule exclusivement dans les particules gonflées de monomère avec une vitesse constante. Cette étape se finit lorsque les gouttelettes de monomères disparaissent et correspond à une plage de conversion allant de 10 à 40%. Le monomère est alors principalement localisé dans les particules, une faible fraction pouvant subsister en phase aqueuse en fonction de sa polarité et de sa solubilité.
- La dernière étape concerne la fin de polymérisation. La réaction de polymérisation au sein des particules se poursuit jusqu'à épuisement du monomère. Cette étape se caractérise par une baisse de la vitesse de polymérisation due au nombre constant de particules et à la diminution en concentration de monomère. Cette étape s'étale de 40 à 100% de conversion, la limite inférieure dépendant de la solubilité du monomère dans son polymère.

#### A.1.1.2.b. Mécanisme de nucléation

L'étape de nucléation des particules joue un rôle très important dans le déroulement de la polymérisation, c'est elle qui va déterminer les propriétés physico-chimiques du latex final. Cette période est complexe car elle met en jeu divers mécanismes qui dépendent à la fois des propriétés du monomère et des conditions expérimentales (nature et concentration de l'amorceur et du tensioactif).

Au début de la réaction, le monomère se répartit entre différents sites et sous différentes formes comme suit :

- soit dans la phase aqueuse, dissout en faible proportion (solubilité)
- soit solubilisé dans les micelles de tensioactifs
- ou soit dans les gouttelettes émulsifiées dans le milieu (grande majorité).

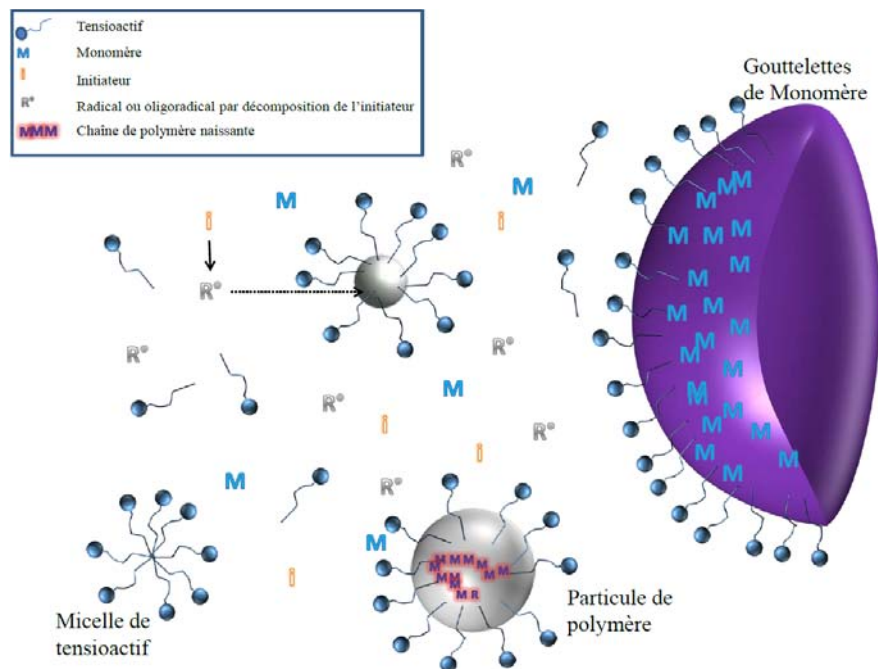
Ceci explique la possibilité de divers mécanismes pour expliquer la formation des particules.



✓ Nucléation hétérogène ou micellaire :

En 1947, Harkins [2] a proposé un mécanisme en considérant que les micelles gonflées de monomères constituent le lieu principal de la formation de particules. Ceci nécessite une concentration en tensioactif supérieure à sa concentration micellaire critique (concentration au dessus de laquelle des micelles de molécules tensioactives se forment). Après avoir vu la répartition du monomère en début de polymérisation, examinons les localisations du tensioactif :

- à l'état de molécule libre dissoute dans la phase aqueuse.
- associé sous forme de micelles dans la phase aqueuse.
- à la surface des gouttelettes de monomères qu'il stabilise.



**Figure 2 : Schéma général d'illustration de la polymérisation en émulsion par voie radicalaire en présence de micelles de tensioactifs.**

Il se trouve que les micelles de tensioactif présentent une surface de contact avec l'eau très supérieure à celle développée par les gouttelettes. Les radicaux générés dans la phase aqueuse vont donc être préférentiellement capturés par les micelles.

L'amorçage de la polymérisation se produit donc au niveau des micelles qui s'enrichissent en polymère au détriment des gouttelettes réservoirs dont les monomères diffusent via la phase aqueuse. La stabilisation des particules en croissance est assurée par des molécules de tensioactif en provenance des micelles n'ayant pas encore capturé de radicaux qui viennent abandonner leur monomère et participer à l'émulsion des micelles ayant capté un radical. Ce mécanisme s'applique aux monomères ayant une très faible solubilité dans l'eau tels que le styrène, butadiène ou acrylate à longues chaînes. Smith et Ewart [3] ont établi de manière plus quantitative une théorie plus générale de polymérisation en émulsion en se basant sur une hypothèse de base qui admet un état stationnaire pour les particules. Sans rentrer dans les détails, leur théorie a pris en compte la surface et le nombre de particules, le nombre de radicaux, le nombre de particules par unité de volume, la vitesse de capture des radicaux, les constantes de vitesses de désorption des radicaux et de terminaison. Ils ont alors considéré trois cas limites selon la valeur du nombre de radicaux.

Cependant cette théorie a montré ses limites dans le sens où certains paramètres ne pouvaient être pris en compte comme par exemple la possibilité de polymériser sans tensioactif, l'influence de la force ionique sur les propriétés tensioactives ou encore la polarité des monomères polaires. D'autres mécanismes ont donc été imaginés pour compléter cette théorie et prendre en compte les observations expérimentales.

✓ Nucléation homogène :

La nucléation homogène a été proposée pour expliquer la polymérisation de monomère dont la solubilité dans l'eau est assez grande ( $\sim 150 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). La première étape du mécanisme consiste en la réaction de radicaux libres, formés par décomposition de l'amorceur généralement chargé avec les molécules de monomères solubilisées dans la phase aqueuse. Ces oligoradicaux croissent dans la phase aqueuse jusqu'à ce que leur degré de polymérisation atteigne une valeur critique pour laquelle ils deviennent insolubles et précipitent. Cela conduit à la formation de très petites particules appelées nuclei ou particules primaires, qui grossissent ensuite par gonflement avec le monomère et polymérisation ou par floculation avec d'autres nuclei pour former les particules matures. Cette théorie de cette nucléation a été proposée par Fitch et Tsai [4] ainsi que par Ugelstadt et Hansen [5-8], conduisant à la théorie HUFT.

✓ Nucléation coagulative :

Contrairement aux deux premiers développements théoriques qui considèrent que la formation des particules ne dépend que du devenir des oligoradicaux, capturé par une micelle dans le cas de la nucléation hétérogène ou précipité dans le cas de la nucléation homogène, Gilbert et Napper [9] ont proposé un mécanisme en deux étapes. Elle se base sur la coagulation des particules primaires instables. Les oligoradicaux précipités sont gonflés de monomères et adsorbent de l'émulsifiant (en quantité trop faible pour stabiliser toutes les particules) formant ainsi les particules primaires instables qui vont flocculer entre elles mais aussi avec des particules stables déjà existantes. La stabilisation de celles-ci est obtenue lorsque leur densité de charge superficielle est suffisante. Ainsi le nombre de particules dépend de l'efficacité de l'émulsifiant utilisé pour stabiliser le système.

✓ Nucléation dans les gouttelettes de monomères :

Si on diminue leur taille de façon importante, les gouttelettes peuvent devenir des sites compétitifs pour la formation de particules comme lors de miniémulsions et de microémulsions pour lesquelles les tailles sont effectivement très petites. Il a été pour la première fois mis en évidence par Ugelstad [10].

#### A.1.1.2.c. Croissance des particules

Une fois nucléées, les particules entrent dans une phase de croissance vers un état final où il ne restera plus de monomères. Cette phase dépend de phénomènes thermodynamiques comme le gonflement des particules par le monomère en provenance des gouttelettes réservoirs et d'évènements cinétiques liés au devenir des radicaux formés en phase aqueuse. Cependant, la polymérisation en émulsion présente certains inconvénients. Elle n'est adaptée que pour un petit nombre de monomères, principalement ceux pouvant être synthétisés par voie radicalaire et présentant une faible solubilité dans l'eau. Cette limitation est due au mécanisme même de la polymérisation, qui implique que le monomère diffuse dans la phase aqueuse des gouttelettes réservoirs vers les particules en croissance. De plus, la production de latex hybrides contenant au moins deux types de polymères différents est plus compliquée de par la perte d'homogénéité et la restriction de la composition du latex obtenu.

Enfin, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) reste difficile à réaliser dans les milieux émulsions conventionnelles du fait de la diversité de lieux de l'étape initiale (micelles, phase aqueuse, particule formée et gouttelettes de monomères). Bien que cet inconvénient ait été maîtrisé, notamment par les travaux de l'équipe de B. Charleux [11, 12], le développement de nouvelles techniques a émergé comme par exemple la polymérisation en mini-émulsion [13].

#### *A.1.1.3. Miniémulsion*

Lors de la polymérisation radicalaire en mini-émulsion, la nucléation des particules a majoritairement lieu dans les gouttelettes de monomères. La stabilité de gouttelettes est un facteur crucial pour favoriser ce type de nucléation. Plus la stabilité des gouttelettes est grande devant le mûrissement d'Oswald et la coalescence, plus la nucléation des gouttelettes est efficace. Le mécanisme, décrit ci-après, est celui d'un amorçage hydrosoluble.

Le premier intervalle du mécanisme correspond à la nucléation des particules et au processus pour atteindre une concentration constante en radicaux dans l'ensemble des gouttelettes formées après émulsification. La vitesse de polymérisation est proportionnelle au nombre moyen de radicaux actifs par particules et augmente jusqu'à ce que ce nombre moyen de radicaux par particule soit proche de 0.5. N'étant pas instantané, le processus de nucléation provoque une différence d'évolution de conversion ce qui implique que chaque gouttelette peut être considérée comme un réacteur indépendant des autres. Après avoir atteint un nombre moyen de radicaux par particule proche de 0.5, la vitesse de polymérisation suit une exponentielle décroissante. Sachant que la nucléation a lieu dans les particules, seul le monomère d'une gouttelette est disponible pour la polymérisation prenant place dans cette même gouttelette. Le nombre moyen de radicaux par particule est maintenu constant à environ 0.5, ce qui provoque la validité du mécanisme « marche/arrêt » de la polymérisation lors de l'entrée d'un nouveau radical dans une particule. Enfin, une accélération de la polymérisation est observée due à une augmentation de la viscosité à l'intérieur des particules entraînant la forte diminution de la vitesse de terminaison.

Pour que l'amorceur aille préférentiellement dans les gouttelettes, leur surface de contact avec l'eau doit être supérieure à celle développée par les micelles. Pour obtenir cette importante réduction de taille, nécessaire à la miniémulsion, le prémélange des différents composants doit être soumis à une forte énergie. Homogénéiseur haute pression Manton-Gaulin [14], ultrasonification [15], rotor-stator [16], mélangeur statique [17] sont différents outils pour obtenir une bonne diminution de taille. Cependant, les gouttelettes ayant spontanément tendance à disparaître au profit des grosses par mûrissement d'Ostwald, il est nécessaire d'ajouter un composé hydrophobe (ou costabilisant) à l'intérieur des gouttelettes afin de ralentir ce processus de mûrissement.

D'autres types de réactions peuvent avoir lieu directement dans les particules comme des polymérisations par addition ou par condensation, ou l'encapsulation de particules inorganiques comme l'argile, la silice ou le TiO<sub>2</sub>. Ces possibilités ont été revues dans les années 2000 par Landfester [18] et Asua [13].

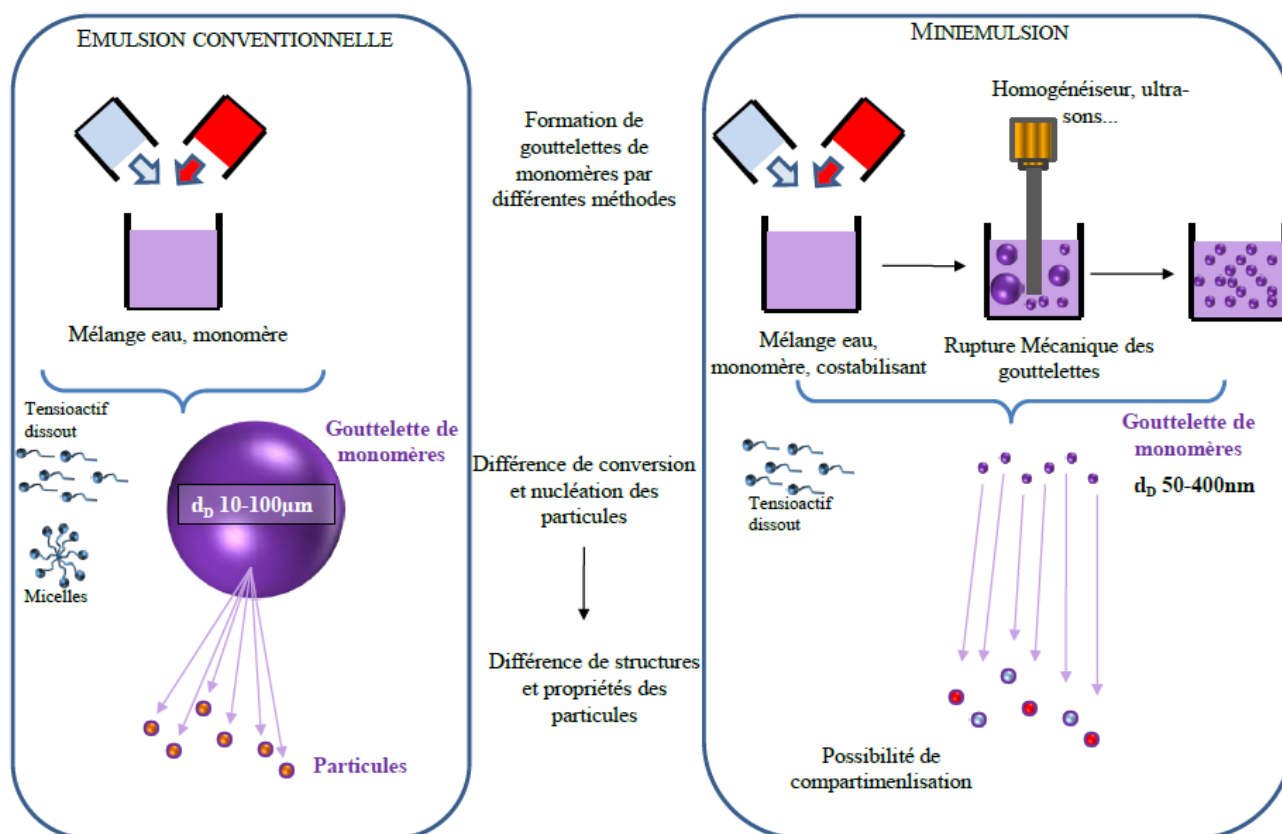


Figure 3 : Schéma comparatif de polymérisation par émulsion et par mini-émulsion.

### A.1.2. Principaux procédés industriels de polymérisation en émulsion

Nous l'avons vu, la majorité des dispersions aqueuses sont utilisées comme liants dans le domaine des revêtements. Typiquement une recette de polymérisation classique comprend :

- Un ou plusieurs monomères (monomères à Tg haute : Styrène, Methacrylate de Méthyle,...) et/ou (monomères à Tg basse : Acrylate de Butyle, Butadiène,...)
- un ou plusieurs monomères fonctionnels qui apportent une stabilité supérieure et certaines propriétés finales (Acide Méthacrylique, Acide Acrylique, ...)
- un modifiant (agent de transfert de chaîne, agent réticulant...)
- un ou plusieurs tensioactifs
- un ou plusieurs amorceurs
- un système tampon

Deux grands procédés de polymérisations sont utilisés actuellement, le mode « semi-continu » et le mode « continu ». Ces deux modes de production devanent de loin, le procédé « batch » assez ancien qui consiste à ajouter l'ensemble des composants de la synthèse en une seule étape, mais dont l'inconvénient majeur est la difficulté à maîtriser la température en raison de l'exothermie de la réaction.

Le mode « semi-continu » est un procédé en plusieurs étapes et concerne la grande majorité des procédés industriels. Une partie des monomères et d'autres ingrédients sont additionnés de manière contrôlée au cours de la polymérisation dans le réacteur qui est chargé à la base avec l'autre partie des réactifs. Ce procédé permet d'obtenir une plus grande productivité des réacteurs et une très bonne maîtrise de la microstructure des polymères et de la température,

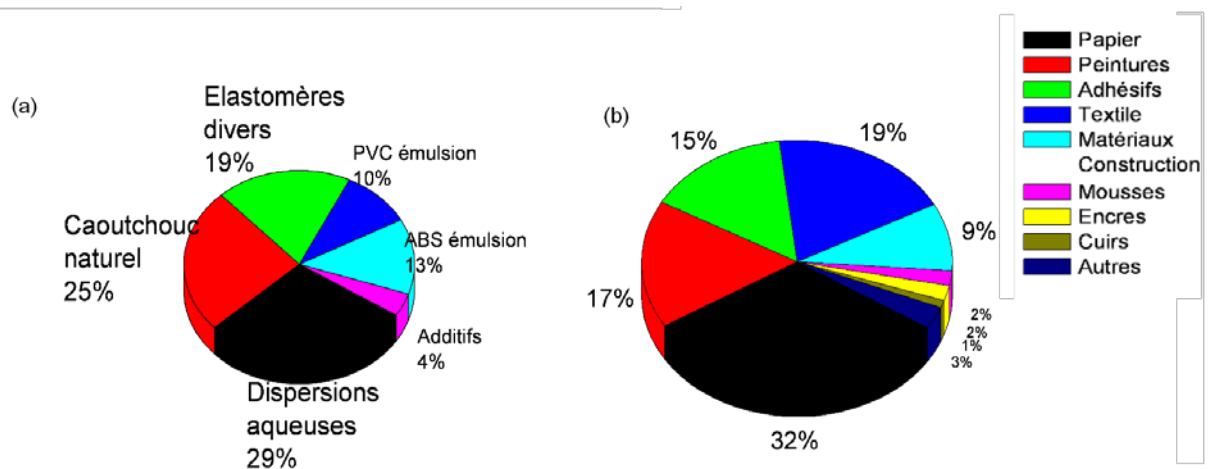
l'exothermie étant contrôlée par l'introduction progressive des monomères. Après la polymérisation, une étape de stripping (entraînement à la vapeur) est nécessaire pour éliminer les produits organiques secondaires ou monomères résiduels.

Le mode « continu » consiste en l'alimentation permanente de réactifs alors que les effluents contenant les produits de la réaction sont simultanément évacués de façon continue après un certain temps de séjour dans le réacteur. Ce type de réacteur, lorsqu'il est utilisé seul, ne permet pas d'obtenir des latex de taille uniforme. En revanche, il permet d'obtenir des latex de composition très constante. Ces réacteurs sont le plus souvent utilisés en série afin d'augmenter le taux de conversion et d'éviter d'accumuler trop de chaleur dans un même réacteur.

La plupart des procédés actuels de fabrication des dispersions acryliques sont des procédés semi-continus.

### A.1.3. Marché et applications industrielles des latex

En l'an 2000, l'industrie utilisait environ 26 millions de tonnes de polymères (sec) issus de dispersions aqueuses [1]. Ce chiffre correspond à 13% de la consommation globale de polymères. Le diagramme ci-dessous (Figure 4a) montre la répartition en volume des divers polymères issus de dispersions aqueuses. Trois gros domaines représentent les  $\frac{3}{4}$  du volume, les dispersions aqueuses (commercialisées sous forme liquide), les latex de caoutchouc naturel dont une partie est commercialisée sous forme d'émulsion, et les élastomères divers produits par polymérisation en émulsion et commercialisées à l'état sec, sous forme de poudre, granulés, chips feuilles ou balles.



**Figure 4 : (a) Répartition en volume des divers polymères issus de dispersions aqueuses estimée pour l'année 2000 (tonnages exprimés en polymère sec-production mondiale), (b) Estimation du marché des latex industriels en 2000 pour l'Europe de l'Ouest.**

Dans le domaine des dispersions aqueuses de polymères, il est possible de distinguer deux catégories à partir du devenir des particules

- soit il y a modification du système colloïdal initial par un processus de coalescence ou passage du polymère en solution
- soit l'intégrité des particules est conservée.

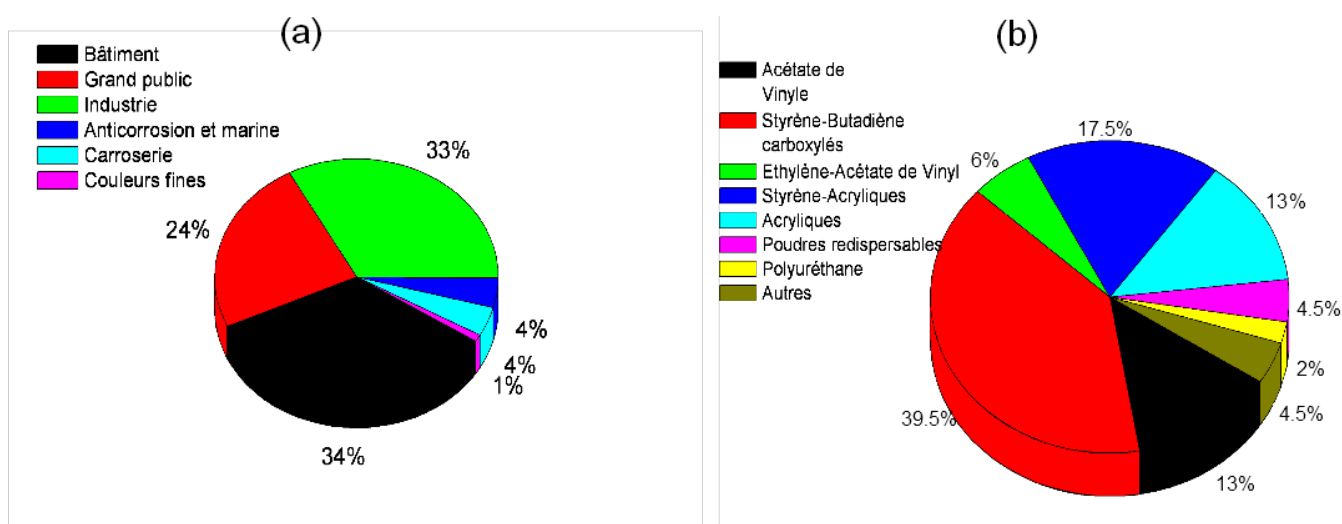
Pour les applications dans lesquelles on conserve l'intégrité des particules, on distingue les pigments plastiques (particules dures de PS ou PMMA) et les applications de haute technologie (biomédical, pharmaceutique).

Les applications par processus de coalescence sont celles qui nous concernent, il s'agit du domaine des liants industriels. C'est de loin le domaine où les plus gros volumes de latex sont consommés. Les marchés et applications concernés sont détaillés dans le diagramme (Figure 4b):

Le marché des peintures se divise en deux grands segments (Figure 5a):

- les peintures décoratives qui regroupent les peintures bâtiment mises en œuvre par des professionnels sur chantier dans la construction et la rénovation des bâtiments et les peintures grand public, mises en œuvre par des particuliers pour leurs propres besoins.
- Les peintures industrielles qui sont appliquées par des industriels, dans le domaine de l'automobile, l'électroménager, l'alimentaire.

A ces deux grosses parties s'ajoutent d'autres marchés tels que les peintures carrosserie ou anticorrosion (automobile, marine). Actuellement, la majorité des peintures industrielles reste encore en phase solvant tandis que plus de 50% de revêtements décoratifs sont en phase aqueuse. Cependant, le taux de pénétration des peintures aqueuses en France reste encore parmi les plus faibles d'Europe.



**Figure 5 : (a) Segmentation du marché des peintures produites en France en 2001 (% volume), (b) Principales familles de produits présentes sur le marché européen des latex et production annuelle de chacune d'entre-elles, exprimées en milliers de tonnes de polymère sec (période 2000-2002).**

Les latex utilisés en tant que liants sont divisés en différentes grandes familles de produit présents sur le marché européen. Le diagramme présenté sur la figure 5b en montre les volumes de production.

La famille des latex acryliques ne se limite pas qu'aux dispersions de polymères composées uniquement de combinaisons acryliques mais elle s'étend aux combinaisons avec le styrène ou l'acétate de vinyle pour répondre aux exigences du marché. La demande du marché est clairement divisée en deux grandes catégories de produits :

- les produits de commodité, qui sont des produits de grand volume et vendus avec des marges très faibles
- les produits de spécialité, représentant des volumes plus faibles mais suscitent un intérêt croissant pour les producteurs qui peuvent se différencier.

### A.1.4. Formation de film

#### A.1.4.1. Principales étapes

La formation de films polymères à partir de latex, bien qu'elle ne soit pas encore tout à fait comprise, est décrite classiquement par un mécanisme en trois étapes principales dont la représentation schématique est donnée dans la Figure 1.

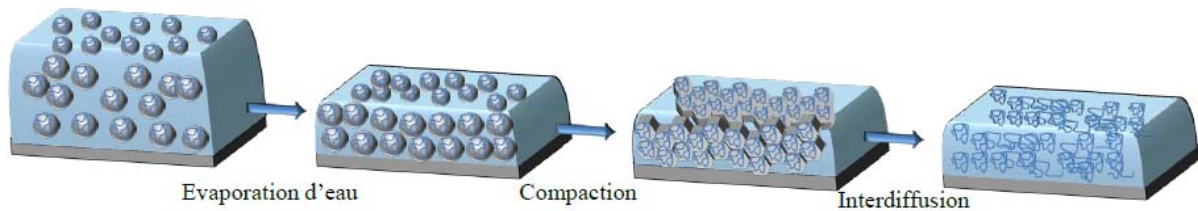


Figure 6 : Principales étapes de la formation de film de latex

Après dépôt du latex sur un substrat, la première étape consiste en l'évaporation de l'eau jusqu'à ce que les particules, dont le diamètre est généralement de quelques centaines de nanomètres, forment un empilement compact de sphères. A la fin de la deuxième étape, les particules sont entièrement déformées à condition que la température de séchage soit supérieure à la température minimale de formation de film (TMFF). La TMFF est proche de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Elle est cependant inférieure à cette dernière si l'on tient compte d'une plastification éventuelle du polymère par l'eau. La fraction volumique en polymère atteint alors une valeur proche de 100%. Le film est transparent mais il possède de médiocres propriétés de cohésion et de perméabilité en raison des nombreuses interfaces présentes dans le volume. Les particules, qui ont subi une compression isotrope, forment des polyèdres à 12 faces équivalentes (dodécaèdres rhombiques). Vues en coupe, elles présentent une structure en nid d'abeille observée en microscopie électronique à la fin des années 1970 [19].

La dernière étape est la coalescence des particules qui consiste en la diffusion des macromolécules d'une particule vers ses voisines à travers les interfaces. Idéalement, les interfaces ont disparu et le film est homogène à la fin de cette étape. En réalité, le film conserve presque systématiquement, dans une certaine mesure, l'empreinte des particules dont il est issu.

Dans certains cas, des étapes supplémentaires peuvent être observées. Ainsi, certains systèmes conduisent au cours du séchage à une transition désordre-ordre en présence d'eau lorsque des particules fortement chargées se repoussent à longue distance et forment un cristal colloïdal. La déformation de particules suffisamment molles et chargées peut aussi être observée avant contact. Enfin, dans le cas de particules structurées cœur/écorce, les membranes hydrophiles peuvent se rompre et aboutir à une inversion de phase.

La littérature scientifique est abondante, tant au niveau de l'étude des mécanismes de séchage qu'au niveau de la distribution du tensioactif dans les films issus de latex. Des articles de revue récents [20-23], dont le remarquable ouvrage de J. Keddie et A. Routh, en ont fait la synthèse.

#### A.1.4.2. *Notion de couche mince*

Une couche mince est le dépôt uniforme d'un matériau sur un substrat. Par définition, l'une de ses dimensions a été réduite de sorte qu'elle s'exprime en micromètre voire en nanomètre. La différence entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que dans l'état massif, on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés alors que dans une couche mince les effets liés aux surfaces prédominent. Il y a donc un seuil d'épaisseur critique pour cette différence de comportement. Les couches minces sont utilisées dans de nombreux domaines industriels, tels que l'optique (couche anti-reflet, anti-rayure, anti-salissure), l'électronique, la tribologie (couches anti-usure, couche de lubrifiant solide) ou la chimie (couches barrières). Pour choisir au mieux les matériaux de ces couches, il est important de déterminer les performances des produits revêtus. Celles-ci dépendent des caractéristiques des deux matériaux, le film et le substrat, ainsi que de l'adhésion film/substrat. Les caractéristiques du substrat sont généralement connues ou facilement mesurables mais celles du film ne sont pas forcément identiques à celles du même matériau à l'état massif. La couche mince est toujours solidaire de son substrat, il est donc important de tenir compte du fait que le support peut influencer les propriétés structurales de la couche déposée et notamment les propriétés mécaniques.

*Le passage suivant (A.2) sera d'ailleurs dédié à des généralités sur des propriétés mécaniques des polymères. En outre, une revue bibliographique sera effectuée en introduction de chaque chapitre compris dans la partie résultats de ce mémoire (Partie C). Ils traiteront de problématiques diverses telle que la distribution de tensioactifs dans les films de latex, l'influence de certains paramètres tels que le pH, la présence d'acide acrylique ou de charge minérale lors de la synthèse et leurs impacts sur les propriétés.*



## A.2. Propriétés mécaniques des polymères

Les propriétés mécaniques des polymères sont d'un grand intérêt puisqu'elles conditionnent non seulement leur mise en forme mais également leur comportement en service dans des applications industrielles extrêmement diversifiées. Le choix du polymère d'une pièce industrielle dépendra de propriétés mécaniques, résistance, dureté, ductilité ... Il est donc nécessaire de mesurer ces grandeurs physiques par des essais mécaniques. L'essai de traction est le procédé expérimental le plus largement utilisé dans l'étude du comportement mécanique, il permet la détermination des propriétés mécaniques de base.

### A.2.1. Elasticité et essai de traction

L'essai de traction détermine l'aptitude d'un matériau à se déformer, soumis à un effort variable [24]. Ce type d'essai est nécessaire pour prévoir le comportement du matériau dans des conditions réelles d'utilisation. Il consiste à appliquer un effort  $F$  sur une éprouvette normalisée du polymère et à mesurer l'allongement correspondant  $\Delta l$ , ou inversement d'imposer l'allongement et à mesurer l'effort. Afin d'interpréter les grandeurs physiques  $F$  et  $\Delta l$  qui dépendent de la structure des polymères, on introduit des variables relatives au matériau : la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\varepsilon$ .

La contrainte vraie associée à la force  $F$  s'exprime par :  $\sigma = \frac{F}{S}$  avec  $S$  la section de l'éprouvette.  $\sigma$  est à distinguer de la contrainte nominale  $\sigma_0$  relative à la section initiale  $S_0$ .

La déformation  $\varepsilon$  dite déformation vraie, est égale au cumul des déformations élémentaires :

$$\delta\varepsilon = \frac{\delta l}{l} \text{ soit : } \varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right)$$

Cette valeur  $\varepsilon$  est distinguée de la déformation nominale  $\varepsilon_n$  liée à la structure. La déformation nominale (ou allongement relatif) est le rapport entre l'allongement  $\Delta l$  et la longueur initiale  $l_0$ ,  $\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0}$ .

$l_0$  désigne la longueur initiale de l'éprouvette ou une longueur repérée initialement sur le corps de cette éprouvette.

La déformation élastique est supposée homogène dans la longueur utile, c'est-à-dire que la déformation se répartit uniformément dans la zone délimitée par  $l_0$ . A partir de ces deux grandeurs mécaniques  $\sigma$  et  $\varepsilon$ , le comportement du matériau peut être décrit. On obtient la courbe de traction caractéristique du matériau en portant sur le diagramme la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie.

Pour des charges relativement faibles, le phénomène de déformation est réversible. Il ne met en jeu que des mouvements réversibles d'atomes. La relation entre la déformation et la contrainte est linéaire. La loi de Hooke décrit cette situation expérimentale. La déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée pour des petites déformations :

$$\sigma = E\varepsilon \quad E \text{ étant le module d'élasticité d'Young.}$$

Le coefficient de Poisson s'identifie à partir d'un essai de traction et s'écrit en fonction du rapport de la déformation radiale sur la déformation longitudinale  $\nu = -\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon}$ .

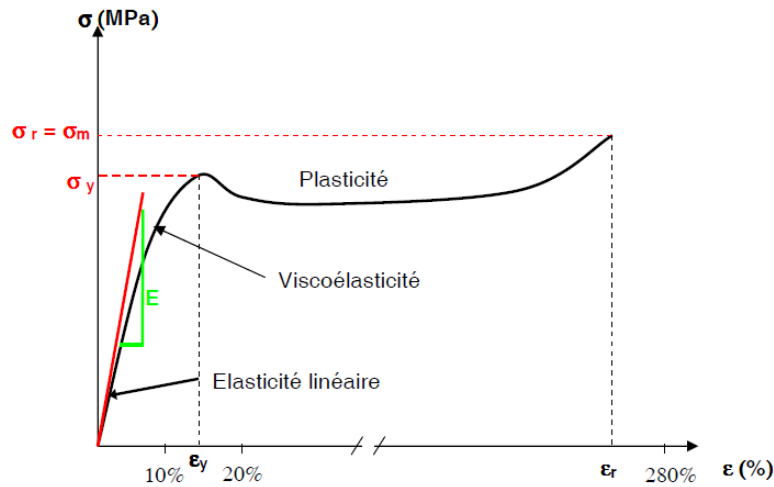


Figure 7 : Courbe de traction classique d'un matériau thermoplastique aux alentours de sa  $T_g$ .

Aux plus grandes déformations, l'élasticité devient non linéaire et on peut passer la limite d'élasticité (yield strength). Si la contrainte vraie dépasse une certaine valeur appelée contrainte limite d'élasticité, le comportement cesse d'être réversible, et la théorie de l'élasticité ne peut plus être appliquée, on rentre alors dans le domaine plastique.

### A.2.2. Viscoélasticité des polymères

Un solide est caractérisé par une forme définie. Sous l'effet d'une contrainte extérieure, il présente un nouvel état d'équilibre qui le conduit à une autre forme. La loi de Hooke décrite précédemment caractérise le comportement du solide élastique. Dans le cas des liquides, cette analyse n'est plus possible puisqu'ils n'ont pas de forme définie. De fait, on caractérise le comportement visqueux des liquides par la vitesse avec laquelle ils se déforment dans des conditions définies. On établit donc une relation entre contrainte et vitesse de déformation. Lorsque que cette relation est linéaire, on parle de liquide visqueux linéaire ou Newtonien. Ce type de comportement est défini par la loi de Newton [24]:

$$\sigma = \eta \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \text{ avec } \eta \text{ la viscosité du matériau.}$$

Par définition, on dit qu'un matériau a un comportement viscoélastique linéaire lorsque les comportements du solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément. La viscoélasticité est la caractéristique mécanique principale des polymères. Si nous supposons que la viscoélasticité est linéaire, nous considérons que l'effet d'orientation des chaînes est négligeable lors d'une déformation, ce qui n'est légitime que pour des faibles déformations. La relation entre contrainte et déformation reste donc la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. Les polymères étant fortement sensibles à la température et au temps d'application de la contrainte, ils montrent en général une gamme de comportement qui va du solide élastique au liquide visqueux. Pour mettre en évidence ce phénomène de viscoélasticité il existe deux types d'essai simple : la relaxation et le fluage.

L'essai de relaxation consiste à soumettre très rapidement un échantillon à une déformation que l'on maintient constante dans des conditions isothermes. On enregistre alors la contrainte en fonction du temps.

L'essai de fluage consiste à soumettre un échantillon à une contrainte constante dans des conditions isothermes ; la mise sous contrainte devant être la plus rapide possible. On enregistre alors la déformation en fonction du temps.

### A.2.3. Aspect mécanique du passage de la transition vitreuse

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque une frontière entre deux états fondamentaux.

- L'état caoutchoutique : mou, liquide visqueux.
- L'état vitreux : dur et cassant.

Cette frontière est appelée température de transition vitreuse (la notation internationale étant  $T_g$ ). Ce phénomène a été observé pour la première fois sur des élastomères puis sur l'ensemble des polymères thermoplastiques. La transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un matériau semi-cristallin seule la partie amorphe est concernée par cette température de transition. Lorsque le polymère est totalement cristallin, il n'y a pas de  $T_g$ . La transition vitreuse marque une brusque variation de beaucoup de propriétés physiques du matériau : mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques. L'état vitreux est un état figé métastable, hors de la notion d'équilibre thermodynamique. La transition vitreuse n'est donc pas définie de façon univoque (influence de la cinétique de mesure). Sur le plan fondamental, la compréhension des mécanismes qui accompagnent la transition vitreuse conduisent à une meilleure modélisation structurale des polymères. Sur le plan industriel, la  $T_g$  fixe la température à partir de laquelle il y a ramollissement du matériau et donc possibilité de mise en œuvre. Plus cette valeur est haute, plus l'énergie nécessaire sera grande. De même, il est important de s'assurer qu'une fluctuation thermique accidentelle ne provoque pas une subite variation des propriétés du matériau.

D'un point de vue mécanique, la zone de transition correspondant à la transition vitreuse se caractérise par un saut de module d'Young en fonction de la température (ou du temps).

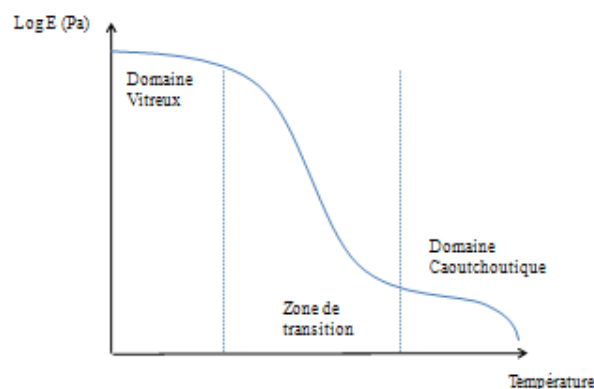


Figure 8 : Schéma de l'évolution du module élastique en fonction de la température.

Le domaine vitreux est caractérisé par un plateau qui correspond à une valeur du module élevée (de l'ordre du GPa) et assez peu sensible à la nature chimique du matériau ainsi qu'à la topographie du réseau polymère. Dans cette zone, les taux de déformation à la rupture sont relativement faibles parce que les mouvements moléculaires sont de faible amplitude.

Le plateau qui correspond au domaine caoutchoutique est caractérisé par un module de l'ordre plus faible (de l'ordre du MPa). Les taux de déformation à la rupture sont considérablement plus grands. Cette haute extensibilité est liée à des mouvements moléculaires de grande amplitude permettant l'extension des chaînes macromoléculaires. Dans le domaine caoutchoutique, la forme de la courbe dépend fortement de la structure du réseau polymère et de la masse molaire du polymère.

La transition vitreuse correspond à une dissipation importante d'énergie pouvant être mise en évidence lors de mesure dynamiques. Dans le cas de certains polymères, certains mouvements moléculaires sont de faible amplitude, et les temps de relaxation et de retardement liés à ces mouvements sont très courts. Ces mouvements ne peuvent par exemple pas être étudiés par les essais classiques de fluage et de relaxation en raison de l'inertie lors de la mise en œuvre. Les mesures dynamiques permettent de s'affranchir de ce problème.

Si l'on impose à un matériau une déformation unidirectionnelle de forme sinusoïdale, cette déformation sera définie par rapport au temps  $t$  par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

où  $\omega$  représente la fréquence de sollicitation et  $\varepsilon_0$  l'amplitude. Si le matériau est viscoélastique, la contrainte  $\sigma$  correspondant à cette déformation sera :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

où  $\delta$  représente le déphasage angulaire. Un matériau parfaitement élastique aura un déphasage nul, c'est pour cette raison que  $\delta$  est appelé facteur de perte.

Cette contrainte se décompose de la manière suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta$$

La contrainte  $\sigma$  est constituée de deux composantes : une d'amplitude  $\sigma_0 \cos \delta$  en phase avec la déformation, l'autre d'amplitude  $\sigma_0 \sin \delta$  présentant un déphasage de  $90^\circ$  avec la déformation. Il est alors possible de définir deux modules dynamiques  $E'$  en phase avec la déformation et  $E''$  en quadrature de phase :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \text{ et } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

Et la relation devient :

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

Le facteur de perte  $\delta$  peut alors s'écrire  $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$

En passant en notation complexe, nous obtenons :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \text{ et } \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

On peut alors définir le module complexe  $E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon}$  d'où il vient :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

$E'$  est donc la composante réelle du module complexe correspondant au module en phase avec la déformation. Il est appelé module de conservation car il caractérise la partie d'énergie stockée dans l'échantillon sous forme élastique.

$E''$  est la partie imaginaire du module complexe et est appelé module de perte car il caractérise l'énergie dissipée dans le matériau par frottements internes ; ceux-ci résultant de la viscosité du milieu.

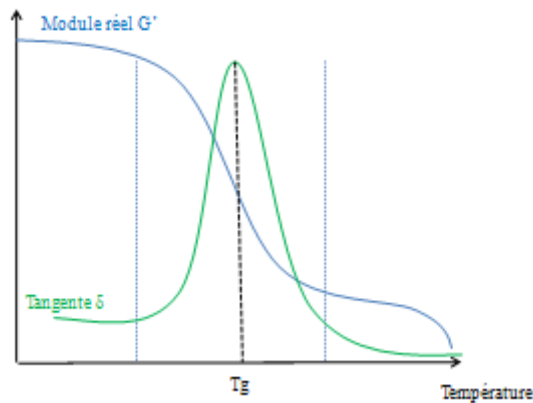


Figure 9 : Comportement typique d'un polymère lors d'un essai isochrone de spectrométrie mécanique.

#### A.2.4. Principe d'équivalence temps-température

H. Leaderman [25] fut le premier à suggérer l'équivalence entre le temps de sollicitation et la température dans un matériau viscoélastique. Il a constaté que le comportement d'un matériau viscoélastique à température élevée pour des temps de sollicitation courts est équivalent à celui du même matériau à basse température, mais pour des temps plus longs. La méthode la plus simple pour mettre en évidence le principe d'équivalence entre le temps et la température consiste à réaliser des essais de mesures de modules dans des conditions isothermes mais en variant la fréquence ou le temps de sollicitation sur quelques décades. En répétant ceci pour plusieurs températures et en choisissant une température de référence  $T_r$ , on peut construire une courbe entière par translations et superpositions successives de tous les segments de courbe obtenus à différentes températures par glissement selon l'axe des fréquences (ou des temps). La courbe ainsi construite est appelée courbe maîtresse. Pour chaque translation, on peut mesurer l'écart de temps pour une température donnée  $T$  par rapport à la température de référence  $T_r$ . Cette valeur est appelée facteur de translation  $a_T$ .

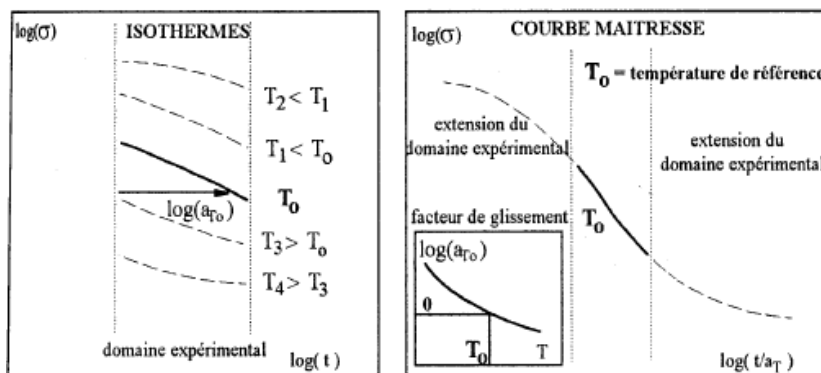


Figure 10 : Construction d'une courbe maîtresse avec  $T_0$  comme température de référence.

On peut alors exprimer, par le biais du module, le principe de l'équivalence temps-température sous la forme suivante :

$$E(T_r, t) = E(T, t.a_T)$$

Où  $t$  et  $T$  représentent respectivement un temps et une température donnés. En d'autres termes, cette relation indique que le module  $E(T_r, t)$  que l'on devrait mesurer à la température  $T_r$ , au temps  $t$ , est égal au module  $E(T, t.a_T)$  que l'on mesure à la température  $T$ , mais au temps  $t.a_T$ .

L'obtention d'une courbe maîtresse ne peut se faire qu'après avoir choisi une température de référence  $T_r$ .

En 1955, Williams, Landel et Ferry [26] ont montré que si la température de référence est judicieusement choisie, il est possible d'obtenir une courbe universelle donnant la variation de  $a_T$  en fonction de  $T-T_r$ . D'une manière générale, pour chaque polymère étudié la forme de la courbe est donnée par la relation :

$$\log a_T = \frac{C_1^r (T - T_r)}{C_2^r + T - T_r}$$

Où  $C_1^r$  et  $C_2^r$  sont deux constantes qui dépendent de la température de référence  $T_r$  et de la nature du polymère.

Williams, Landel et Ferry ont proposé de choisir la température de transition vitreuse  $T_g$  comme température de référence :

$$\log a_T = \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + T - T_g}$$

Ils ont alors constaté que dans ce cas les deux constantes  $C_1^g$  et  $C_2^g$  varient peu avec la nature du polymère ; en moyenne ces deux constantes sont respectivement égales à 17,4 et à 51,6. La relation ci-dessus est connue sous le nom d'équation W.L.F.

*Après avoir revu quelques généralités sur les propriétés mécaniques des polymères, le passage A.3 sera dédié à la mécanique des contacts et à la tribologie. Nous verrons que le principe d'équivalence temps-température est également applicable aux propriétés mécaniques de frottement sur polymères. Dans la 2<sup>ème</sup> partie de ce mémoire (partie B), nous détaillerons la construction de courbes maîtresses et nous verrons qu'une loi d'Eyring peut être établie.*

## A.3. Acquis sur le frottement

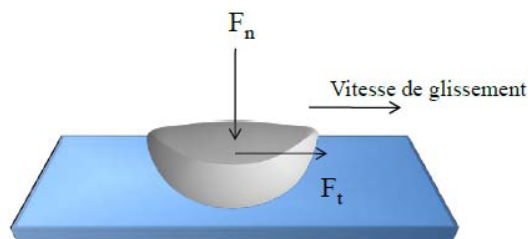
### A.3.1. Définition

La tribologie regroupe la science et la technologie des surfaces solides en contact et en mouvement [27]. Elle englobe les notions de frottement, usure, lubrification et adhérence. C'est un domaine pluridisciplinaire dans lequel interviennent les bases de la mécanique fondamentale et tous les aspects de la science des matériaux. La caractérisation des surfaces et des couches proches de l'extrême surface très grande a une importance en tribologie. La compréhension des lois physico-chimiques des surfaces permet, dans certains cas, d'appréhender l'origine de leurs comportements. Le frottement, d'une manière générale, peut être considéré comme une dissipation d'énergie induite par la force tangentielle  $F_t$  nécessaire pour assurer le glissement entre deux corps (Figure 11).

La relation entre frottement et adhésion est au centre des questions que soulève la tribologie depuis très longtemps. Les théories les plus anciennes sont celles de Léonard de Vinci ( $\approx 1500$ ) qui s'intéressa à la friction en se demandant quelle était la force minimale nécessaire pour faire glisser un objet frottant sur une surface. C'est au XVII<sup>e</sup> siècle, après avoir redécouvert ces lois de glissement, que le physicien français Amontons constitua les lois classiques du frottement qui furent complétées par Coulomb :

- l'intensité de la force de frottement ne dépend pas de l'aire de contact
- la force de frottement qui s'oppose au glissement est proportionnelle à la charge normale
- la force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement, une fois le mouvement commencé.

Ces lois, vérifiées uniquement dans des cas particuliers, se formulent par la relation :  $\mu = \frac{F_t}{F_n}$



*Figure 11 : Contact bille/plan.*

Le frottement solide est établi comme la résistance au mouvement relatif qui existe entre deux solides en contact [28]. Le contact permet aux solides de transmettre des forces réciproquement à travers leur surface de contact (interface). Le frottement dépend de la force normale, de la vitesse de glissement, des propriétés des deux matériaux en contact et des conditions de surface et d'interface. C'est donc une interaction complexe entre les surfaces et propriétés des matériaux et tout autre matériau contaminant introduit ou existant à l'interface du contact. Les propriétés qui nous intéressent sont donc :

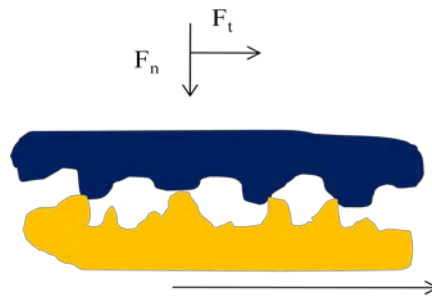
- Solides: les propriétés mécaniques liées à leur déformation (élastique, viscoélastique, plastique) des matériaux dans leur volume;

- Surfaces: la géométrie macroscopique (forme globale) et microscopique (rugosité, texture) et les propriétés physico-chimiques (énergie de surface, adhésion, rupture..) de la surface des films en contact.
- Corps contaminants: propriétés chimiques et physiques d'un matériau étranger introduit intentionnellement ou non dans l'interface de contact.

Bowden et Tabor [29] ont montré que le frottement était indépendant de l'aire macroscopique de contact mais proportionnel à la surface réelle de contact.

### A.3.2. Modèle de Bowden et Tabor et échelle macroscopique du frottement

Les surfaces impliquées dans un contact présentent une rugosité microscopique et c'est la somme des contacts microscopiques qui fait le véritable contact. Ainsi le rôle de l'aire réelle de contact est bien plus important que celui de l'aire apparente totale.



**Figure 12 : Le contact entre deux solides (frottement à l'échelle macroscopique) selon Bowden et Tabor**

La pression locale, au niveau des microcontacts, dépasse la limite élastique du matériau. Pour un matériau plastique idéal, la pression au niveau du contact est saturée à une valeur  $H$  caractéristique de la dureté du matériau, et les aspérités se déforment alors, de façon que :

$$\frac{\text{aire réelle de contact}}{\text{aire apparente}} = \frac{A_r}{A_{app}} = \frac{A_r \times F_n}{A_{app} \times F_n} = \frac{p}{H} = \frac{\text{pression}}{\text{dureté plastique}}$$

La force de cisaillement étant proportionnelle à l'aire réelle de contact, la résistance totale au cisaillement des microcontacts s'exprime par :

$$F_x = \tau A_r$$

Le frottement entre deux surfaces conduit essentiellement à trois processus physiques :

- Le labourage (plough) des surfaces par les aspérités.
- Le cisaillement des microcontacts adhésifs.
- Le cisaillement d'un film interfacial entre les aspérités.

Bowden et Tabor privilégient les deux premiers processus. La force tangentielle ou force de frottement peut être décomposée en une force de cisaillement et une force de labourage (qui correspond à la part de déformation de la matière dans le frottement) :

$$F_t = F_{t \text{ cisaillement}} + F_{t \text{ labourage}}$$

- Dans une zone très fine bordant l'interface, le frottement correspond au cisaillement des jonctions adhésives qui s'établissent à l'échelle microscopique aux lieux de contact réel,



de surface totale  $A_r$  ; une lubrification réduit l'adhésion et cette composante du frottement ;

- Dans une zone plus profonde, le frottement a pour origine la déformation irréversible, élastoplastique, viscoélastique, dite de labourage, induite par l'interpénétration des deux corps ; cette composante augmente avec la courbure des corps aux lieux de contact réel, mais sa contribution au frottement est négligeable dans les contacts plan/plan et reste en général faible même dans les contacts bille/plan.

La réalité du contact est complexe : le frottement entre deux surfaces macroscopiques est à modéliser par une approche statistique prenant en compte la contribution élémentaire de chaque contact entre rugosités antagonistes. A cette échelle, le frottement est macroscopique et intègre la distribution des hauteurs, la géométrie des aspérités et le comportement local au niveau de chaque contact. Ci-après, nous détaillerons les deux autres échelles de frottement respectivement, apparente et moléculaire.

Il est à noter que ces trois échelles concernent le frottement de glissement ou frottement dynamique qui est à distinguer dans la classification des frottements statiques et de roulement.

### A.3.3. Le frottement apparent et le frottement moléculaire

#### A.3.3.1. *Le frottement apparent*

A l'échelle apparente, l'aire de contact entre les deux solides est lisse et continue. Dès lors que le frottement concerne des éléments de volume représentatifs du matériau (singularité géométrique), les notions de pression et déformation de contact doivent être prises en compte. A cette échelle, des appareillages tels que les micro-scratch et plus récemment les nanoscratch sont utilisés [30, 31]. Selon Briscoe [32], l'énergie dissipée est principalement localisée dans deux zones. Tout d'abord à l'interface, où une fine couche est soumise à des conditions extrêmes de cisaillement, de déformation et de glissement adhésif, et la seconde, soumise à un taux de déformation plus faible, possède une forme sphérique de taille comparable à celle du sillon laissé sur la surface. La force de frottement apparent comporte une part de frottement vrai et une part d'obstacle due à l'écoulement viscoélastique et/ou viscoplastique de la matière correspondant à la force tangentielle de labourage également appelé frottement de déformation.

$$\mu_{app} = \mu_{adh} + \mu_{labourage}$$

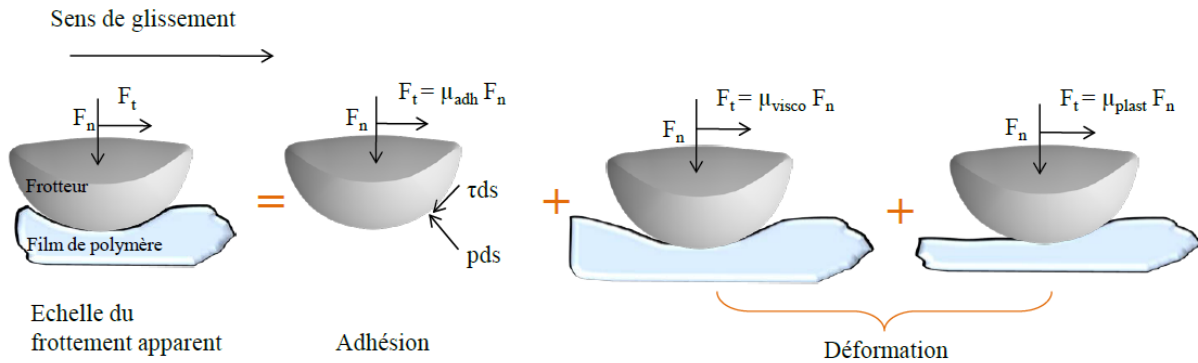
Israelachvili [33] à l'aide d'un dispositif qui initialement permit une vérification à l'échelle atomique de la proportionnalité entre le frottement et la surface réelle de contact, a établi une relation entre le frottement et l'hystérésis d'adhésion. Le frottement est corrélé à la dissipation d'énergie d'adhésion se produisant lors d'un cycle de charge (c'est à dire à la manière dont les surfaces se comportent lorsqu'elles sont collées les unes aux autres, par rapport au moment où elles commencent à se séparer). Le frottement n'est donc pas seulement corrélé à la force des interactions interfaciales.

#### A.3.3.2. *Décomposition du frottement apparent*

Le frottement apparent est donné par le rapport de la force tangentielle sur la force normale et peut être décomposé en deux parties, un terme adhésif (frottement vrai) et un terme de déformation englobant les effets de la viscoélasticité et de la plasticité (l'écoulement

viscoplastique de matière autour de la pointe rigide et/ou à la viscoélasticité qui entoure la zone de contact). Lors d'un glissement d'un solide sur une surface sans déplacement de matière, le frottement apparent et le frottement vrai sont identiques.

$$\mu_{app} = \mu_{adh} + \mu_{labourage} = \mu_{adh} + (\mu_{visco} + \mu_{plast})$$



**Figure 13 : Décomposition du frottement apparent**

#### A.3.3.2.a. Frottement adhésif

A partir de leur modèle, Bowden et Tabor [34] ont analysé le lien entre le frottement adhésif et le cisaillement adhésif pour un contact plastique. En effet, comme nous l'avons détaillé précédemment la pression locale au niveau des microcontacts,  $p$ , franchit la limite élastique du matériau pour correspondre à la valeur de sa dureté. En considérant que est la contrainte nécessaire pour cisailer les jonctions de contact, le terme adhésif du frottement s'écrit :

$$\mu_{adh} = \frac{F_{adh}}{F_n} = \frac{\tau}{p} \text{ où la force d'adhésion s'exprime par : } F_{adh} = S \cdot \tau$$

Briscoe a supposé un contact élastique lors de glissement sur des films de polymères déposés sur substrats solides et a démontré que la scission pouvait être mise sous la forme linéaire :

$$\tau = \tau_0 + \alpha p$$

avec  $\tau_0$  généralement égal à 1MPa et  $\alpha$  compris entre 0.08 et 0.6 pour une large variété de polymères [32]. Cette relation est valable pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse et pour des pressions de contact supérieures à 20MPa.

Le frottement adhésif devient alors :  $\mu_{adh} = \frac{\tau_0}{p} + \alpha$

Cette expression est valable et utilisée pour des pressions de contacts de l'ordre du seuil d'écoulement plastique  $\sigma_y$ . Pour les polymères, le rapport entre le module d'Young  $E$  et la contrainte d'écoulement plastique  $\sigma_y$  est faible. De ce fait, la déformation au niveau de l'aire réelle de contact est élastique ou élastoplastique et la pression réelle de contact augmente avec le force normale. Certains auteurs [35, 36] ont accédé à des pressions de contact plus faible (<10MPa) et ont montré une évolution non linéaire du cisaillement avec la pression de contact, ce qui remet en question la validité de l'expression précédente.

#### A.3.3.2.b. Frottement de déformation (labourage)

Il comprend l'ensemble des coefficients viscoélastique et plastique.

*La contribution viscoélastique* a été mise en évidence par Moore [37] et Bulgin [38] lors d'un glissement sur une surface de polymère par une succession de phases d'adhésion entre les deux solides puis apparition d'une relaxation après un certain déplacement. Le modèle de rhéologique de Voigt, composé d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle, permet d'établir une corrélation entre le frottement et le facteur de perte  $\tan \delta$  :

$$\mu_{visco} = \frac{K}{H} \tan \delta \text{ où } K \text{ est une constante et } H \text{ la dureté du polymère.}$$

Bueche et al.[39] ont constaté une même corrélation lors de glissements entre une bille d'acier et des surfaces solides de polymères PMMA et PE mais dans des conditions de lubrification pour minimiser la part adhésive et mieux mettre en valeur la part de déformation viscoélastique.

*La contribution plastique* est généralement estimée en considérant une seule aspérité en contact avec une surface plane. Bowden et Tabor ont montré que le coefficient de frottement

plastique s'exprime selon la relation :  $\mu_{plast} = \frac{2}{\pi} \cot \theta$ , si l'on considère une aspérité conique

de demi-angle  $\theta$ , un contact parfaitement dissymétrique ne se faisant que sur la partie frontale du microcontact. On constate la dépendance du frottement plastique à la géométrie de la pointe utilisée et l'indépendance au comportement viscoélastique du matériau ou de la forme du contact.

Des travaux récents ont tenté de lier la part de déformation du frottement à la forme du contact lorsque celui-ci évolue d'élastique à plastique[40].

#### A.3.3.3. *Le frottement moléculaire*

A l'échelle moléculaire, l'application de faibles charges sur des pointes dont le rayon de courbure est large, typiquement des tests de frottement à l'aide d'un Appareil à Force de Surface (SFA) [41], a mis en évidence la dépendance du frottement à la vitesse de glissement. En effet, celle-ci est en relation avec l'interpénétration des chaînes de macromolécules et l'hystérésis d'adhésion est liée au travail dissipé lorsque les chaînes demeurent dans leur état initial [33]. La microscopie à Force Atomique (AFM) est également utilisée dans l'étude du frottement [42-44]. A cette échelle, la difficulté réside dans l'ajustement et le contrôle de la pression de contact car il n'est pas aisé de changer la taille des pointes utilisées. Si cette limitation est acceptable dans le cas d'analyses de contacts lubrifiés ou sur matière caoutchouteuse, elle ne l'est pas concernant les surfaces solides de polymères pour lesquelles la pression de contact pilote la déformation plastique.

#### A.3.4. *Frottement sur polymères*

L'approche de décomposition du frottement en deux contributions (adhésion et déformation) peut être appliquée à tous les matériaux y compris les polymères. Les polymères possèdent toutefois des caractéristiques distinctives lesquelles sont en partie rapportées par Briscoe [32, 45]. Les caractéristiques structurales des polymères et la possibilité d'évolution de leurs propriétés conduisent à de nombreuses applications tribologiques des polymères et des composites à matrices polymères.

Plusieurs auteurs ont décrit l'état de l'art de la tribologie sur polymères [46-52]. Grâce à des mesures d'indentation, la dureté (H), le module d'Young (E) et la contrainte au seuil de plasticité  $\sigma_y$  ont pu être mesurées sur des polymères organiques (PS, PMMA, PC, PEUHD) [53]. Nous avons vu précédemment la nécessité de prendre en compte les contributions de déformation et d'adhésion lors du frottement. Sous certaines conditions, certains mécanismes

dissipatifs tels que les bourrelets, microfissures ou craquelures sont à prendre en compte dans le frottement [54]. Dans le cas de polymères viscoélastiques, l'énergie est dissipée par les frictions internes des chaînes [29]. De plus, certains facteurs peuvent contribuer à la création d'un film de transfert qui joue un rôle primordial dans le comportement tribologique sur polymères. Le coefficient de frottement dynamique, dans un glissement à sec (sans lubrification), est affecté par un nombre de paramètres plus important que le coefficient de frottement statique et a peu de signification sans une définition précise des conditions de frottement. Les facteurs suivants affectent considérablement la force de frottement : la force normale, la vitesse de glissement ou la température et, selon les conditions, ils peuvent être reliés. Par exemple, à vitesse élevée et sous une certaine charge normale, la température peut faire évoluer les modes de frottement. La nature et rugosité de la surface et du frotteur sont également à prendre en compte. Le tableau donne les valeurs de coefficient de frottement dynamique pour différents couples de matériaux associant 13 types de plastiques à une surface en acier avec une pression de contact de 0,083 MPa, une vitesse de glissement de 6,2 cm/s, une température ambiante de 20°C et 60 % HR. Les valeurs sont comprises entre 0,35 et 0,1.

Dessous		Dessus														
		Acier	PF	MF	UF	PC	PA 6	POM	PMMA	PVC	ABS	PP	PS	PE	PTFE	Moyenne
Acier		0,468	0,524	0,686	0,711	0,362	0,104	0,180	0,385	0,216	0,376	0,316	0,517	0,109	0,100	0,359
Thermo-Durcisables	PF .....	0,468	0,373	0,083	0,495	0,418	0,514	0,112	0,308	0,200	0,195	0,271	0,503	0,074	0,100	0,261
	MF .....	0,567	0,397	0,071	0,076	0,028	0,054	0,067	0,260	0,101	0,158	0,065	0,273	0,025	0,082	0,158
	UF .....	0,453	0,067	0,089	0,153	0,058	0,087	0,071	0,070	0,071	0,282	0,352	0,127	0,075	0,092	0,146
Thermoplastiques	PC .....	0,302	0,429	0,286	0,486	0,429	0,100	0,195	0,549	0,044	0,487	0,478	0,479	0,088	0,092	0,344
	PA 6 .....	0,192	0,152	0,073	0,101	0,129	0,070	0,074	0,088	0,076	0,191	0,075	0,099	0,066	0,099	0,105
	POM .....	0,129	0,190	0,090	0,136	0,142	0,092	0,177	0,091	0,124	0,190	0,180	0,161	0,092	0,095	0,134
	PMMA .....	0,568	0,464	0,470	0,395	0,418	0,168	0,109	0,551	0,386	0,177	0,472	0,452	0,123	0,099	0,436
	PVC .....	0,219	0,256	0,087	0,110	0,222	0,112	0,143	0,313	0,250	0,216	0,317	0,391	0,088	0,128	0,202
	ABS .....	0,366	0,229	0,087	0,125	0,269	0,126	0,167	0,185	0,176	0,180	0,213	0,138	0,096	0,100	0,175
	PP .....	0,300	0,314	0,139	0,308	0,326	0,124	0,188	0,079	0,249	0,316	0,350	0,292	0,133	0,112	0,259
	PS .....	0,368	0,392	0,310	0,438	0,375	0,171	0,053	0,345	0,333	0,263	0,246	0,467	0,156	0,108	0,274
	PE .....	0,139	0,147	0,130	0,092	0,090	0,079	0,086	0,068	0,102	0,127	0,122	0,160	0,141	0,106	0,113
PTFE .....	0,117	.....	0,075	0,101	0,105	0,094	0,104	0,108	0,097	0,093	0,111	0,106	0,095	0,083	0,092	
Moyenne		0,331	0,302	0,191	0,264	0,240	0,108	0,190	0,271	0,201	0,232	0,254	0,290	0,104	0,099	0,218
																0,215

**Tableau 1: Coefficient de frottement cinétique pour différent couples de matériaux (Pression de contact=0,083 MPa et v=6,2 cm/s).**

#### A.3.4.1. Influence du matériau

Un des premiers paramètres qui influencent le comportement est la masse molaire du matériau. Par exemple, le polyéthylène de très haute masse molaire (PEUHD) présente une meilleure résistance à la rayure et à l'usure qu'un polyéthylène haute densité classique. Ceci peut être mis en évidence par des essais de traction. Aux faibles déformations, le comportement mécanique d'un PE de haute masse est inférieur (module d'Young et limite d'élasticité moins élevées). Aux grandes déformations, le comportement s'inverse et le PE de haute masse montre un fort durcissement. Cet effet de masse molaire peut être relié au nombre important de chaînes de liaison entre les lamelles cristallines. Situées dans la phase amorphe, elles jouent un rôle efficace pour maintenir la cohésion de l'architecture des agrégats cristallins, en particulier en situation d'usure. La morphologie semi-cristalline influence également le frottement sur polymère. Un exemple typique concerne le PTFE. C'est

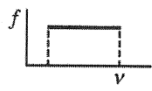
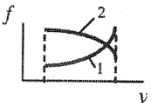

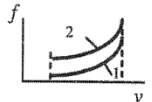
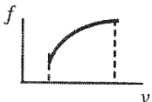
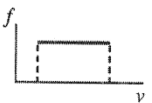
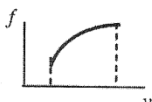
un des polymères les plus utilisés en tribologie en raison de son coefficient de frottement très faible ( $\mu \approx 0.03-0.15$ ). Cependant, sa résistance à l'usure est faible, dû à sa morphologie semi-cristalline particulière : les lamelles cristallines séparées par la phase amorphe sont empilées de manière à former des bandes d'une centaine de micromètres de long. L'épaisseur du film de transfert provenant de la dégradation de la surface d'un échantillon de PTFE en frottement correspond à celle des lamelles [55-57]. L'usure du PTFE s'effectue par arrachement continu des lamelles. Ce processus nécessitant peu d'énergie, la perte de matière est considérable.

#### *A.3.4.2. Effet de la charge normale*

Pour certains polymères, la force de frottement est proportionnelle à la force normale. Par exemple, sur des polymères comme le PTFE, PMMA, PVC, PE ou PA-6, le coefficient de frottement reste pratiquement constant lorsqu'on frotte avec une bille d'acier de 6.35mm de diamètre à charge normale variant de 10 à 100N [58]. Pour les charges plus faibles, allant de 0.02 à 1N, le coefficient de frottement décroît avec la charge normale [59]. Un tel comportement peut être expliqué par la déformation élastique des aspérités en cours du frottement, par exemple sur des caoutchoucs [60]. Pour les charges plus grandes (supérieures à 100N), le coefficient de frottement augmente avec la force normale, ce qui peut être expliqué par la déformation plastique des aspérités de contact. Ainsi, Kragelskii [46] a montré que le coefficient de frottement passe par un minimum correspondant à la transition d'un contact élastique à un contact plastique.

#### *A.3.4.3. Effet de la vitesse de glissement*

Dans les théories anciennes (Amontons, Coulomb), nous avons vu que le coefficient de frottement ne devrait pas varier en fonction de la vitesse de glissement. En fait, une dépendance complexe existe entre le coefficient de frottement et la vitesse en raison de l'évolution des propriétés de relaxation des macromolécules. En effet, lorsque la température de l'essai approche la température de transition vitreuse une forte influence de la vitesse de glissement est observée. A basses températures, le frottement dépend peu de la vitesse de glissement. Divers exemples de résultats d'essais de frottement sur surface de polymère sont présentés dans le tableau 1. Les effets de vitesse et de température sont dans la plupart des cas reliés (équivalence temps-température). Shooter et Thomas [61] ont montré que le frottement était indépendant de la vitesse pour une gamme de vitesse allant de 0.01 à 0.1 cm/s pour du PTFE, du PE, du PMMA et du PS. Pour des matériaux viscoélastiques à faible vitesse, la résistance visqueuse augmente dans la zone du contact. A forte pression de contact comme dans le cas du PTFE, un écoulement visqueux a été observé conduisant à une augmentation de du frottement avec l'augmentation de la vitesse [62]. Il est également à remarquer qu'à vitesse plus importante, les temps de contact sont plus faibles ce qui a tendance à réduire la force de frottement. Dans la gamme intermédiaire de vitesse, il y a compétition entre les différents facteurs et un maximum de frottement apparaît. Sa position dépend des propriétés de relaxation de chaque polymère [63].

Author(s)	Materials and sliding velocity	Graphical representation
Shooter, Thomas	0.01–1.0 cm/s Steel–polymer (PTFE, PE, PMMA, PC)	
Milz, Sargent	4 – 183 cm/s Polymer–polymer 1 – Nylon, 2 – PC	
Fort	10 <sup>-5</sup> –10 cm/s Steel–polymer (PTFE)	
White	0.1 – 10 cm/s Steel–polymer (1 – PTFE, 2 – Nylon)	
Flom, Porile	1.1– 180 cm/s Steel–polymer (PTFE)	
Oloffson, Gralben	1.5 cm/s Polymer–polymer (fibers)	
Bartenev and Lavrentiev, Schallamach	Theory Steel–rubber	

**Tableau 2 : Effet de la vitesse de glissement sur le coefficient de frottement [64]**

#### A.3.4.4. Effet de la température

Les polymères sont très sensibles à la température. En supposant que l'effet de la température peut être pris en compte dans les caractéristiques mécaniques des polymères à températures fixes, des travaux ont montré la corrélation entre le coefficient de frottement et la dureté ou la résistance au cisaillement.

#### A.3.4.5. Effet de la rugosité

Lors d'un contact métal-polymère, il a été montré que le frottement (ou l'usure) décroît dans un premier temps, passerait par un minimum et recroîtrait [65] en fonction de la rugosité. Cette évolution est attribuée aux mécanismes d'interaction et de dégradation. Une surface métallique lisse induit essentiellement des phénomènes d'adhésion et d'usure du polymère par transfert au frotteur. C'est le cas de polymères comme le PTFE ou le PE. Pour des polymères plus rigides, des débris peuvent être produits par propagation de fissures par fatigue mécanique. L'augmentation de rugosité diminue l'adhésion et la fatigue mais induit de plus en plus de débris. La rugosité minimisant le frottement ou l'usure résulterait donc d'un compromis entre ces divers mécanismes d'interaction.

#### A.3.4.6. Cas des polymères à caractère viscoélastique

Le frottement de la plupart des polymères est en lien direct avec leur comportement viscoélastique. Le coefficient de frottement augmente avec la vitesse de glissement jusqu'à atteindre un maximum pour une certaine vitesse et décroît ensuite avec l'augmentation de la vitesse. Le facteur principal qui gouverne la variation des propriétés mécaniques et le frottement est la flexibilité des chaînes polymères [66].

Le frottement sur polymères viscoélastiques diffère de nombreuses façons du frottement des autres solides. Ceci s'explique par leur faible module élastique et leur frottement interne représenté par le facteur de perte  $\tan \delta$  élevé sur une large gamme de fréquence [67]. Les lois classiques de frottement citées précédemment sont donc rarement respectées :

- l'intensité de la force de frottement ne dépend pas de l'aire de contact :

La souplesse des polymères viscoélastiques et des élastomères leur permettent d'épouser la quasi-totalité des surfaces des frotteurs solides. L'aire réelle de contact est alors très proche de la surface apparente et donc l'indépendance de cette surface avec la force de frottement n'est plus vérifiée comme l'a montré Schallamach [68].

- la force de frottement qui s'oppose au glissement est proportionnelle à la charge normale. La nature physico-chimique des films viscoélastiques de latex ou des élastomères a des conséquences importantes sur le frottement de par les forces d'attraction moléculaire.

- la force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement, une fois le mouvement commencé.

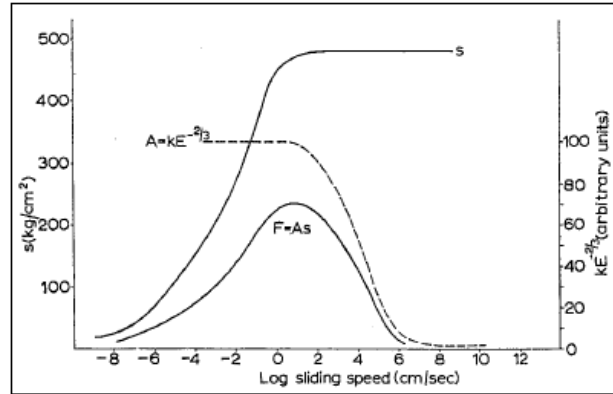
Cette loi n'est jamais vérifiée puisque cette résistance à l'avancement est directement liée aux pertes viscoélastiques.

Il n'existe donc pas d'analogies directes entre le comportement tribologique des solides rigides usuels et celui des films de polymères viscoélastiques. En raison de la déformation viscoélastique qu'ils subissent, les élastomères ont un comportement semblable à l'évolution des pertes viscoélastiques avec la fréquence lors des essais de rhéologie fréquentielle (DMTA).

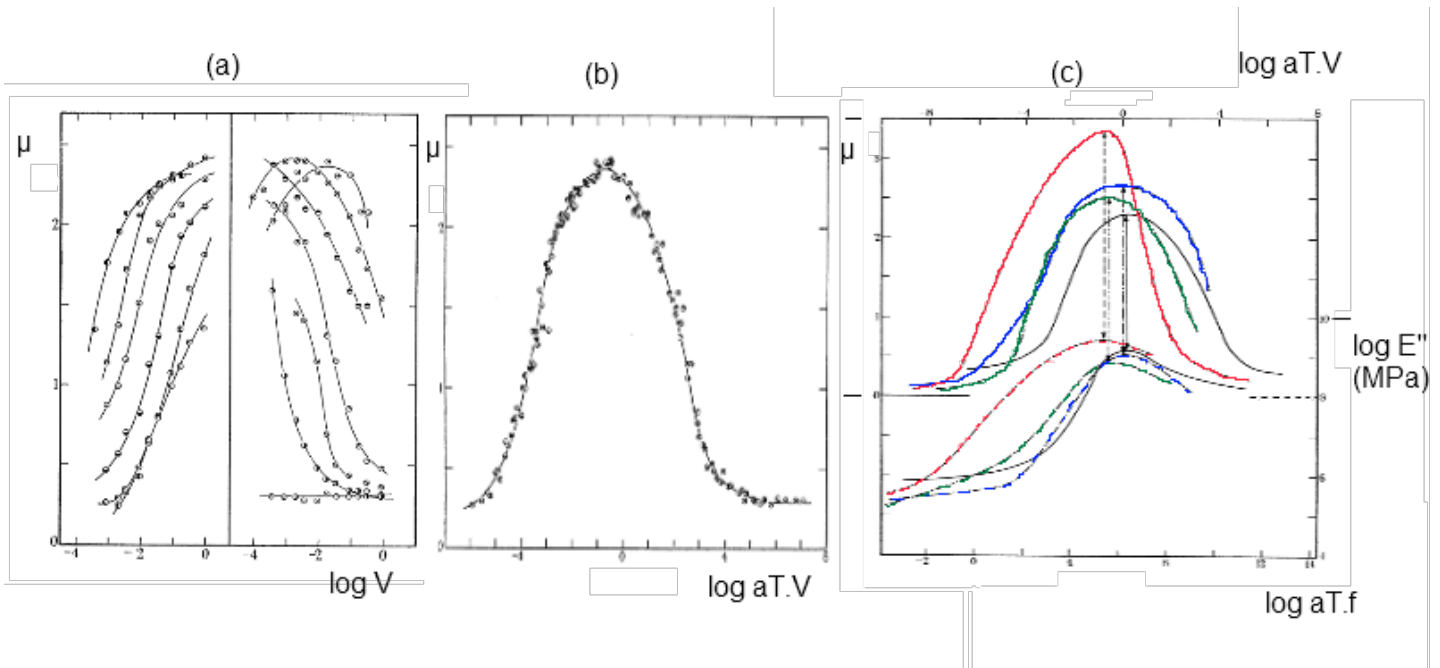
Grosch [69] a été le premier à mettre en évidence l'analogie entre frottement et mesures viscoélastiques sur des caoutchoucs. Il a mis en évidence l'existence des deux composantes lors d'un frottement sur élastomères, comme nous l'avons détaillé dans une partie précédente, une part de frottement d'adhésion et une part de frottement de déformation. La composante d'adhésion met en jeu le cisaillement des jonctions provenant de forces intermoléculaires entre les surfaces et revêt une importance particulière principalement avec des surfaces frotteuses très lisses. Pour les surfaces plus rugueuses, les effets d'adhésion sont plus faibles de par une aire de contact plus faible. La composante de déformation provient du passage répété des aspérités de surface sur la surface souple du matériau polymère, et est donc relié aux pertes d'hystérésis par déformation cyclique.

Grosch [69] a montré que ces composantes du frottement sont reliées aux propriétés viscoélastiques de l'élastomère et obéissent de ce fait au principe d'équivalence temps-température décrit précédemment. En augmentant la température, les courbes isothermes frottement/vitesse sont décalées vers des vitesses plus élevées et l'équivalence temps-température permet la construction de courbe maîtresse unique. Ce qu'a montré Grosch a été confirmé par Ludema et Tabor [70] trois années plus tard.

Comme nous l'avons vu, l'effet de l'adhésion à l'interface est caractérisé par la résistance au cisaillement à l'interface de contact. Ainsi selon Ludema et Tabor, les variations de la composante d'adhésion doivent être reliées aux variations de l'aire de contact  $A$  et de la résistance au cisaillement à l'interface  $\tau$  comme le montre la figure



**Figure 14 :** Variations de l'aire de contact réelle et du cisaillement interfacial en fonction de la vitesse de glissement, en supposant que le cisaillement induit par  $\tau$  est 105 fois plus rapide que celui induit par  $S$ .  $F=S\tau$  représente la force de frottement [70]



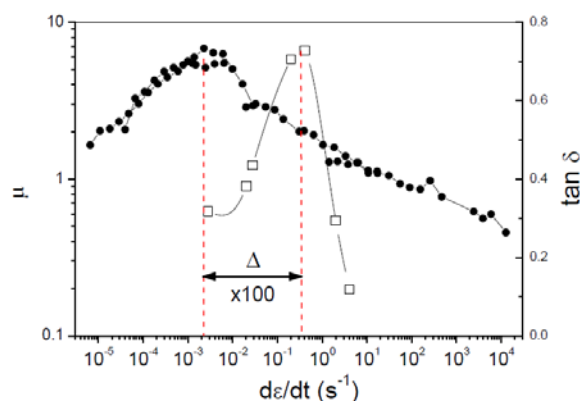
**Figure 15 :** Coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement à différentes températures de films caoutchoucs acrylonitrile-butadiène sur du verre (a) et courbe maîtresse à partir de essais isothermes à une température de référence  $T_r=20^\circ\text{C}$ (b) et comparaison des courbes maîtresse de frottement (trait plein) et des courbes maîtresses de module de perte  $E''$  (trait pointillé) de différents caoutchoucs. (c)

La dépendance de la part adhésive à la vitesse a été expliquée par le biais de simulation numérique par Bui et al. [71]. Malgré l'indépendance des liaisons adhésives par rapport à la vitesse, les effets de la baisse de l'aire de contact et de l'augmentation de pression de contact lors de l'augmentation de la vitesse, engendre une variation non-monotone de la résistance au frottement par adhésion avec la vitesse.



Le frottement de déformation sur élastomères (ou composante hystérésis du frottement) provoque un stockage d'énergie à chaque fois qu'un volume d'élastomère est contraint. La plupart de l'énergie stockée est restituée lorsque la contrainte est relâchée, mais à cause de la viscoélasticité, toute l'énergie ne peut être restituée. Il y a donc dissipation d'énergie au voisinage du contact par transfert de chaleur qui contribue à la résistance au glissement.

Charrault et al. [40] ont montré sur des essais de frottement sur époxy de  $T_g=50^\circ\text{C}$ , un décalage de deux décades entre le pic de la courbe maîtresse du facteur de perte  $\tan\delta$  et le pic de la courbe maîtresse de frottement. Il est à noter que la courbe maîtresse du facteur de perte est obtenu sur des essais de compression en fonction de la fréquence du signal d'excitation et correspond au passage de la transition vitreuse associée au volume alors que la courbe maîtresse du frottement est obtenu par frottement d'un hémisphère de  $R=12.5\text{mm}$  sur des couches époxy d'épaisseur 5mm. La courbe de frottement est tracée en fonction de  $V/2a$  à une température de référence de  $50^\circ\text{C}$  et est associée au passage de la transition vitreuse associée à la surface.



**Figure 16 : Evolutions du frottement et du facteur de perte. Un décalage entre les pics de transition vitreuse est observé.**

Ces résultats suggèrent l'existence d'une fine couche cisailée sous la pointe soumise à du cisaillement et à des fortes pressions pouvant éventuellement créer l'orientation de molécules. Cela confirme les hypothèses de Briscoe [32], sur l'existence de deux zones de dissipation d'énergie. Tout d'abord à l'interface, où une fine couche est soumise à des conditions extrêmes de cisaillement, de déformation et de glissement adhésif, et la seconde en volume, soumise à un taux de déformation plus faible, où apparaissent la viscoplasticité et/ou la viscoélasticité à une échelle macroscopique.

*Nous venons de citer quelques exemples d'essais de frottement sur polymères (massifs dans la plupart des cas). Certains points abordés dans cette partie seront précisés dans la partie suivante (Partie B). Nous développerons plus précisément la construction de courbe maîtresses en frottement. Une revue bibliographique plus poussée au sujet du frottement sur couches minces de polymères sera réalisée ainsi qu'une étude sur le lien entre le frottement et les dissipations viscoélastiques en volume. Enfin, certains phénomènes relatifs au frottement sur films de polymères viscoélastiques (pli de décollement, vague de Schallamach) seront décrits et comparés à la littérature.*

## A.4. Nanocomposites polymère/silicate en feuillet

---

En raison des avancées technologiques lors de ces dernières années, le domaine des polymères nanocomposites (charges de dimension nanométrique incluses dans une matrice polymère) est en plein essor et de plus en plus commun. Les charges les plus souvent utilisées dans les plastiques sont les charges issues du carbone (graphite, noir de carbone, nanotube et dérivé), les silicates en feuillets ou les nanoparticules inorganiques issues de métaux. Par contraste aux composites traditionnels, le passage aux échelles de taille nanométrique résulte principalement de deux paramètres : l'augmentation de la surface d'interface et la réduction des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice.

Cette partie sera consacrée à deux types de renforts :

- Les silicates en feuillet
- Les oxydes métalliques

### A.4.1. Etat de l'art

Les renforts de type plaquettaire ont été à l'origine du développement des nanocomposites et sont, actuellement, les systèmes les plus étudiés. Cela s'explique par leur abondance et par le fait que la chimie de l'intercalation de ces matériaux a été largement étudiée. Le renfort le plus couramment utilisé est l'argile, pour deux raisons : son abondance naturelle, la possibilité d'en obtenir par voie synthétique et son facteur de forme élevé.

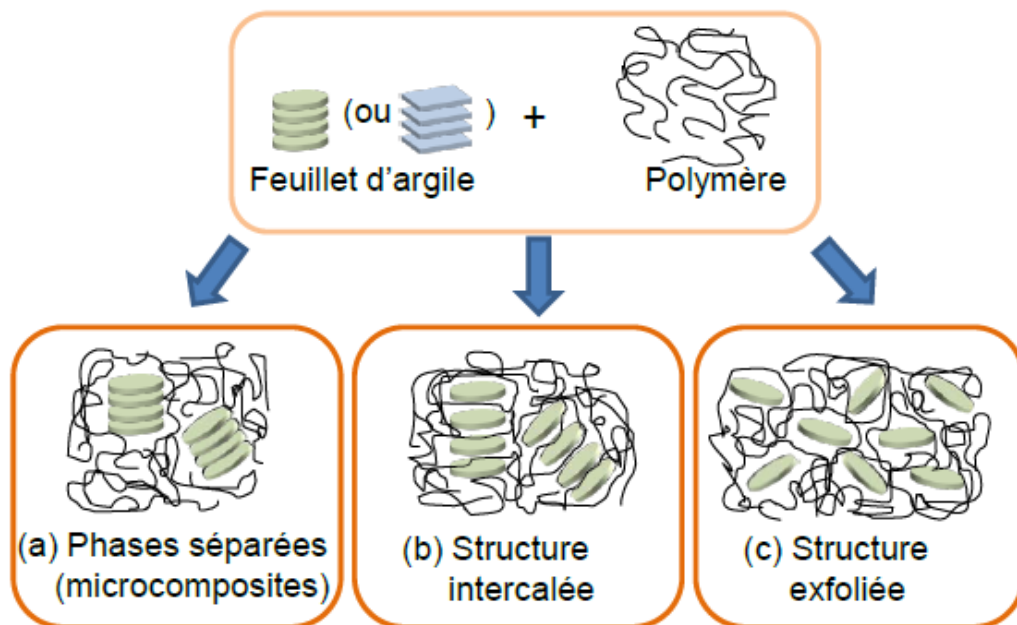
Dans les années 1960, Blumstein [72, 73] et Greenland [74, 75] mettent en évidence la possibilité d'intercaler un polymère directement dans l'argile. Un an plus tard, Fujiwara et Sakamoto [76] déposent un brevet pour l'utilisation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium dans des matrices polymères hydrophobes. L'argile, ainsi organiquement modifiée, est ajoutée au sein du monomère avant la polymérisation dans le polyamide, pour obtenir un des premiers nanocomposites. L'application industrielle de ces matériaux intervient à la suite des résultats obtenus par le centre de recherche de Toyota [63, 77, 78] concernant du polyamide 6 à charge montmorillonite. Ces résultats ont suscité un vif intérêt tant au niveau industriel qu'académique en raison de l'amélioration globale des propriétés mécaniques, barrières ou tenue au feu [79-85].

De nombreux travaux montrent que la dispersion de feuillet d'argile de taille nanométrique dans une matrice polymère résulte en une amélioration considérable des propriétés. Des articles de revue traitant de l'apport des charges nano ainsi que des différentes propriétés sont disponibles dans la littérature [79, 86-92].

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (modification organique ou non) ou la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois grands types de structures différentes. Un premier type correspond à la structure d'un polymère chargé conventionnel (microcomposite), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats (figure 14a) et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile.

La première structure typique des nanocomposites est la structure dite intercalée (figure 14b). Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère pénètrent entre les feuillets d'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire, tout en préservant l'empilement régulièrement ordonné de l'argile.

Enfin, lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée (figure 14c). L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère ; la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée. Il existe, toutefois, des situations intermédiaires comprenant à la fois des zones intercalées et des zones exfoliées.



**Figure 17 : Interactions des feuillets d'argile avec la matrice polymère et structure composites en résultant [79].**

Le développement des modifications de surface et des méthodes de polymérisation en présence d'argile offrent de nouvelles perspectives pour la production de nanocomposites nanostructurés.

#### A.4.2. Les phyllosilicates

Les argiles les plus répandues sont les phyllosilicates ou smectites. Leur structure cristalline en feuillet d'épaisseur nanométrique leur confère une grande surface spécifique. Minéraux de la famille des silicates, ils sont construits par empilement de feuillets tétraédriques (« T ») où les tétraèdres partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant reliée à un feuillet octaédrique (« O ») occupé par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li, etc.). L'union des feuillets T et des feuillets O forme des couches, qui représentent l'unité de clivage des phyllosilicates. Dans le feuillet T, l'aluminium peut se substituer au silicium, auquel cas la charge négative du groupement est plus élevée par exemple dans les micas.

Selon le type de couche, les phyllosilicates sont classés dans les groupes suivants :

- ✓ *Phyllosilicates TO ou 1 : 1*, où la couche est formée d'un feuillet T et d'un feuillet O, l'épaisseur de la couche étant environ 7 Å : groupe de la kaolinite-serpentine ;
- ✓ *Phyllosilicates TOT ou 2 : 1*, où la couche est formée de deux feuillets T et côtés d'un feuillet O, l'épaisseur de la couche étant environ 10 Å : groupe talc-mica-montmorillonite dont de nombreux minéraux sont les principaux constituants des argiles ;
- ✓ *Phyllosilicates TOT:O ou 2 : 1 : 1*, où la couche est formée de trois feuillets TOT et un autre feuillet O isolé, l'épaisseur de la couche étant environ 14 Å : groupe des chlorites.

Les latex composites utilisés dans cette étude sont composés d'une phase polymère acrylique et d'une argile qui constitue la phase minérale. Deux types d'argile ont été utilisés, la laponite et la montmorillonite.

#### A.4.2.1. La laponite

La Laponite est une argile synthétique de la famille des Smectites. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche, qui se disperse très facilement dans l'eau pour former une solution colloïdale. Chaque cristal individuel de Laponite est formé par une plaquette dont l'épaisseur est de 1nm et le diamètre de 25-30 nm. La formule chimique de sa maille s'écrit  $\text{Na}_{0.7}^+((\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4)^{-0.7}$  et sa structure cristallographique est représentée par la figure 15. Cette structure est constituée de deux couches de tétraèdres d'oxygène contenant un atome de silicium, espacées par une couche d'octaèdres dont deux sites sur trois sont occupés par un atome de magnésium, le troisième étant occupé par un atome de lithium. Elle a une capacité d'échange cationique de 0.75 meq/g, ce qui permet d'échanger une partie de ses cations par des molécules actives pendant la synthèse (par exemple l'amorceur). La présence de fonctions hydroxyles en bordure des feuillets (0.36 meq/g) permet le greffage d'agents de couplage de type organosilane de formule générale  $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$  où R désigne un groupe fonctionnel et X un groupement éthoxy ou méthoxy. L'échange partiel des cations et le greffage d'un agent de couplage ont pour but d'améliorer la compatibilité entre le polymère et la charge minérale et de favoriser sa dispersion dans la phase monomère lors de la synthèse. Les faces des plaques de laponite sont chargées négativement du fait de la substitution isomorphique d'ions magnésium par des ions lithium. Le fait de substituer un atome par un autre de valence moindre va créer une charge négative dans les feuillets. Les bords des feuillets, portant des groupes SiOH, LiOH et MgOH, ont une charge électrostatique qui est fonction du pH du milieu. En effet, les groupes MgOH et LiOH sont positifs à  $\text{pH} < 9$ , alors que les groupes SiOH sont négatifs dans cette gamme de pH. Il est donc possible d'avoir simultanément des charges (+) et (-) sur un même feuillet. Ceci rend l'utilisation de la laponite délicate en solution car ces charges vont mener à la formation de gel à partir de fractions volumiques de quelques % [93].

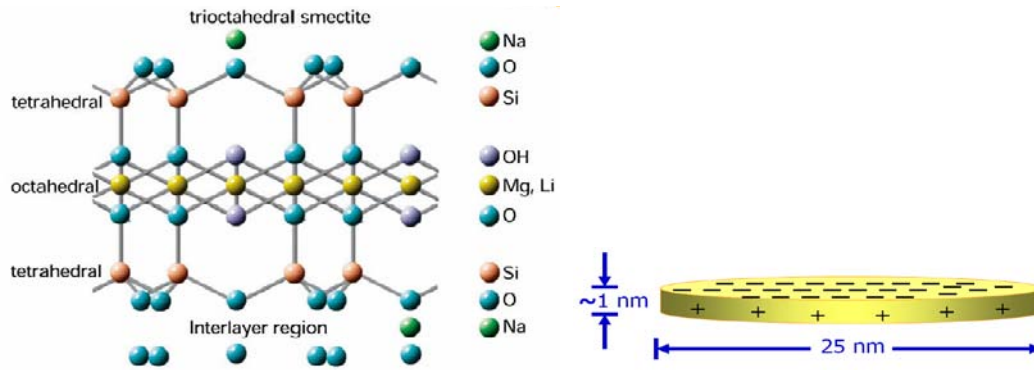


Figure 18 : Schéma et structure cristallographique d'un feuillet de laponite. [Document Rockwood, Laponite\_RD bulletin].

#### A.4.2.2. La Montmorillonite

Deux argiles différentes ont été utilisées : la montmorillonite (Southern Clay Products Inc. Texas/USA), qui est une argile naturelle et la Cloisite® 30B (Southern Clay Products Inc. Texas/USA), qui est une montmorillonite naturelle modifiée avec un ammonium quaternaire. La montmorillonite (MMT) est une argile composée de silicate d'aluminium et de magnésium, appartenant au groupe de la smectite de formule  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Elle est communément utilisée pour la synthèse de latex composites. Sa structure est comparable à celle de la laponite mais sa composition chimique est différente puisqu'elle ne contient pas de lithium mais de l'aluminium. L'ion  $\text{Al}^{3+}$  peut être remplacé par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  par substitution isomorphique, ce qui va créer des charges négatives sur les faces des feuillets. Les bords des feuillets portent des charges variables selon le pH et sont positifs quand le pH est inférieur à 6.5. Les cations sont placés entre les feuillets et peuvent être échangés : la capacité d'échange cationique de la MMT est de 0,926 meq/g. Les plaques de montmorillonite ont un diamètre compris entre 70 et 150 nm.

#### A.4.3. Propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile

Les nanocomposites polymère/argile présentent en général un bon compromis entre propriétés mécaniques et ténacité (peu ou pas de perte de résistance à l'impact).

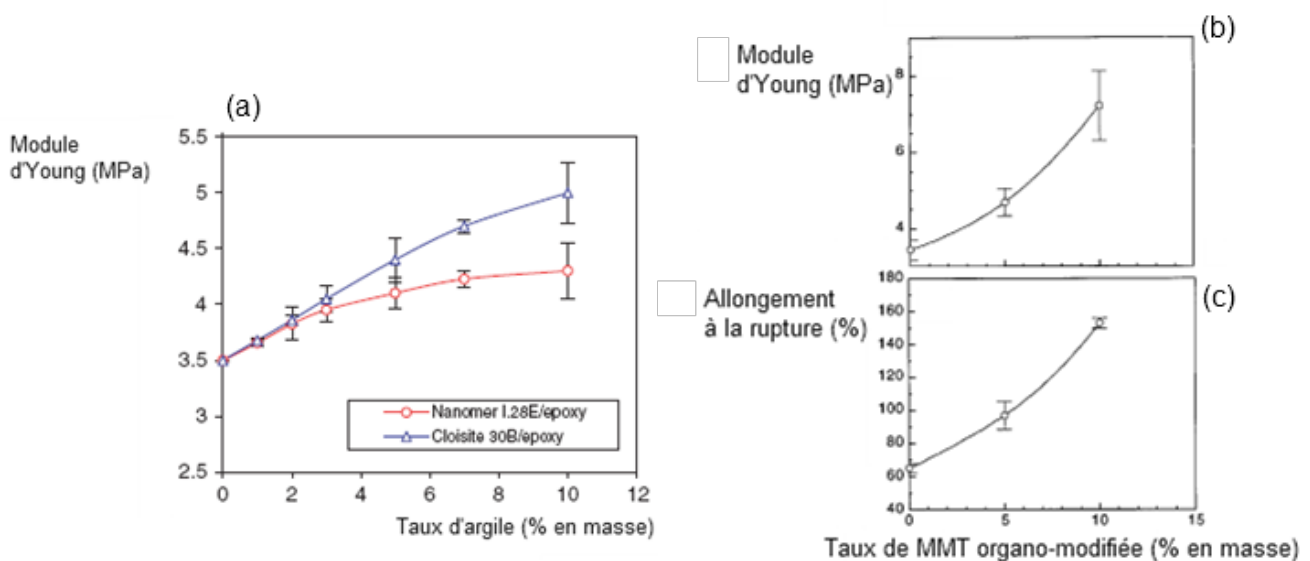
##### A.4.3.1. Elasticité, dispersion des feuillets et interaction polymère-argile

Les premiers travaux de Toyota ont montré que le module d'Young augmente avec la fraction de MMT ou de saponite organophiles. La figure 19 met en évidence l'influence du facteur de forme sur l'amélioration du module à 120°C. L'influence du facteur de forme de la charge a également été mise en évidence dans les travaux de Fornes [94] qui mêlent théorie et expérimental sur des nanocomposites à matrice PA-6 à renforts silicates en feuillets. En effet, une exfoliation incomplète provoque l'agrégation des feuillets de MMT et une baisse d'efficacité du caractère renforçant (baisse du facteur de forme et du module effectif des agrégats).

Les travaux de Pinnavaia et al. [95-97] ont montré l'influence des charges de type silicates sur le Polyuréthane (PU) et les résines époxy. Sur les époxy, le renforcement varie quasi-linéairement avec le taux d'argile comme le montre la figure 19a. Le module d'Young dépend également de la longueur carbonée des ions ammonium intercalés responsables de l'exfoliation des feuillets d'argile. Enfin l'élongation à la rupture est la même que pour la matrice seule ce qui montre que les feuillets de silicates exfoliés ne perturbent pas la

continuité de la matrice. L'importance de la dispersion a été également mise en évidence par Yasmin et al. [98] en comparant des nanocomposites époxy à structure intercalées et exfoliées (figure 16a).

Un peu plus tard, de la magadiite a été utilisée [97] et une fois de plus, le renforcement augmente avec à la fois avec le pourcentage d'argile et avec la qualité d'exfoliation du nanocomposite. Une comparaison avec la Montmorillonite a montré que l'effet renforçant, surtout à fort taux d'argile, est inférieur lorsque la magadiite est employée. Ceci s'explique par la structure en feuillet d'acide silicique moins rigide que celle de la structure d'une couche de *montmorillonite* montrant deux feuillets tétraédrique empilés en *sandwich* sur un feuillet octaédrique (type de **2:1**). Reichert et al. [99] ont souligné le rôle de l'organo-modification sur les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice PP.



**Figure 19 :** (a) Effet du taux d'argile sur le module élastique d'un nanocomposite époxy/argile à structure intercalée (rouge) et exfoliée (bleue) [98] et (b) évolution du module d'Young et de l'allongement à la rupture avec le taux d'argile organo-modifié sur un nanocomposite PU/MMT [96].

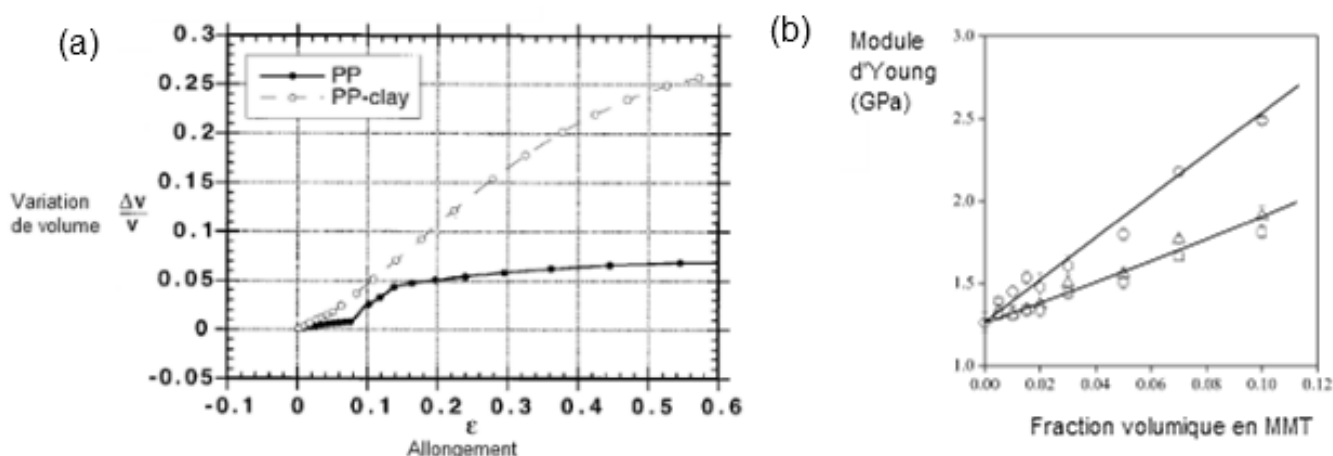
Sur les PU, Pinnavaia et al. [96] ont constaté l'amélioration de la rigidité (Figure 16b) et de l'allongement à la rupture (Figure 16c) avec le taux d'argile incorporée. Cette amélioration des propriétés élastiques est attribuée à la fois à l'effet plastifiant des ions ammoniums intergaleries qui contribuent à la formation de chaînes pendantes dans la matrice et à la conformation à l'interface argile-matrice. Des travaux plus poussés ont été faits pour estimer l'impact de l'exfoliation sur le module élastique. Par exemple Osman et al. [84] ont montré une augmentation du module élastique avec l'espacement interfoliaire des feuillets de silicates sur des nanocomposites à matrice PE. Cependant, l'élongation à la rupture décroît avec la distance inter-feuillet, dû au fait que la charge n'est pas totalement délaminée.

Cho [100] a créé un modèle qui montre que les agrégats de feuillets peuvent être cassés plus facilement et donc diminuer l'élongation à la rupture et l'efficacité des renforts. Hwang et al [101] ont montré l'existence d'un taux limite de silicates (7.5%) dans des élastomères nanocomposites NBR/Na-MMT pour lequel on passe d'une structure partiellement exfoliée à une structure intercalée comportant des agrégats de feuillets et une mauvaise dispersion. Des mesures de traction ont confirmé les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) et ont montré une décroissance des propriétés de rigidité après ce taux limite. Les feuillets intercalés s'agrègent et provoquent la réduction du facteur de forme effectif. Des

études théoriques ont été réalisées par Sheng et al. [102] en prenant en compte la fraction volumique des charges, le facteur de forme ainsi que le ratio des modules entre la charge et la matrice. Contrairement aux résultats attendus, le passage d'un état d'intercalation (nombre de feuillets  $\geq 2$ ) à l'état d'exfoliation (nombre de feuillet = 1) ne provoque pas d'augmentation significative de la rigidité.

Outre le critère de l'exfoliation sur l'obtention de bonnes propriétés, les interactions charge/polymère sont également un paramètre à prendre en compte lors de l'élaboration de nanocomposites. La littérature montre des valeurs de module très différentes pour des nanocomposites avec, a priori, la même composition [103, 104]. Ces dissimilitudes de propriétés indiquent des différences soit dans les structures soit dans les interactions interfaciales responsables des propriétés.

Renner et al. [105] ont étudié trois différents silicates: la montmorillonite non-modifiée (Na-MMT), et deux voies d'organo-modification, acides aminés d'une part pour assurer la bonne adhésion avec la matrice, et amine aliphatique d'autre part pour créer des interactions faibles entre la matrice et la charge [106]. Comme attendu, la rigidité des nanocomposites augmente dans les trois cas. La rigidité de l'échantillon comportant la montmorillonite modifiée par voie acide aminé est considérablement plus importante que les deux autres cas, ce qui s'explique par la diminution de déformation des chaînes polymères dû à l'ampleur d'exfoliation et/ou aux interactions plus fortes. Les modules des nanocomposites comportant l'argile non-modifiée et l'argile modifiée par amine aliphatique sont similaires. Cela est attribué au faible taux d'exfoliation et aux interactions interfaciales faibles. Une étude réalisée par Valadares [107] sur des nanocomposites de caoutchoucs naturel à renfort de Na-MMT a mis en évidence une forte adhésion entre les feuillets d'argile et les chaînes de polymère correspondant à des interactions électrostatiques. Braganca [108] a montré sur des latex nanocomposites styrène-acrylique/MMT obtenus par simple mélange que le contre-ion joue un rôle important dans les propriétés mécaniques et morphologiques. Ceci s'explique par le rôle décisif des cations dans les interactions interfaciales, où ils forment des liaisons ioniques (ponts) avec deux constituants immiscibles qui contiennent des charges négatives (l'argile et les particules de latex).



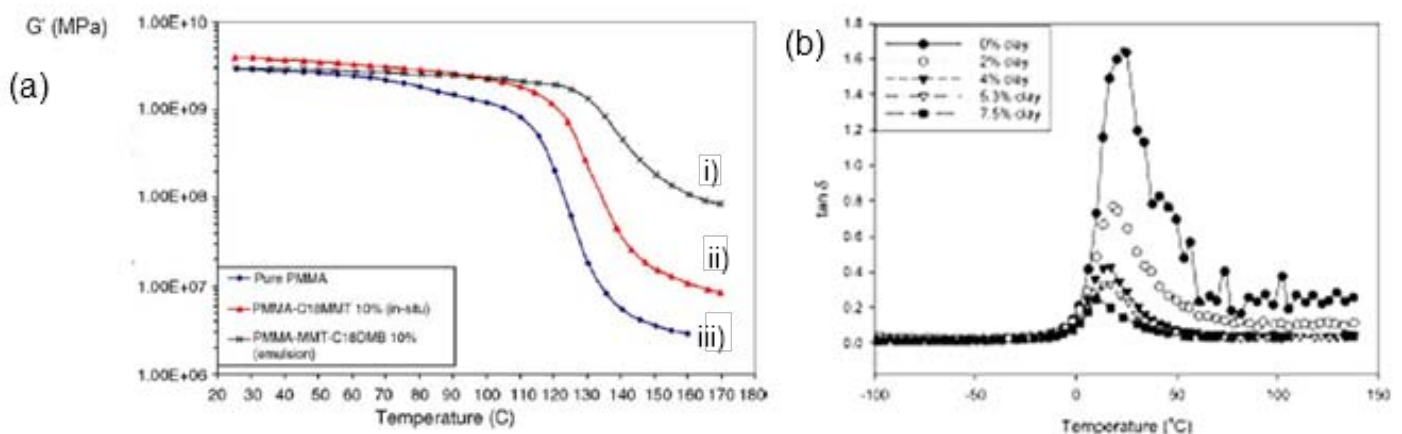
**Figure 20 :** (a) Variation de volume (test de traction) en fonction de l'allongement pour un nanocomposite PP-Bentonite et PP [109]. (b) Evolution du module élastique de nanocomposite PA-6/MMT en fonction de voies d'organo-modification (rond: acide aminé, triangle: amine aliphatique, carré: Na-MMT non modifiée)[105].

Nous avons donc vu dans une liste de références non exhaustive que l'addition de nanocharge dans une matrice polymère provoque une augmentation de la rigidité comparée au polymère pur. L'ampleur de cette hausse dépend à la fois de la dispersion des charge et des interactions polymère-charge. Parmi les trois types de nanocomposites, la forme exfoliée présente les meilleures propriétés en raison du facteur de forme important et de la surface élevée d'interactions entre les chaînes polymères et les argiles. Un article de revue récent de Fu et al. [110] traite de propriétés mécaniques élastiques en fonction du taux et de la taille des nanocharge ainsi que de l'adhésion matrice/nanocharge. D'autres travaux ont été réalisés sur des matrices différentes, notamment Fu et al. [111] avec une matrice PS et Ranade [112] avec une matrice polyamide-imide.

#### A.4.3.2. Propriétés viscoélastiques, décalage de $T_g$

L'analyse mécanique dynamique permet d'avoir accès aux propriétés mécaniques en fonction de la température et également d'examiner la mobilité des chaînes polymères à travers l'évolution de la température de transition  $T_g$ .

Commençons par examiner les propriétés liées au module de conservation. Tout comme pour les propriétés mécaniques, la dispersion des feuillets est clairement à considérer. Hasewaga et al. [113] ont mis en évidence que l'augmentation du module élastique au delà de la transition vitreuse semble liée à l'obtention d'un système exfolié. Les interactions interfaciales déterminent la façon dont les chaînes de polymères interagissent avec les feuillets d'argile, et la façon dont les nanophases créées contraignent les chaînes polymères qui les entourent. Meneghetti et al. [114] ont comparé deux méthodes de synthèse des nanocomposites PMMA/Na-MMT, la technique in situ et la technique par voie émulsion. Il s'est avéré que les nanocomposites obtenus par émulsion présentent une structure exfoliée alors que ceux obtenus par voie in situ montrent une structure intercalée. Le module de conservation de la structure exfoliée est 30 fois supérieur à celui du PMMA, celui de la forme intercalée est 10 fois supérieur.



**Figure 21 :** (a) Courbe DMTA du PMMA pur (iii), du nanocomposite PMMA/argile 10% en masse (ii) par voie in situ et par voie émulsion (i) [114], (b) Facteur de perte en fonction de la température sur des latex nanocomposites Na-MMT (DMTA à 10Hz) [115].



Noh et al. [116] ont constaté un shift de la transition  $\alpha$  correspondant au pic de facteur de perte ( $\tan \delta$ ) vers les températures hautes ainsi qu'un élargissement de la relaxation avec l'ajout de montmorillonite. Ce déplacement du pic est attribué à la baisse de mobilité des chaînes polymères due à leur confinement à l'intérieur des feuillets d'argile. De même Meneghetti et al. [114] ont trouvé une hausse de 16°C pour la forme exfoliée de nanocomposite PMMA/Na-MMT. Une légère augmentation de la température de transition vitreuse (maximum du facteur de perte  $\tan \delta$ ) a été observée avec l'augmentation du taux de MMT dans une matrice PA-6 via les travaux de Fornes et al. [94]. Burnside et al. [117] ont travaillé sur des matrices de PDMS et ont également remarqué un déplacement du pic de transition vitreuse vers les plus hautes températures.

Rao et al. [115] ont étudié les propriétés mécaniques d'un latex nanocomposite PBUA-co-PS/Na-MMT. Contrairement à Noh et al. [116], les pics de facteur de perte ont montré un décalage vers les températures plus basses lorsque le taux d'argile augmente. De plus l'amplitude du pic (fonction de la fraction volumique des chaînes de polymères dans la zone contrainte entre les feuillets) diminue avec le taux d'argile. Les auteurs attribuent ce phénomène à une sorte de cluster formé d'une nanophase (feuillets intercalés) et des chaînes de polymères moins mobiles autour des clusters. Chaque cluster forme une particule qui a un volume effectif plus grand que celui de l'argile. Structurellement, les nanocomposites sont équivalents à un polymère semi-cristallin ou les feuillets intercalés servent de phase cristalline.

Ce déplacement vers des température inférieures a également été observé par Shelley [118] sur les deux pic de transition  $\alpha$  et  $\beta$  du Nylon 6 à renfort Na-MMT.

#### A.4.4. Autres propriétés

##### A.4.4.1. Stabilité thermique et propriété anti-feu

Blumstein [72] a été le premier à mettre en évidence l'amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites à matrice polymère. Il est montré, dans le cas d'un système PMMA/MMT intercalée (10% en masse), que le nanocomposite résiste à une dégradation thermique dans des conditions où la matrice PMMA seule est complètement dégradée. Une explication possible réside dans le fait que la quantité de macromolécules se terminant par une double liaison pour le PMMA préparé par polymérisation *in situ* est plus faible que celle obtenue lors de la préparation en solution. Or le PMMA extrait n'est pas aussi stable que le PMMA nanocomposite ; le confinement du polymère présent dans les feuillets d'argile semble donc jouer un rôle prépondérant. Au cours de ces dernières années, des analyses thermogravimétriques sur une large gamme de systèmes nanocomposites à faible taux de charge ont confirmé ces observations [79, 82].

En particulier, Burnside et Giannelis [117] ont observé un comportement similaire dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé, pour lequel 10 % en masse de montmorillonite modifiée sont exfoliés. L'analyse thermogravimétrique a montré une température de décomposition de 140°C plus élevée par rapport à celle du PDMS pur. Les auteurs attribuent cette amélioration à une diminution de la diffusion des produits volatils issus de la décomposition, elle-même pouvant s'expliquer par une amélioration des propriétés barrières aux gaz liée à la présence de l'argile sous forme exfoliée.

Cependant, l'état de dispersion ne semble pas être le seul facteur important dans la stabilisation thermique, comme cela est montré par les résultats très différents obtenus suivant le type de matrice. Le mécanisme et les conditions de la dégradation semblent également avoir leur importance.

Une caractéristique des polymères techniques et de commodité dans de nombreuses applications est l'inflammabilité. L'addition de produits anti-feu classiques halogénés représente un surcoût important et ne répond plus aux normes environnementales. Les matrices polymères à renfort de feuillets de silicates présentent une amélioration non négligeable de la résistance au feu.

Le calorimètre cône est la méthode la plus efficace pour déterminer les propriétés au feu. Il est utilisé pour évaluer le dégagement de chaleur d'un matériau ou d'un produit lorsque celui-ci est exposé à un niveau contrôlé de chaleur rayonnante. Cette méthode permet en outre de déterminer l'inflammabilité, la perte de masse, la production de fumées ou la chaleur de combustion d'un matériau. Le taux de chaleur libéré (HRR pour Heat Release Rate) est le paramètre significatif de la résistance au feu. Gilman et al. [81, 82] par exemple ont montré l'efficacité de la MMT (même si elle n'est pas totalement exfoliée) sur la réduction d'inflammabilité et la stabilité thermique sur plusieurs matrices (Polystyrène PS, polypropylène PP, polyméthacrylate de méthyle PMMA, polydiméthylsiloxane PDMS et polyamide PA-6) comme l'illustre la figure 22 sur du Polypropylène :

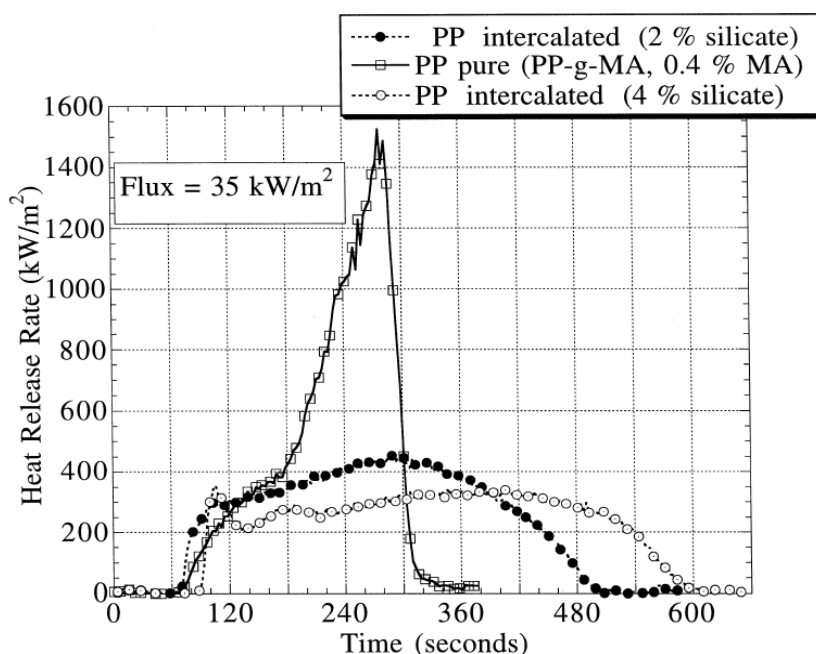


Figure 22 : Comparaison des taux de chaleur libérée pour du PPgMA pur et deux nanocomposites [81].

#### A.4.4.2. Propriétés barrières

Les propriétés de réduction d'absorption d'humidité et/ou de diminution de perméabilité à l'eau et aux gaz est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage. Le facteur de forme élevé des argiles est responsable de la réduction importante de la perméabilité aux gaz, en relation avec la tortuosité du chemin de diffusion. La perméabilité a été mesurée dans le cas de polyimides comprenant des charges partiellement exfoliées préparés par Lan et al. [95]. Le rapport entre la perméabilité du nanocomposite et la perméabilité de la matrice pure diminue de manière importante avec l'augmentation du taux de charge. Il a été montré que meilleure est la dispersion, meilleures seront les propriétés de perméabilité que le montre la représentation schématique de la diffusion de gaz sur la figure 23.

(c)

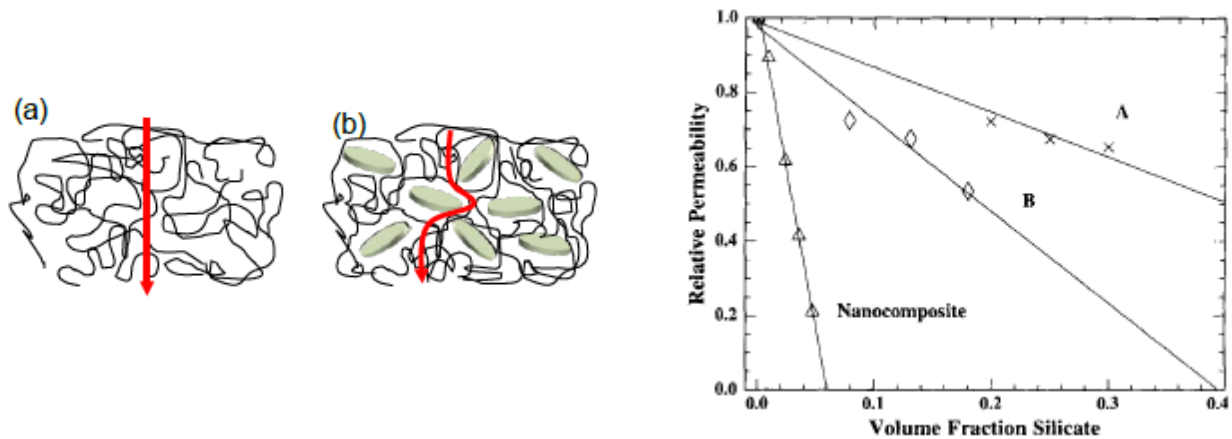


Figure 23 : représentation schématique de la diffusion de gaz à travers une matrice polymère pure (a) et à travers une matrice nanocomposite (b). (c) Perméabilité relative en fonction du taux de charge pour de nanocomposites à matrice polycaprolactone et des composites conventionnels A et B [92].

#### A.4.4.3. Applications

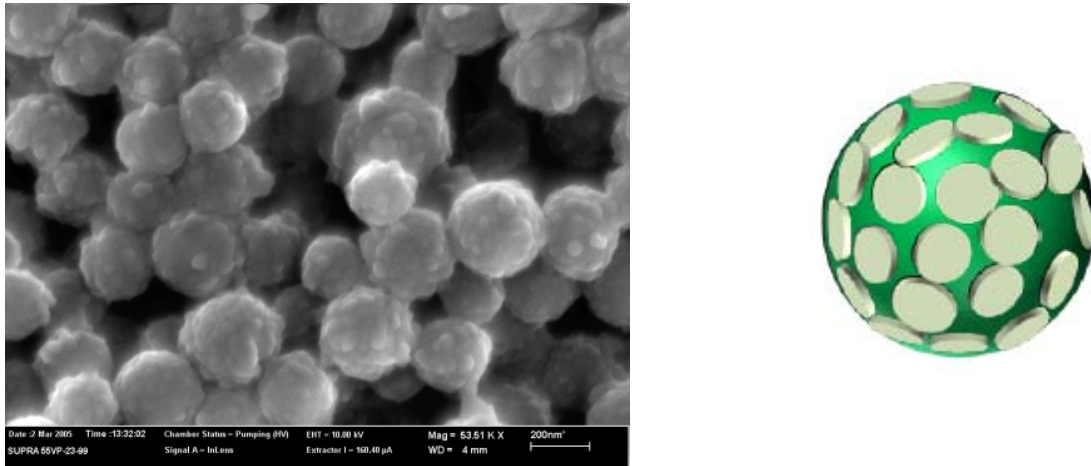
Un article de revue de Patel [119] cite les différentes applications des argiles ou argiles organo-modifiées à la fois pour le renforcement des polymères, modifiants pour peintures, encres ou encore vecteurs dans les applications thérapeutiques.

Les nanocomposites font maintenant partie des activités des grands groupes industriels mais aussi de start-ups, beaucoup plus spécialisées. Trois secteurs sont clairement identifiés : les industries de l'automobile, de l'emballage et du textile [120]. Ces trois secteurs ont su véritablement industrialiser le recours aux nanocomposites, allant ainsi plus loin que les applications, certes médiatiques, mais plus anecdotiques que sont les semelles de chaussure absorbant les chocs ou les balles de tennis à longue durée de vie. Le tableau montre la variété des matrices polymères concernées. Les renforts les plus couramment utilisés sont les feuillets de silicates dont les principaux fournisseurs sont Nanocor et Southern Clay product.

Matrice	Entreprise	Nanocharge	Propriétés	Applications
PA 6	Toyota, UBE, AlliedSignal, Nanocor, Bayer	Silicates exfoliés, 1-3 % Na-MMT	Densité et transparence équivalente ; HDT supérieure; module de traction ; module de flexion perméabilité à l'oxygène : inflammabilité : 70 % inférieure.	Automobile, équipements de jardin, télécommunications, aérospatiale, propriétés barrière, etc.
Polyoléfines, principalement PP et ses copolymères	Basell, GM, Southern Clay Product Inc., Toyota, Ford, Dow Plastics, Magna International	Smectites exfoliées en masse ; un compatibilisant est nécessaire, comme le PP-anhydride maléique _ 5 %	Faible densité faible température de transition fragile - ductile ; inflammabilité inférieure de 75 %, excellent état de surface	Automobile : planches de bord, panneaux de porte, garnitures intérieures, etc.
PS et mélanges	Toyota	Argiles traitées en surface, 4,8 % en masse	Résistance améliorée ; module d'Young supérieur de 37 % ; expansion thermique 43 % plus faible	Aérospatiale, automobile
Polyéthylène téréphtalate PET	Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval	Mise en suspension de l'argile durant la polycondensation	Transparence ; faible perméabilité ; amélioration de la résistance et de la rigidité ; faible densité	Emballage alimentaire, en particulier pour les boissons
Copolymère éthylène acétate de vinyle EVA	Nanocor, Mitsubishi	Particules smectiques Exfoliées en masse _ 5 %	Couche centrale dans les multicouches	Films d'emballage, pour les aliments sensibles à l'humidité et à l'oxygène
Polyoléfines	Toyota, Mitsui, Showa Denko, Mitsubishi	De différents types	Faible densité ; augmentation de la rigidité et de la résistance	Automobile
Poly(oxyéthylène) POM	Showa Denko, Bayer	MMT	Faible gauchissement ; faible retrait ; bonne qualité de surface ; augmentation du HDT de 45 oC ; augmentation du module de 40 %	Automobile : capot moteur

**Tableau 3 : Exemples d'applications et variété des matrices utilisées dans les nanocomposites [120].**

*Nous venons de faire un état de l'art (non exhaustif) des nanocomposites polymères/silicates en feuillets en général. Encore une fois il est nécessaire de remémorer aux lecteurs qu'une étude bibliographique plus précise sur les latex nanocomposites à renforts de laponite où de montmorillonite sera faite en introduction du ou des chapitres de la partie C. Des structures intéressantes comme les travaux de Bon et al. [121, 122] (figure 24) y seront détaillées.*



*Figure 24 : Image SEM des nanoparticules de latex PS à armure de nanoparticules de laponite.*

## A.5. Les nanocomposites à renforts de particules inorganiques

---

### A.5.1. Particules inorganiques

Les nanoparticules qui nous intéressent sont des particules de moins de 100 nm de diamètre pouvant être de différentes natures :

- Métallique (Al, Fe, Ag,...)
- Oxyde métalliques (ZnO [123], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>,...)
- Oxyde inorganique (SiO<sub>2</sub> [124])
- Autres (SiC [125])

La sélection des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques et électriques que l'on désire pour le nanocomposite. Par exemple, les nanocomposites à base de particules d'Aluminium sont souvent choisis pour leur grande conductivité, le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) pour leur faible coût et le carbure de silicium (SiC) pour leur forte dureté ou leur résistance à la corrosion [125]. Dans notre cas par exemple, les particules de CeO<sub>2</sub> présentent de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. C'est ce qui a motivé notre intérêt pour incorporer ce type de particule dans la synthèse de latex et tester les propriétés de frottement sur ces films hybrides.

### A.5.2. Préparation et synthèse

Dans le cas des nanocomposites organiques-inorganiques, la force ou le niveau d'interaction entre les deux phases est un point important. Un mélange physique ou simplement mécanique provoque des interactions assez faibles de types liaisons hydrogènes ou Van de Waals. Par contre, la création d'interactions covalentes ou ioniques entre la phase organique et inorganique ou la technique sol gel sont des méthodes souvent employées pour la préparation de nanocomposites. De nombreux travaux [123, 126-128] ont été menés sur la chimie de surface pour comprendre les effets des nanoparticules sur les matrices polymères, l'adhésion particule/matrice,...

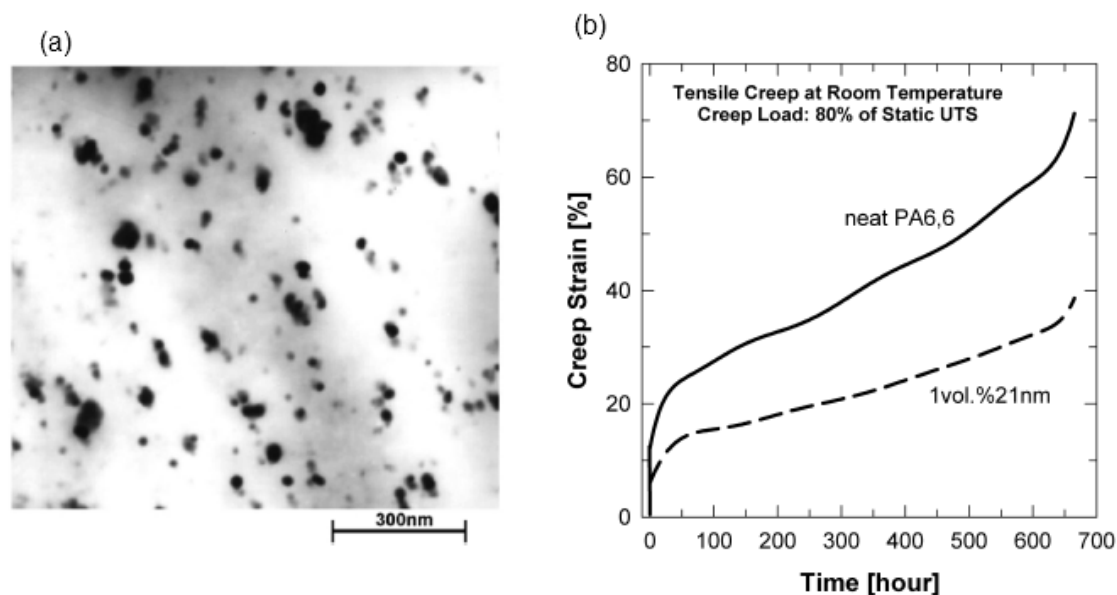
Yong et al. ont utilisé un dispersant et un agent de couplage dans un nanocomposite SiC/acétate de vinyle ester pour améliorer la qualité de la dispersion et le renforcement [129]. Différentes méthodes ont été employées pour la préparation des nanocomposites organiques/inorganiques telles que la polymérisation in-situ [127], le mélange par extrusion bi-vis [130-132], le mélange en solution [127] ou le mélange à fort taux de cisaillement [133, 134]. Par exemple, Tang et al. [123] ont utilisé deux techniques (free cast et spinning) pour préparer des nanocomposites polyacrylonitrile/ZnO.

### A.5.3. Propriétés et applications

Des nanocomposites à bases de particules inorganiques ont montré une amélioration significative des propriétés électriques, thermiques et mécaniques si on les compare aux propriétés des polymères purs. Pour du PA-6 renforcé par 5% de particules de silice de 50 nm de diamètre, une augmentation de 150% de l'allongement à la rupture, de 23% du module d'Young et de 78% de résistance au choc ont été rapportées [135]. Jiang et al. [136] ont étudié le renforcement d'une matrice ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) par des microparticules et nanoparticules de carbonate de calcium obtenus par simple mélange à l'état fondu. La matrice renforcée par les microparticules montre un module élastique supérieur mais une contrainte de traction et une résistance au choc inférieure à la matrice pure. Chen et al. [137]

ont montré que la taille des particules a une influence sur la température de transition de vitreuse. Ma et al. [126] ont montré une amélioration des propriétés électriques en introduisant des groupes fonctionnels sur des particules de  $\text{TiO}_2$  pour des nanocomposites à matrice polyéthylène PE.

Zhang et Singh [128] ont amélioré la résistance à la fracture d'une résine polyester habituellement fragile par l'incorporation de nanoparticules d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 15 nm de diamètre. Dans une autre étude, l'utilisation de ces particules a montré un accroissement de la constante diélectrique des polymères [138]. Koo et al. [133, 134] ont utilisé des particules d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  nommées Aerosil (7-40 nm) pour synthétiser différents nanocomposites à base de résine (phénolique ou époxy) pour des applications aux hautes températures. Plus récemment, des essais de fluage ont été menés par Zhang et Yang [132] sur des nanocomposites polyamide 6,6 à renforts d'oxyde de titane (Figure 25a). La résistance au fluage et la stabilité ont été bonifiées en incluant les nanoparticules (Figure 25b).



**Figure 25 : (a) Image TEM d'un nanocomposite 2% $\text{TiO}_2$ /PA6,6 après moulage par injection et (b) Evolution du fluage en fonction du temps pour une matrice PA6,6 pure (trait plein) et pour un nanocomposite 1% $\text{TiO}_2$ /PA6,6 (trait pointillé).**

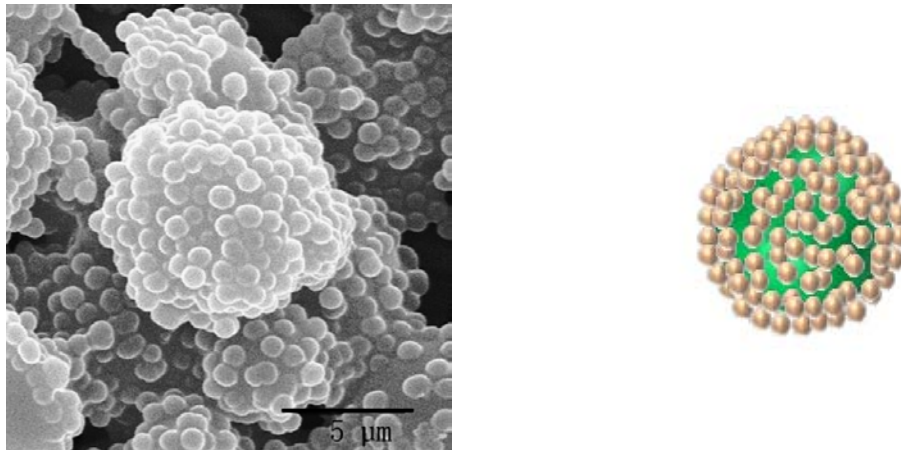
Chislom et al. [139] ont travaillé sur des nanocomposites à matrice époxy renforcées par des micro ou nanoparticules de SiC. A taux de charge égal, les nanoparticules offrent les meilleures propriétés thermiques et mécaniques. Lin et al. [140] ont montré une résistance au choc accrue grâce à des renforts de  $\text{TiO}_2$  et d'argile de taille nanométrique. De nombreux travaux ont été menés sur des mousses de polymère du fait de leur grand nombre d'applications comme l'aérospatiale, l'aéronautique, l'emballage, l'industrie automobile ou les amortisseurs. Ils présentent d'excellentes capacités à absorber de l'énergie, plus particulièrement lors de la phase de chargement d'impact [141], de bonnes résistances à l'humidité et des propriétés d'amortissement (vibration, sons, et oscillations). Mahfuz et al. [142, 143] ont modifié des mousses de polyuréthane en injectant 3% de nanosphères de  $\text{TiO}_2$  (29 nm de diamètre) par le biais de cavitation par ultrasons. Ils ont prouvé la stabilité thermique des mousses nanocomposites ainsi qu'une augmentation de la dureté et de la capacité d'absorption d'énergie [143]. Des composites sandwichs sont souvent employés dans l'industrie aéronautique ou dans les structures navales. Le matériau cœur joue le rôle le plus

important dans les propriétés de rigidité. Mahfuz et al. [144, 145] ont étudié le renforcement de ce matériau cœur en utilisant des mousses de polyuréthane renforcées par des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pour une meilleure performance des structures sandwich. Les mécanismes de dissipations d'énergie jouent un rôle primordial dans l'amélioration des propriétés des structures sandwich nanostructurées.

#### A.5.4. Emulsion de Pickering

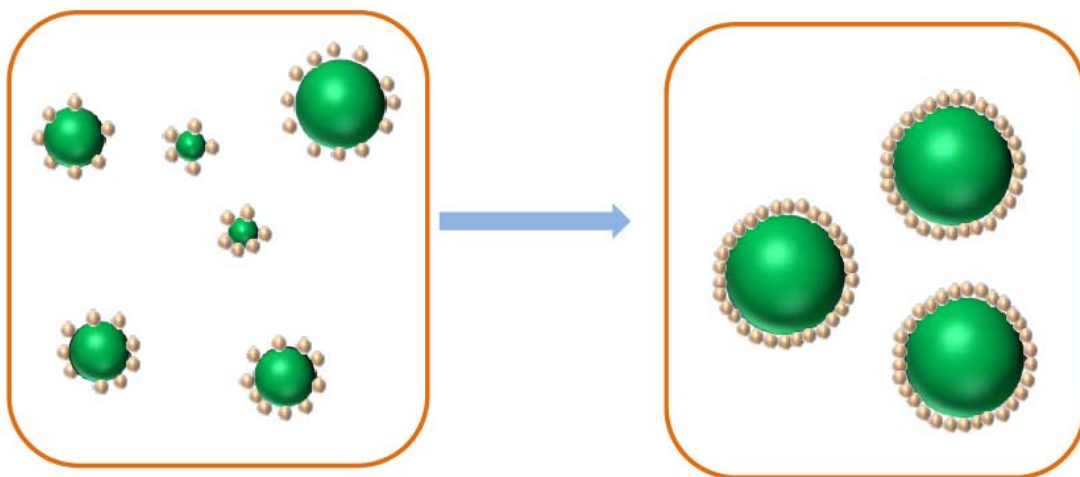
Certains nanocomposites polymère/oxyde métallique sont obtenus par émulsion de Pickering. Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides colloïdales [146]. L'effet de stabilisation des émulsions par des particules fines est connu depuis environ un siècle. Ces émulsions sont appelées « émulsions de Pickering » du nom d'un des premiers chercheurs qui a décrit ce type de stabilisation [147]. Il a établi que des particules peuvent agir comme des tensioactifs et stabilisent des émulsions huile-dans-eau. La première description de ce phénomène a été faite par Ramsden [148]; L'adsorption des particules à l'interface de deux phases est responsable de la stabilisation de l'émulsion. Les émulsions de Pickering peuvent être de type huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple. Ces systèmes connaissent un regain d'intérêt d'une part, parce qu'il est préférable de limiter l'utilisation des tensioactifs de synthèse pour des raisons écologiques, et d'autre part, parce que la fonctionnalisation de particules a connu des avancées récentes. En effet, les particules sont fonctionnalisées pour leur conférer un caractère "amphiphile" et permettre leur adsorption aux interfaces. Du fait de la présence de particules fortement ancrées aux interfaces, les émulsions de Pickering présentent des propriétés très originales comparées à celles des émulsions classiques, stabilisées par des molécules tensioactives. Elles présentent notamment une très bonne élasticité et sont plus stables que leurs homologues classiques, stabilisés par des molécules tensioactives. Ces propriétés macroscopiques peuvent se comprendre par la modification de la nature de l'interface. En effet, dans le cas classique des émulsions stabilisées par des molécules tensioactives, les interfaces sont "liquides" tandis que pour les émulsions de Pickering, la présence des particules rend l'interface "solide" et très robuste. Les travaux effectués par Binks et al. [149-151] soulignent que les phénomènes de désorption d'entités particulières d'une surface analogue nécessiteraient des énergies un millier de fois supérieures. Contrairement aux molécules tensioactives qui s'adsorbent et se désorbent continuellement, les particules solides s'adsorbent aux interfaces sous l'effet d'une agitation et de manière irréversible. Ainsi l'apport d'énergie permet non seulement de générer une grande surface de contact entre les deux phases non miscibles, mais également l'ancrage des particules à l'interface. L'énergie à apporter afin de former une émulsion stable dépend de divers paramètres principalement liés à la nature de la particule tels que son état de surface (fonctionnalisation), sa concentration, sa mouillabilité, sa dispersion, sa dimension, et des propriétés de la phase continue (pH, viscosité, force ionique).





**Figure 26 :** Image SEM de microsphères nanocomposites silice/polyaniline synthétisées par émulsions de Pickering [152].

Des émulsions de Pickering monodisperses peuvent être fabriquées par un processus dit de "coalescence limitée". Ce phénomène se produit lorsque la quantité d'interface disponible pour l'ensemble des gouttes est supérieure à la surface susceptible d'être protégée par les particules. Au début de la réaction, la distribution de taille est relativement étendue et les plus petites gouttes vont coalescer par mûrissement d'Ostwald au profit des plus grandes. Une diminution de la surface développée et une augmentation de la stabilisation a lieu suite à ce processus par la formation d'une couche plus ou moins compacte de particules. Ce processus s'arrête lorsque la densité de particules adsorbées devient suffisante pour stabiliser l'intégralité du film développé conduisant à une émulsion de distribution en taille étroite.



**Figure 27 :** Représentation schématique du phénomène de coalescence limitée apparaissant lors de la formation d'émulsion de Pickering.

Le fractionnement des gouttes et par conséquent l'apport d'énergie doit être suffisamment important de façon à promouvoir le processus de coalescence limitée. Dans le cas contraire, les gouttes seront saturées dès leur formation conduisant à une émulsion dont la distribution granulométrique ne dépendra que des conditions de fragmentation (homogénéité du cisaillement et les viscosités respectives des phases constitutives du milieu complexe [153]).

Lors de la formation d'une émulsion de Pickering, une barrière de particules colloïdales irréversiblement ancrées à la surface s'oppose donc à la coalescence des particules de polymères. La quantité nécessaire à la réalisation d'une telle émulsion peut être obtenue par un calcul simple basé sur l'hypothèse que l'aire de couverture générée par les particules inorganiques  $A_p$  en supposant un empilement hexagonal bidimensionnel compact doit être égale à la surface organique créée  $S_M$  lors de la fragmentation des gouttelettes de monomères :  $A_p = S_M$  soit  $M_p \cdot S_{cov} = N_M \cdot S_m$  avec  $N_M$  le nombre de gouttes formées après stabilisation du milieu,  $S_m$  ( $\text{cm}^2$ ) est la surface développée par une gouttelette de monomère.  $M_p$  (g) est la masse de particule inorganique et  $S_{cov}$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) la surface spécifique de couverture des particules inorganiques. La surface d'une gouttelette de monomère s'exprime par l'équation suivante :  $S_m = \pi \cdot D_m^2$  avec  $D_m$  le diamètre d'une gouttelette de monomère. La masse de monomère introduit  $M_M$  est donnée par la relation :  $M_M = N_M \cdot \rho_M \cdot v_m$  avec  $\rho_M$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) est la masse volumique de la phase monomère et  $v_h$  ( $\text{cm}^3$ ) le volume d'une gouttelette de monomère. La masse de particule inorganique nécessaire à la stabilisation d'une émulsion de diamètre moyen  $D_m$  doit satisfaire l'équation suivante :

$$\frac{S_{cov} \cdot \rho_M}{6 \cdot M_M} \cdot M_p = \frac{\rho_M}{6 \cdot M_M} \cdot A_p = \frac{1}{D_m}$$

#### A.5.5. Applications de l'émulsion Pickering à la synthèse de latex nanocomposites

Des émulsions de Pickering peuvent constituer une étape préalable pour obtenir des matériaux composites. La gouttelette d'émulsion peut être un milieu de réaction chimique, par exemple de polymérisation. De cette façon, on peut obtenir des particules de polymère sous forme sphérique ou cylindrique. Les particules qui entourent les gouttelettes constituent la couche extérieure dans ce matériau composite. Le procédé avec utilisation des émulsions de Pickering comme support de forme permet de contrôler la microstructure de ces composites. Xiao et coll. [154] ont obtenu de cette manière des matériaux composites de polyaniline à nanoparticules d'oxyde du fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); He et Yu [152] ont fait de même avec de la silice. Liu et coll. [155] ont obtenu des microsphères de polymère stabilisées par des nanoparticules de dioxyde de titane. Les matériaux de ce type peuvent être utilisés potentiellement comme photocatalyseurs pour la purification d'air et d'eau. Des microcapsules de silice comportant des particules d'argile adsorbées à leur surface ont été obtenues par Bon et Chen [121]. Les études récentes de He [156-159] montrent qu'il est possible de contrôler la nanostructure de microparticules d'oxydes métalliques de MgO, ZnO, CuO ou SiC en utilisant des émulsions de Pickering comme support de forme pour leur préparation.

La préparation de colloïdosomes [160] (capsules composées de nanoparticule) est un exemple particulier utilisant des émulsions de Pickering comme support de forme. Après préparation des émulsions, les phases aqueuses et huileuses sont éliminées par centrifugation. Ces capsules obtenues peuvent être de taille de l'ordre du micromètre ou du millimètre et leur élasticité et perméabilité sont contrôlées par la structure et la nature des particules.

## A.6. Synthèse

---

Ce premier chapitre rend compte de la pluridisciplinarité de l'étude et rappelle certaines bases sur les latex et la polymérisation en émulsion. Il traite également des propriétés mécaniques usuelles des polymères et de la tribologie. Enfin, il passe en revue différents aspects des polymères nanocomposites, pour des matrices polymères à renforts de types silicates en feuillets d'une part, et à renforts de particules inorganiques types oxyde métalliques d'autre part. Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous attacherons à décrire les systèmes et les moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser ces travaux.

# B. Systèmes étudiés et méthodes expérimentales

---

## B.0. Introduction

---

Dans cette partie, les systèmes acryliques sont décrits en insistant sur les méthodes de synthèse et les caractérisations physico-chimiques et mécaniques. La majorité des systèmes que nous avons étudiés concernent des copolymères ou matrice copolymère BuA-MMA. La plupart des polymères industriels produits en émulsion sont des copolymères résultant de la polymérisation de deux ou plusieurs monomères. La copolymérisation est une méthode performante pour construire des matériaux à propriétés plus finement contrôlées qu'en mélangeant des homopolymères souvent incompatibles. Les caractéristiques physicochimiques et les propriétés d'un copolymère dépendent beaucoup de la composition globale mais aussi de leur microstructure. Nous décrirons en premier lieu les systèmes modèles synthétisés par polymérisation en émulsion, suivis par les systèmes hybrides, acrylique/argile puis acrylique/oxyde de cérium. Les techniques et méthodes d'analyse mécanique (essai de tribologie, analyse mécanique dynamique DMTA, Traction et test d'adhésion) sont également explicitées dans cette partie. Certaines autres techniques moins fréquemment utilisées seront décrites en annexe (Langmuir-Blodgett, AFM).

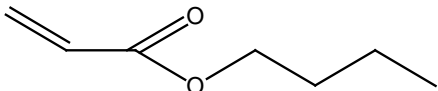
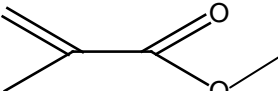
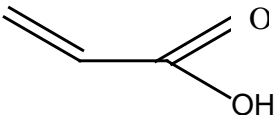
## B.1. Synthèses des latex et caractérisations physico-chimiques

### B.1.1. Systèmes modèles

Un des axes de ce doctorat concerne des latex dits modèles. Les particules de latex sont constituées de copolymères statistiques avec la particularité de posséder une écorce riche en acide acrylique. Ces systèmes à structure connue vont être étudiés afin d'apporter de nouveaux éléments dans la compréhension de certains facteurs mis en jeu lors de la formation de films et influant sur les propriétés finales des films. Nous tenterons de relier les résultats des analyses mécaniques aux résultats connus sur la distribution de tensioactif, le rôle de l'acide acrylique en fonction du pH ou la composition en monomères.

#### B.1.1.1. Synthèse

Les monomères et co-monomères utilisés pour la synthèse des latex modèles sont l'acrylate de butyle (BuA), le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acide acrylique (AA), dans des proportions variables selon le produit visé. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4. Le tensioactif utilisé lors de cette synthèse est le Dodecyl Sulfate de Sodium (SDS) et l'amorceur de polymérisation est le persulfate d'ammonium.

Monomère	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/100g à 25°C)	Tg (°C) homopolymère
Acrylate de Butyle (BuA) 	128	0.2	-49
Méthacrylate de méthyle (MMA) 	100	1.6	105
Acide acrylique (AA) 	72.1	miscible	102

**Tableau 4 : Principaux monomères utilisés pour la synthèse de systèmes modèles.**

Les synthèses sont réalisées selon un procédé semi-continu dans un réacteur à double enveloppe sous flux d'azote. Une fois la température de réaction atteinte (75°C), l'amorceur ainsi qu'une partie (10%) des monomères émulsionnés dans l'eau (pré-émulsion) sont ajoutés dans le réacteur principal contenant de l'eau et du SDS. La pré-émulsion et une solution aqueuse d'amorceur sont ajoutées durant toute la durée de réaction, soit pendant environ 3h30. Puis les ajouts sont arrêtés et la température est augmentée à 82°C et maintenue pendant au moins 1h afin d'augmenter le taux de conversion. Le latex obtenu après synthèse a un pH de 2 et un extrait sec d'environ 25%. Le diamètre moyen des particules obtenues, mesuré par diffusion quasi-élastique de la lumière, est d'environ 110 nm. Une description plus détaillée du mode opératoire (quantité de réactif, proportion, débit...) est donnée en annexe. La

composition initiale en monomère permet d'obtenir des latex avec des température de transition vitreuse de l'ordre de 5 à 10°C, leur permettant de former des films à température ambiante.

Pour les systèmes modèles, les latex ont été purifiés par dialyse : les latex bruts sont neutralisés par ajout d'une solution aqueuse de soude, jusqu'à un pH d'environ 6. Puis ils sont dialysés à travers une membrane Millipore afin d'en éliminer les impuretés hydrosolubles : sel, monomères et amorceur résiduels, tensioactif... L'eau de dialyse est renouvelée toutes les 24h jusqu'à ce que sa conductivité soit inférieure à 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### B.1.1.2. Caractérisations

Les latex modèles sont caractérisés par :

Leur taux de solide, déterminé par pesée : un échantillon de latex est placé dans une étuve à 100°C, jusqu'à ce que la masse d'extrait sec soit constante ;

- Leur taille et l'indice de polydispersité, mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière avec le Zetasizer 3000HS (Malvern Instruments). Le diamètre des particules est donné par la valeur moyenne en Z (Z<sub>Ave</sub>) ;
- Leur pH
- Leur T<sub>g</sub> mesurée par DSC (Differential Scanning Microscopy) (20°C/min)

Le Tableau 5 montre les caractéristiques des différents latex synthétisés.

Latex	Composition			Taille des particules (nm $\pm 1\text{nm}$ )	Indice de polydispersité (% $\pm 1\%$ )	pH après synthèse	Conversion (%)	T <sub>g</sub> DSC (°C)
	BuA (wt%)	MMA (wt%)	AA (wt%)					
<b>BuA/MMA 1</b>	<b>59.5</b>	<b>59.5</b>	<b>1</b>	<b>102</b>	<b>4.2</b>	<b>2.0</b>	<b>90</b>	4.4
<b>BuA/MMA 4</b>	<b>58</b>	<b>38</b>	<b>4</b>	<b>111</b>	<b>10.4</b>	<b>2.0</b>	<b>94</b>	8.7

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques des latex modèles testés.

### B.1.1.3. Post-addition et ajustement du pH

Après dialyse, des échantillons sont constitués. Deux types d'opération peuvent être effectués : soit une post-addition de SDS, soit un ajustement du pH.

Le taux de SDS varie de 1.5 à 9%. Il est exprimé en pourcentage par rapport à la masse totale de solide (SDS + polymère). Le SDS est ajouté sous forme aqueuse et les échantillons sont agités durant 15 min. On les laisse ensuite reposer 4 heures avant dépôt.

Le pH est ajusté à 2 par ajout de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique (0.2 M) ou à 9.5 par ajout de solution de soude (1 M). Les latex après dialyse seront également testés sans être ajusté (leur pH est de 4.5).

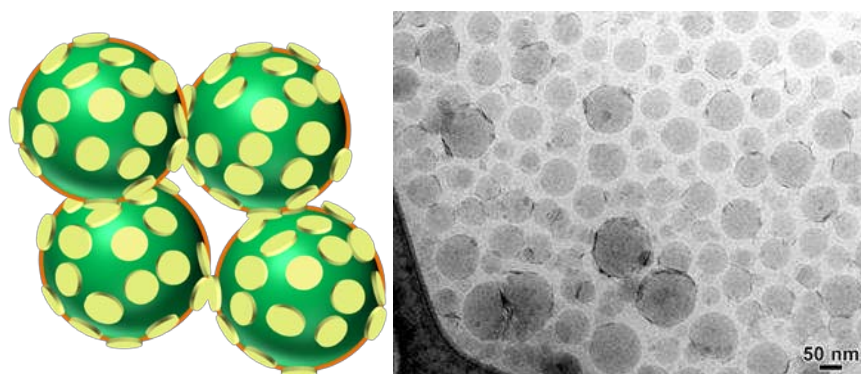
### B.1.2. Systèmes nanocomposites acrylique/silicates en feuillets

Les latex composites utilisés dans cette étude sont composés d'une phase polymère acrylique et d'une argile qui constitue la phase minérale. Deux types d'argile ont été utilisés, la laponite et la montmorillonite suivant les laboratoires. En effet, trois laboratoires partenaires du projet Napoleon ont synthétisé leurs latex selon des méthodes différentes. Une matrice commune MMA/BuA 50/50 a cependant été choisie. Ces latex hybrides structurés à l'échelle nanométrique ont des propriétés de surface souvent prépondérantes par rapport aux propriétés de volume ce qui peut bouleverser totalement le comportement global du matériau. L'étude de ces matériaux va permettre de comprendre la relation entre les différentes microstructures et les propriétés finales des films.

Les systèmes hybrides polymère/laponite ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP) à Lyon, partenaire du projet Napoleon. Ces latex sont synthétisés par polymérisation en miniémulsion et tous les détails se trouvent dans les travaux de V. Mellon [161]. La laponite est introduite dans les latex selon deux modes opératoires différents : La méthode I consiste à ancrer les disques de laponite à la surface des particules alors que l'objectif de la méthode II est d'incorporer l'argile à l'intérieur des particules de polymères.

#### B.1.2.1. Voie de synthèse 1

La méthode 1 consiste à d'abord modifier la laponite en échangeant une partie des cations de compensation par un amorceur cationique, le chlorhydrate de 2,2-azobis(2-méthyl propionamide) (AIBA). Puis la laponite est dispersée dans l'eau en présence d'un tensioactif anionique, le Dowfax 2A1 et d'un agent peptisant, le pyrophosphate de tetrasodium ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). L'agent peptisant contribue à la dispersion de la laponite en neutralisant les charges positives initialement au bord des feuillettes. Le mélange de monomères, BuA/MMA 50/50, est ensuite ajouté en même temps qu'un composé hydrophobe (Norsocryl). Une deuxième source de radicaux (ACPA) est ajoutée au début de la réaction pour augmenter la conversion. La morphologie des particules a été vérifiée par cryo-microscopie électronique en transmission par les partenaires du projet européen. La Figure 28 montre que les particules obtenues par la méthode 1 sont assez polydisperses en taille et possèdent une structure dite armurée (les disques de laponite entourent les particules de polymère). Les particules les plus grosses sont entièrement recouvertes de laponite conformément à ce qui était attendu. Les particules les plus petites ne sont que partiellement recouvertes de laponite.



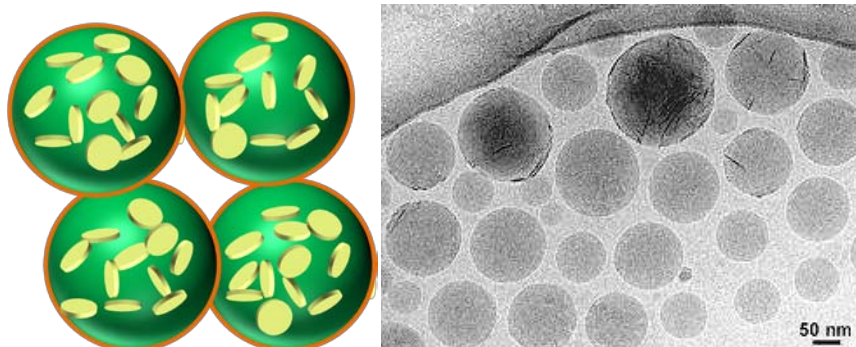
**Figure 28 :** (a) Représentation schématique de la morphologie visée de particules nanocomposites polymère/laponite synthétisées par la méthode 1 et (b) Image cryo-TEM de particules synthétisées par miniémulsion du MMA/BuA et 7% en poids de Laponite « intercalée AIBA ».

#### B.1.2.2. Voie de synthèse 2

Pour la méthode 2, la laponite subit une double modification. Un silane, le  $\gamma$ -methacryloxypropyltriméthoxysilane ( $\gamma$ -MPTMS), est greffé sur les bords des feuillettes de laponite et les cations  $\text{Na}^+$  situés sur les faces basales sont échangés avec du bromure de dodécylidiméthylammonium (DDAB). Cette double modification permet une meilleure compatibilité de la laponite, initialement hydrophile, avec les monomères (BuA/MMA 50/50) et permet donc sa dispersion dans la phase organique. La miniémulsion du mélange monomères/laponite est réalisée en présence de tensioactif (Dowfax) et d'un composé hydrophobe (Norsocryl). Les images Cryo-TEM (dont une est présentée sur la Figure 29)



montrent plusieurs types de localisations des disques de laponite à la fois piégés à l'intérieur des particules et autour. La structure obtenue est à la fois une structure intercalée et exfoliée.



**Figure 29 :** (a) Représentation schématique de la morphologie visée de particules nanocomposites polymère/laponite synthétisées par la méthode 2 et (b) Image cryo-TEM de particules synthétisées par miniémulsion du MMA/BuA et 7% en poids de Laponite « organo-modifiée MPTMS/DDAB » par la méthode 2.

Le Tableau 6 montrent les résultats des caractérisations des latex nanocomposites (caractérisés au LCPP par V. Mellon [161]) :

Latex	Méthode	Taux d'organo-laponite(%)*	Taille de particules (nm)	Conversion	Taux de solide (%)
0%_R1	1	0	102	99.6	≈20
3%_R1	1	2.7	108	78.7	≈20
6%_R1	1	6.1	124	86.9	≈20
0%_R2	2	0	107	100	≈20
3%_R2	2	3.1	120	85.1	≈20
7%_R2	2	7.4	122	86.2	≈20

\* en pourcentage massique par rapport au monomère BuA+MMA

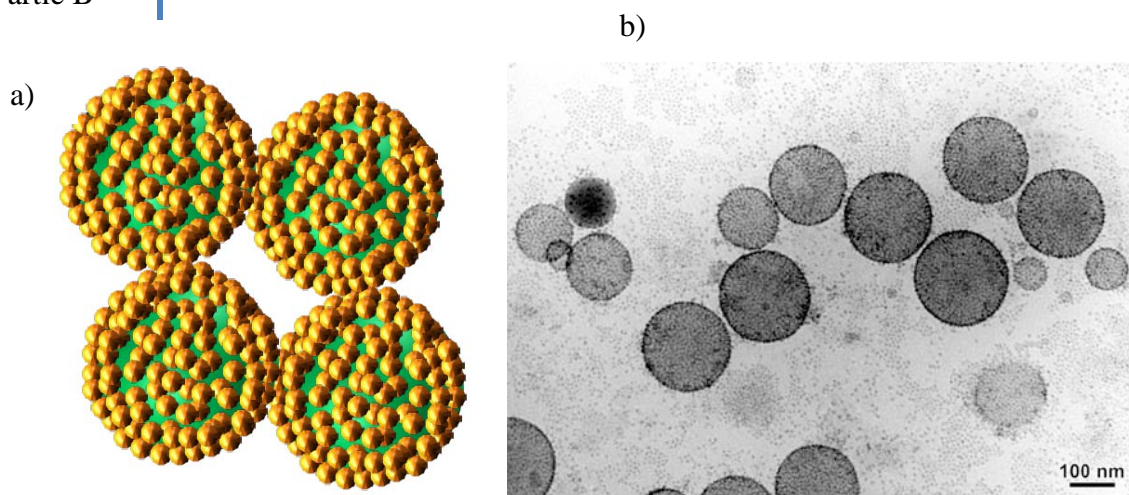
**Tableau 6 :** Caractérisations physico-chimiques des latex nanocomposites LCPP.

### B.1.3. Systèmes nanocomposites acryliques/CeO<sub>2</sub>

Dans le but d'étudier une autre forme de renfort et l'influence sur les propriétés mécaniques de films de latex, des synthèses de latex nanocomposites acryliques/CeO<sub>2</sub> ont été réalisées au LCPP de Lyon.

#### B.1.3.1. Principe

Les émulsions de Pickering sont des dispersions de deux liquides non miscibles stabilisées par des particules solides colloïdales. Dans le domaine des émulsions de Pickering, l'oxyde de cérium n'a pas encore été utilisé. Pourtant ce dernier peut parfaitement jouer le rôle de stabilisant en raison de sa taille nanométrique de l'ordre de 7 nm et de sa surface chargée positivement à pH acide. Notons aussi qu'il présente un grand intérêt dans de nombreuses applications industrielles telles que les peintures, vernis, polissage du verre, résistance à l'abrasion et filtre anti UV. La Figure 30 montre une représentation schématique des nanoparticules de latex hybrides à renforts d'oxyde de Cérium.

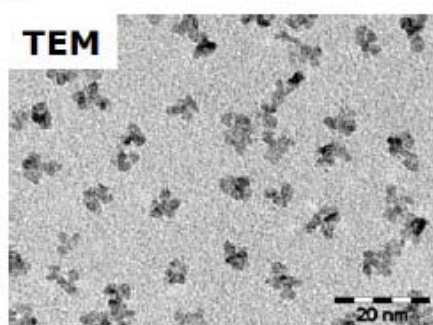


**Figure 30 : Représentation schématique des nanoparticules hybrides de latex acryliques à renforts  $CeO_2$  (a) et image cryo-TEM des nanoparticules composites (b).**

Utilisé seul, l'oxyde de cérium n'a pas tendance à se mettre à la surface des gouttelettes de monomères. En se basant sur l'affinité de  $CeO_2$  avec les composés carboxyliques, l'idée est d'introduire un agent de complexation ou un co-monomère hydrophile dans la phase organique pour augmenter l'affinité des nanoparticules. L'acide méthacrylique a été choisi, il est capable d'établir des liaisons hydrogènes ou des liaisons électrostatiques avec les groupements hydroxyles des nanoparticules qui viennent se mettre à l'interface des gouttelettes de monomères. C'est la complexation des nanoparticules d'oxyde de cérium par l'acide méthacrylique qui augmente leurs affinités pour la phase organique et conduit les nanoparticules inorganiques à l'interface eau/monomère.

### **B.1.3.2. Les nanoparticules de $CeO_2$**

Par précipitation d'un sel  $Ce^{4+} (NO_3^-)_4$  à pH acide on obtient des nanocristallites de céromite  $CeO_2 (HNO_3)_{0.5} (H_2O)_4$  qui se redispersent spontanément dans l'eau pour former un sol colloïdal stable pour une gamme de pH allant de 0.5 à 2.5 (taux de solide 20%). Les nanoparticules ont une taille de 7 nm (forme ellipsoïdale), une densité de  $6.5g/cm^3$  et une surface spécifique de  $220 m^2/g$ . La surface des monocristaux est couverte de contre-ions hydroxyles et de nitrates liés par des liaisons covalentes.



**Figure 31 : Image TEM de la dispersion aqueuse de  $CeO_2$**

Le taux optimal d'acide méthacrylique est déterminé en réalisant des mesures de taille de particules en fonction du taux d'acide. Un taux entre  $1.8$  et  $1.9 \mu mol/m^2$  est nécessaire pour obtenir les plus petites tailles de particules.

### B.1.3.3. Protocole expérimental

La synthèse se fait par Emulsion de Pickering en batch. Le mélange organique de monomères (matrice MMA/BuA 40 : 60 et le co-stabilisant acide méthacrylique) et le mélange aqueux (sol  $\text{CeO}_2$  + eau) sont introduits dans le réacteur et purgé à l'azote. La réaction démarre à l'ajout de l'amorceur AIBA (préalablement dégazé). La Figure 32 montre le principe de cette polymérisation.

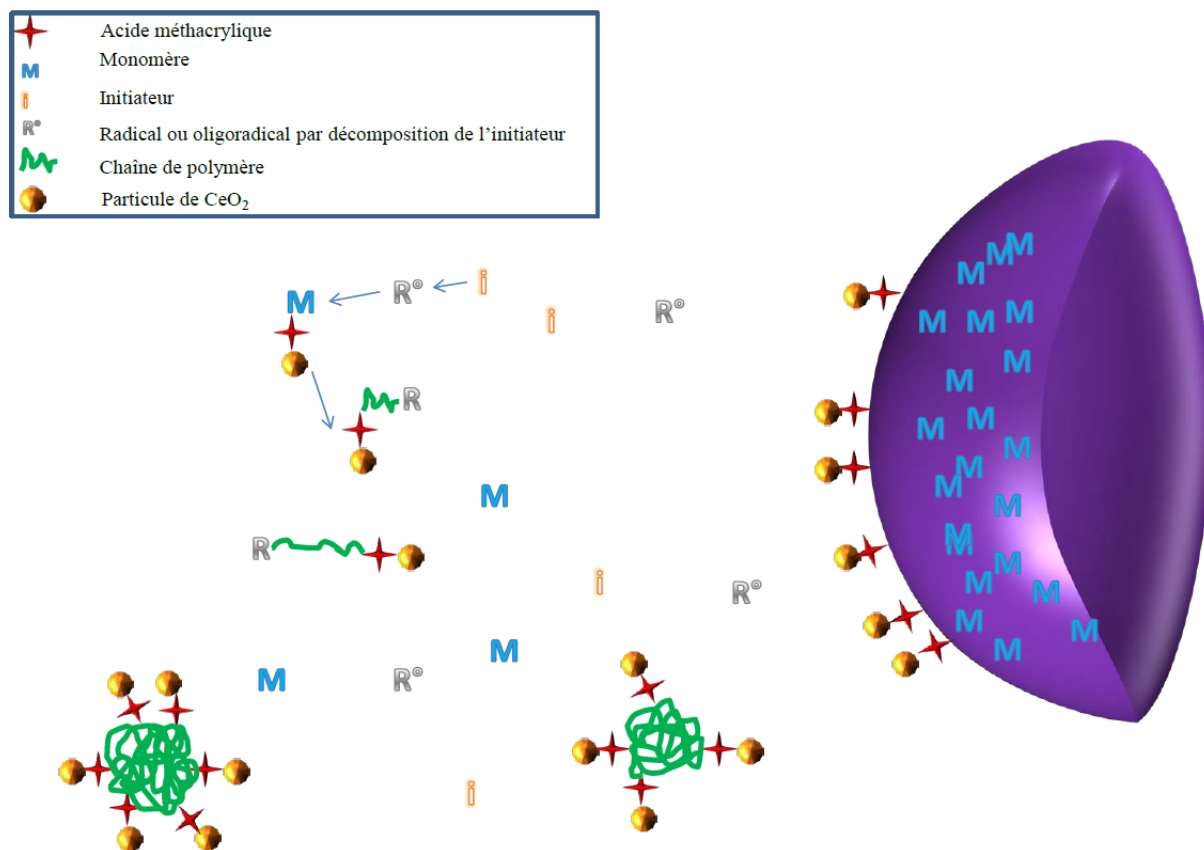


Figure 32 : Représentation schématique de la polymérisation de Pickering de nanoparticules de latex hybrides à base d'oxyde de Cérium.

Le Tableau 7 montre les principales caractéristiques des latex hybrides à base d'oxyde Cérium.

Latex	$\text{CeO}_2(\%)*$	Dp (nm)	Polydispersité	Conversion (%)	Taux de solide
L35	35	208	0.041	94.6	21.4
L25	25	214	0.027	100	22.2
L15	15	228	0.04	100	20.4
L5	5	279	0.042	100	18.5
L2.5	2.5	264	0.051	100	18.7
L0_CTAB	0 (blanc avec TA)	67	0.06	99.5	16.8
L0	0 (blanc sans TA pH ajusté avec $\text{HNO}_3$ )	751	0.724	100	17.9

\* en pourcentage massique par rapport au monomère BuA+MMA

Tableau 7 : Caractérisations physico-chimiques des latex nanocomposites  $\text{CeO}_2$

## B.2. Caractérisations mécaniques des films

### B.2.1. Préparation des films

#### B.2.1.1. Couches minces

Les conditions de séchage résultent d'études et de choix faits au niveau du projet intégré européen Napoleon dans un souci d'uniformisation, afin de faciliter la comparaison des résultats des laboratoires partenaires.

Les films ont été préparés sur des lames de verre dont les dimensions sont celles d'une lame de microscope classique (25mm x 75mm). Les lames sont nettoyées avec de l'éthanol puis séchées sous flux d'azote. Un volume précis de latex est ensuite simplement déposé sur les lames à l'aide d'une micropipette. Le volume déposé dépend de l'extrait sec du latex et est ajusté pour avoir une épaisseur finale du film sec d'environ 80  $\mu\text{m}$ . Le latex est séché sous atmosphère statique contrôlée :  $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $55\% \text{ HR} \pm 5\% \text{ HR}$  pendant au moins 10 jours et jamais plus de 15 jours. La température est contrôlée par le système de climatisation de la pièce. L'humidité de l'enceinte dans laquelle le latex sèche est contrôlée par une solution sursaturée de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , celle-ci peut augmenter jusqu'à 65% HR pendant le séchage de certains latex.

L'épaisseur est contrôlée par profilométrie optique (microscopie optique en lumière blanche, STIL Micromesure, capteur optique CHR 150) comme le montre la Figure 33.

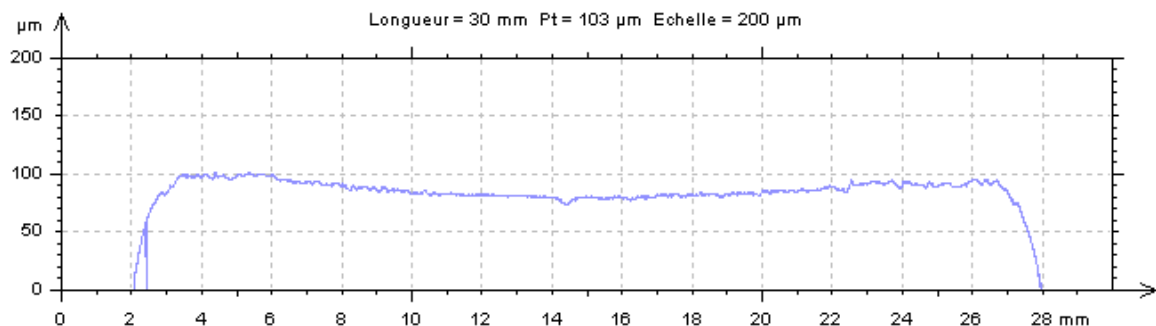


Figure 33 : Profil d'épaisseur des films de latex déposés sur lame de verre.

#### B.2.1.2. Films épais

Des films épais ont été réalisés dans des moules en PTFE de dimension (6cm\*6cm\*1.5cm) à température contrôlée ( $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). Les moules sont alors placés sous une cage en plexiglas limitant le flux d'air et les protégeant des poussières. Les films de latex obtenus atteignent une épaisseur moyenne de  $1\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$ .

### B.2.2. Le Micro-Visio-Scratch et les essais de frottement sur couches-minces

Un des principaux outils pour notre étude est un tribomètre dont le fonctionnement va être détaillé ci-après.

#### B.2.2.1. Descriptif du montage

Il est bon de rappeler que nous parlerons de rayure lorsqu'une trace est laissée par un corps sur une surface et de frottement pour une absence de trace. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la rayure ou du frottement sur un matériau, il est nécessaire de

suivre in-situ l'image du contact à tout moment. En particulier pour les matériaux polymères qui ont un comportement mécanique très sensible à la température et à la vitesse. Il est cependant possible d'étudier le sillon post-mortem laissé sur certains polymères à comportement élastoplastique puisque le sillon généré n'évolue plus dans le temps. Le dispositif expérimental utilisé, le « micro-visio-scratch » élaboré par Gauthier [31, 162] et al. est un appareil de rayure équipé d'une caméra destinée à visualiser la rayure. Il est constitué d'une table motorisée supportant une enceinte thermique contenant l'échantillon. La force normale est appliquée sur une pointe immobile et au dessous de l'enceinte est placée une caméra CCD permettant à tout instant d'avoir une vision in situ du contact à travers l'échantillon transparent. La gamme de force normale applicable s'étend de 0.05 N à 25 N. La vitesse de déplacement est réglable, de  $10 \mu\text{m.s}^{-1}$  à  $15 \text{mm.s}^{-1}$  et la température des essais peut varier de  $-70^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$ . Tous ces paramètres sont contrôlés et mesurés via un ordinateur. Les données récupérées sont l'aire de contact in situ, et de manière plus générale, la géométrie du contact et du sillon, ainsi que la force tangentielle. La Figure 34 montre une représentation schématique (a) ainsi qu'une photographie du dispositif expérimental du Micro-Visio-Scratch.

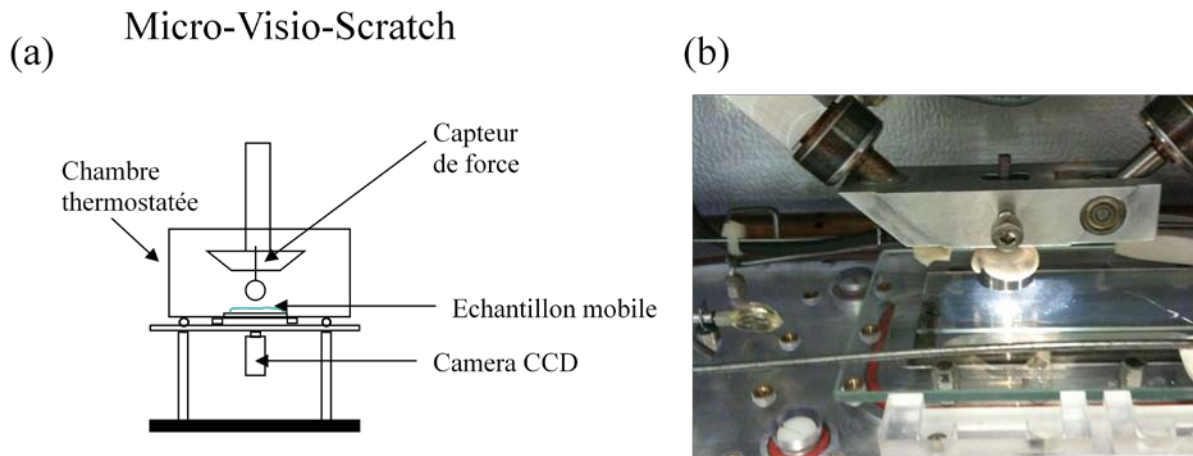


Figure 34 : (a) Représentation schématique du dispositif expérimental du Micro-Visio-Scratch et (b) photographie d'une expérience sur couches minces.

#### B.2.2.2. Protocole expérimental

Tous les essais ont été réalisés avec un frotteur en forme de bille d'acier poli et lavé de rayon de courbure égal à 12.5 mm. Le lavage s'effectue à l'éthanol puis à l'eau entre chaque essai. On sèche ensuite la bille sous azote.

##### B.2.2.2.a. Essai pour construction de courbes maîtresses

Les essais sont réalisés de la manière suivante : pour chaque température, la force normale est fixée à 0.5N et la pointe glisse à une vitesse qui croît par paliers allant de  $0.001 \text{mm.s}^{-1}$  à  $10 \text{mm.s}^{-1}$ . Ces essais isothermes sont effectués pour sept températures différentes, typiquement entre  $-50^\circ$  et  $+50^\circ\text{C}$  afin de passer la  $T_g$  des couches minces de latex. Pour chaque palier de vitesse, une image in-situ de l'aire de contact est enregistrée.

### B.2.2.2.b. Essai à force normale progressive et à vitesse constante

Pour ce type d'essai, la force normale croît par paliers de 0 à 2 N pendant que la pointe glisse à vitesse constante de  $0.05\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , à une température de  $(30^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C})$ .

### B.2.2.2.c. Reproductibilité

La reproductibilité des essais a été testée sur un film de polymère à température ambiante pour un essai à palier de vitesse (Figure 35). La reproductibilité est considérée comme satisfaisante.

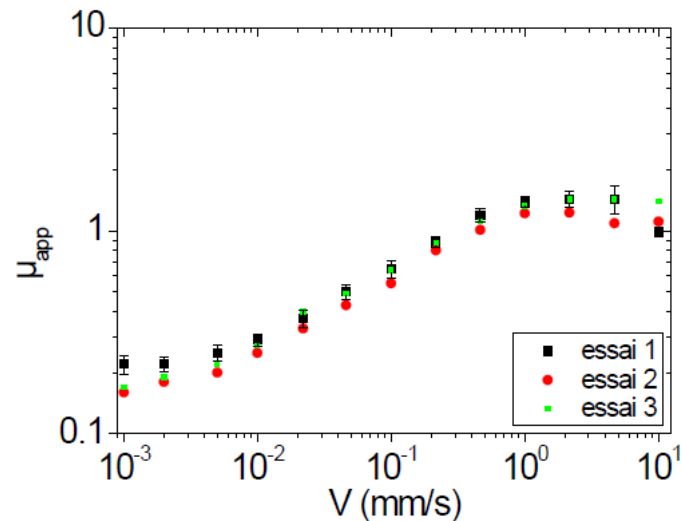


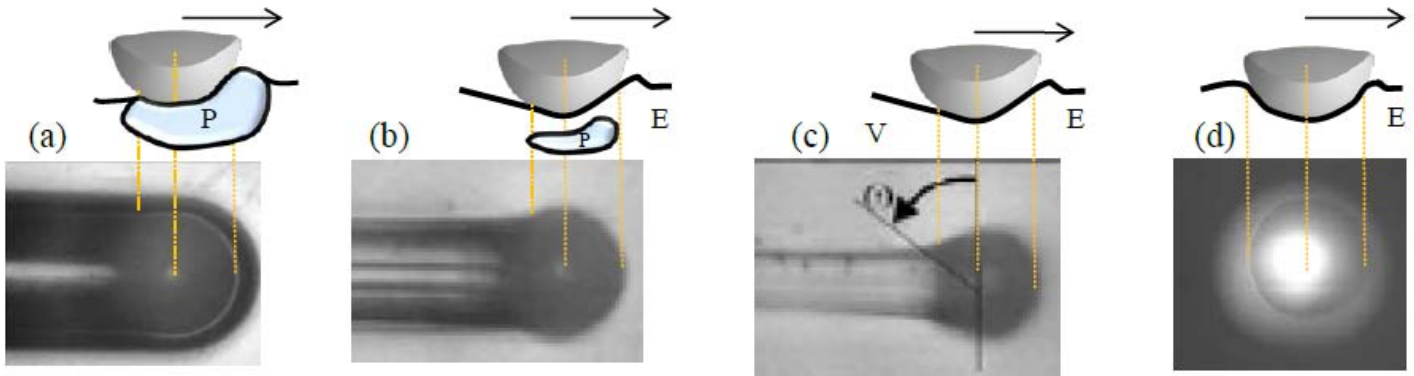
Figure 35 : *Reproductibilité du coefficient de frottement apparent en fonction de la vitesse de glissement sur un film de latex (Température=24°C).*

### B.2.2.3. Analyses des images et détermination du frottement vrai

Le contact entre la pointe et la surface se traduit par une forme et une dimension différente selon les conditions d'essais, comme la température, la vitesse, la géométrie de la pointe ou la loi de comportement du polymère.

#### B.2.2.3.a. Apport de la vision du contact

Les premiers travaux de Gauthier et al. [31, 162] ainsi que les travaux de Lafaye et al. [163-165] sur le Micro-Visio-Scratch, ont montré que lors d'un essai en contact tangentiel de glissement-rayure sur du PMMA, quatre familles de contact peuvent être définies selon le taux de plasticité et du rapport épaisseur du relâchement élastique sur l'enfoncement de la pointe (Figure 36). Le contact plastique (a), le contact élastoplastique avec l'apparition de plasticité croissante dans le contact (b), le contact viscoélastique (c) et enfin le contact élastique où le taux de plasticité dans le contact est nul.



**Figure 36 : Quatre types caractéristiques de contact sur polymère : plastique P (a), élastoplastique E+P (b), viscoélastique V+E (c), et élastique E (d) (les échelles des images sont différentes,  $\omega$  est défini comme l'angle de retour).**

Gauthier et al. [162] ont montré que la part liée à la réponse mécanique du matériau (de par ses propriétés massiques) détermine la géométrie du contact (forme et dimension). La forme de contact est symétrique dans le cas d'un contact élastique, légèrement dissymétriques dans le cas des contacts viscoélastiques et tendra vers une dissymétrie importante dans le cas de contacts plastiques. Ces travaux permettent d'étudier les évolutions expérimentales du frottement en fonction de la température  $T$ , de la force normale  $F_n$  ou encore de la vitesse de glissement  $V$ . Grâce à la vision in-situ de l'aire de contact, Lafaye et al. [163] ont proposé un modèle de frottement, basé sur les lignes d'écoulements 3D de la matière autour de l'indenteur permettant de séparer la part adhésive  $\mu_{adh}$  et la part d'obstacle  $\mu_{def}$  dans le frottement apparent  $\mu_{app}$ . Lors du glissement d'une pointe rigide sur une surface de polymère, l'aire de contact est la somme de l'aire frontale et d'une aire à l'arrière du contact. La réponse globale du matériau et la géométrie de contact peuvent ainsi évoluer en fonction de la vitesse de rayage et/ou de la température. Il a été montré que la rayure sur polymères est accompagnée d'un relâchement élastique qui recouvre une partie du contact dorsal. Le retour élastique peut être défini par l'angle  $\omega$  (Figure 13). Dans le cas d'un contact élastique,  $\omega$  est égal à  $90^\circ$ . A l'inverse, pour un contact totalement plastique,  $\omega$  est égal à  $0$ . La difficulté réside dans la prise en compte de ce retour pour relier le frottement vrai et le frottement de déformation au frottement apparent.

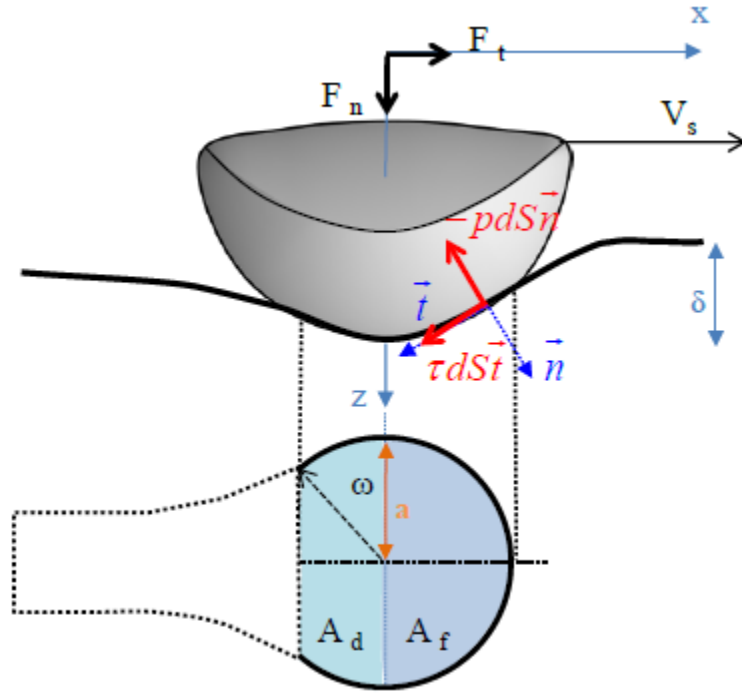
#### B.2.2.3.b. Détermination du frottement par analyse inverse

En tous points de ces lignes d'écoulements de la matière autour de la pointe, une action élémentaire de force normale et scission tangentielle peut être définie par :

$$\vec{N} = -pdS \vec{n}$$

$$\vec{T} = \tau dS \vec{t}$$

Le principe du modèle des lignes d'écoulement est schématisé sur la Figure 37 qui représente l'action d'un frotteur hémisphérique sur un film de polymère. L'aire de contact correspondante illustre le cas d'une réponse viscoélastique (angle de retour  $\omega$ ).



**Figure 37 : Illustration schématique sur le principe du modèle développé par Lafaye et al. et aire de contact correspondante dans le cas d'une réponse viscoélastique.**

Les expressions des forces normales et tangentielles sont :

$$\vec{F}_n = F_n \vec{z} = [(Ap + B\tau)S_n] \vec{z}$$

$$\vec{F}_t = F_t \vec{x} = [(Cp + D\tau)S_n] \vec{x}$$

Avec

$$A = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{f}_i \cdot z dS \quad B = -\frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{f}_i \cdot z dS$$

$$C = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{f}_i \cdot x dS \quad D = \frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{f}_i \cdot x dS$$

Si on pose que le rapport entre la scission locale et la pression locale définit le frottement local  $\mu_{loc}$  alors le frottement apparent  $\mu_{app}$  s'exprime par :

$$\frac{F_t}{F_n} = \mu_{app} = \frac{C + D\mu_{loc}}{A + B\mu_{loc}}$$

La relation entre le frottement local et le frottement apparent nécessite le calcul des quatre intégrales A, B, C et D, qui sont les intégrales des actions élémentaires locales de pression et de scission. La connaissance de ces quatre intégrales ainsi que de l'angle de retour  $\omega$  permettent le calcul de l'aire réelle de contact. Si le coefficient de frottement apparent ainsi que la forme du contact sont connus, le coefficient de frottement local vrai peut être calculé à

partir de :

$$\mu_{loc} = \frac{A\mu_{app} - C}{D - B\mu_{app}}$$



## B.2.2.3.c. Longueurs caractéristiques adéquates dans l'étude du frottement

Les essais de rayure s'effectuent à vitesse donnée. Les propriétés mécaniques des polymères dépendent de la fréquence à laquelle elles sont mesurées. Briscoe et al. [47] ont introduit la vitesse de déformation  $\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon}$  définie par le rapport de la vitesse de glissement

( $V$ ) sur la largeur de rayure ( $l$ ) observée post mortem.  $\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{V}{l} = \frac{V}{2a}$  avec  $a$  le rayon de contact.

Si cette vitesse de déformation semble valable pour une grandeur en volume telle que la pression de contact, la définition semble plus discutable pour le cisaillement interfacial, grandeur de surface. En effet, Charrault [40] a souligné la possibilité de définir une vitesse de déformation impliquant une hauteur  $e$  représentant l'épaisseur de la couche de polymère,

voire une épaisseur de couche cisillée  $h$  sous la forme :  $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{V}{e}$  ou  $\dot{\lambda} = \frac{d\lambda}{dt} = \frac{V}{h}$

Comme  $e \ll a$ , cette nouvelle définition peut amener un décalage du pic de frottement. La difficulté réside dans l'évaluation de la couche cisillée, tant par son épaisseur que par les contributions aux interfaces tels que l'adhésion ou la tension de surface qui sont compris à un niveau microscopique.

Dans un premier temps et pour des raisons de simplicité, les courbes de cisaillement seront construites en fonction d'une vitesse de déformation commune à savoir celle définie pour la pression de contact ( $\dot{\varepsilon} = \frac{V}{2a}$ ). Dans les chapitres de résultats, nous discuterons de ces

longueurs caractéristiques mis en jeu dans les essais de frottement et nous tenterons de les relier aux mesures volumiques.

## B.2.2.3.d. Cas des films de latex

Dans le cas de nos couches minces, deux principaux types d'images se dégagent des essais suivant la température d'essai :

- Pour  $T < T_g$ , une surface de contact symétrique d'un diamètre de l'ordre de 250  $\mu\text{m}$  correspondant à un contact de type élastique qui ne varie pas en fonction de la vitesse.
- Pour  $T > T_g$ , une surface de contact dissymétrique de taille variable selon la température (de 500 à 1300  $\mu\text{m}$ ) correspondant à un contact de type viscoélastique qui varie en fonction de la vitesse.

La Figure 38 montre la comparaison d'aire de contact d'une bille d'acier de  $R=12.5$  mm sur le même film de latex mais à deux températures différentes. Une température inférieure à la  $T_g$  sur la Figure 38 (a) ( $-20^\circ\text{C}$ ), et supérieure à la  $T_g$  sur la Figure 38 (b) ( $+10^\circ\text{C}$ ).

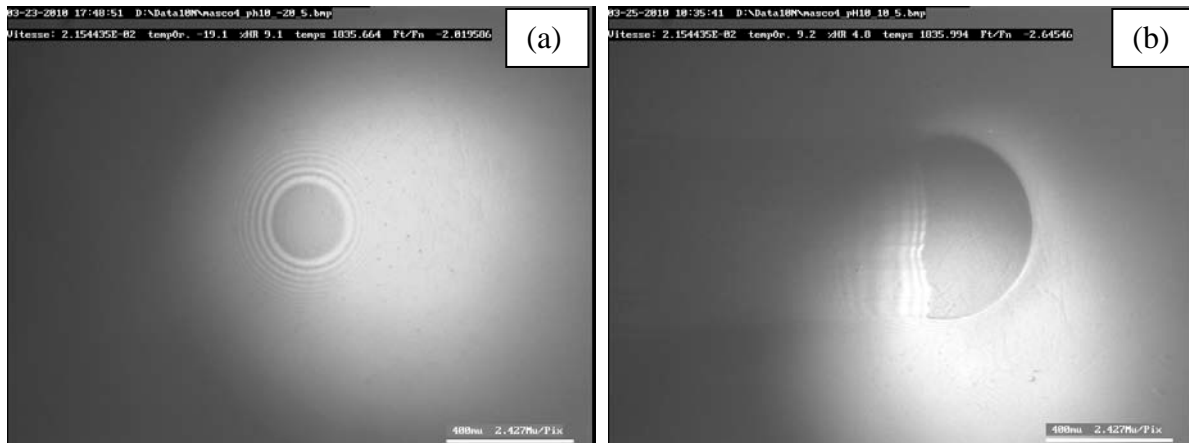


Figure 38 : Aire de contact lors du frottement d'une bille d'acier de  $R=12,5$  mm sur un film issu du latex BuA/MMA 4\_pH10 à  $-20^{\circ}\text{C}$  (a) et à  $+10^{\circ}\text{C}$  (b) à  $V=2,15 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour des températures très proches de la  $T_g$ , la transition est visible selon la vitesse de glissement. En effet, l'augmentation de la vitesse de glissement augmente la vitesse de déformation représentative et la réponse globale du matériau polymère change, les contraintes sous le contact augmentent, et de ce fait le rayon de contact diminue comme l'illustre la Figure 39.

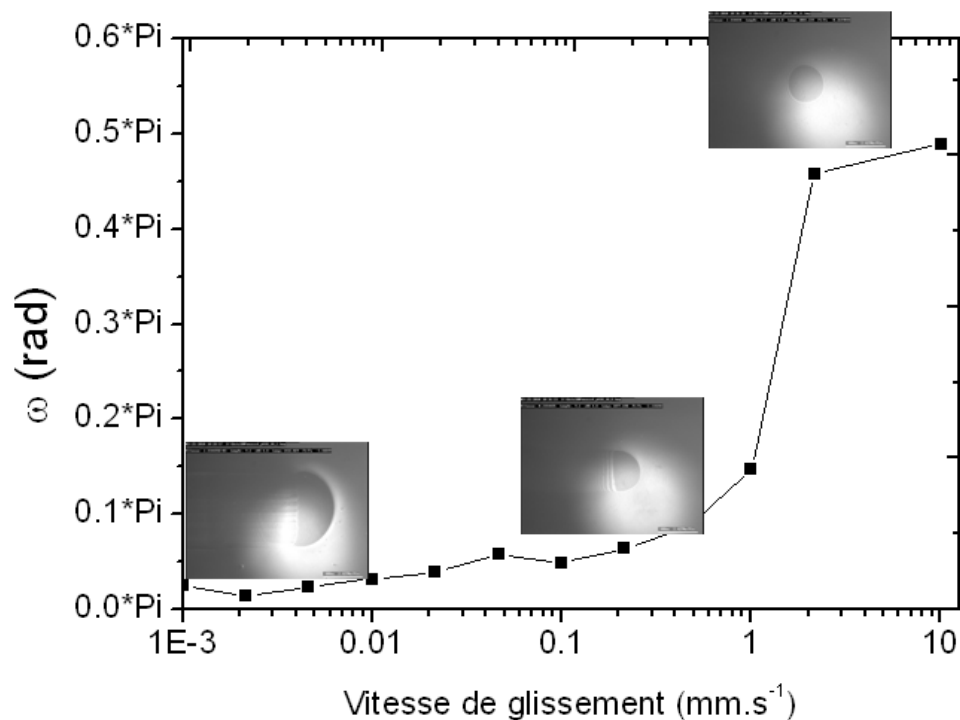
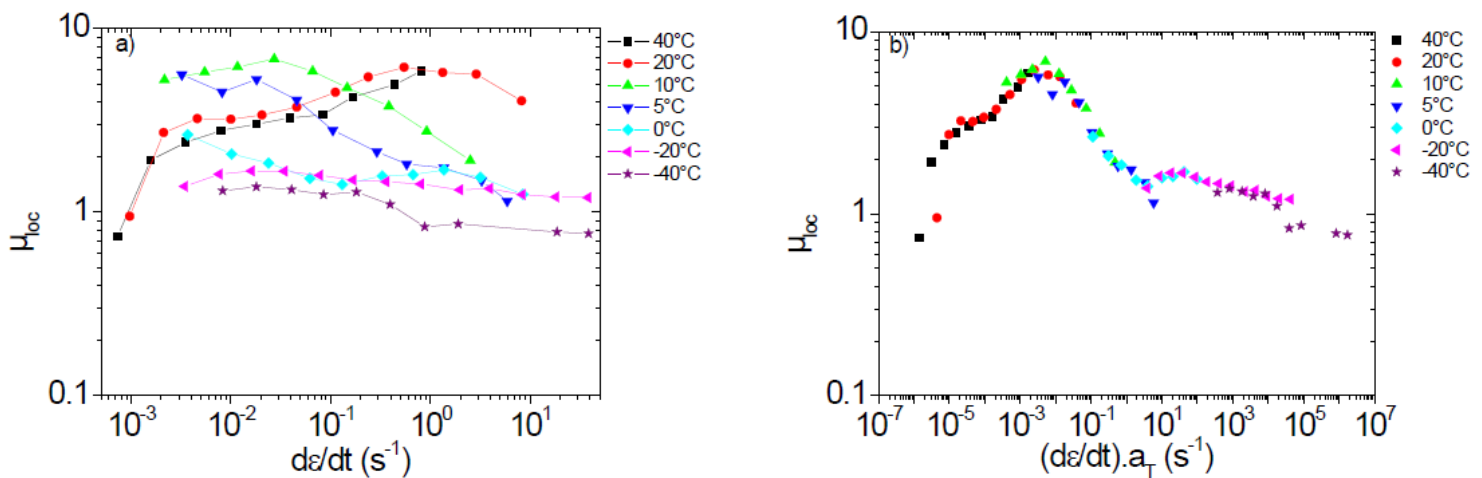


Figure 39 : Evolution de l'angle de retour dans le contact pour essai de frottement sur BuA/MMA 4\_pH10 pour des vitesses de glissement croissantes et à une température proche de la  $T_g$  ( $+10^{\circ}\text{C}$ ).

#### B.2.2.4. Obtention des données (frottement local, pression de contact, cisaillement interfacial) et construction de courbes maîtresses

Après avoir effectué une moyenne et un rejet des mesures aberrantes pour chaque palier de vitesse, les images sont analysées et les valeurs de frottement local, pression de contact et cisaillement sont obtenues et tracées en fonction de la vitesse de déformation. Pour les polymères, l'hypothèse de base considère que les propriétés étudiées suivent un processus thermiquement activé et dépendent de la température  $T$  et de la vitesse de sollicitation  $d\varepsilon/dt$ . Ces deux grandeurs sont liées par une loi d'Eyring, basée sur le formalisme d'Arrhénius, qui les lie l'une à l'autre. En réalisant un décalage graphique de chaque essai isotherme, il est possible de constituer une courbe de réponse étendue en vitesse de déformation et correspondant à la température  $T_{\text{réf}}$  par simple "glissement" des courbes relatives aux températures différentes de  $T_{\text{réf}}$  pour obtenir une courbe maîtresse. Nous prendrons l'exemple d'un film issu d'un latex BuA/MMA1\_pH10.



**Figure 40 :** (a) Exemple typique de 7 essais isothermes à paliers de vitesse sur un film de latex, frottement vrai en fonction de la vitesse de déformation et (b) courbe maîtresse de frottement obtenue à partir de ces essais pour une température de référence égal à 5°C.

La Figure 40 représente l'évolution du coefficient du frottement avec la vitesse de déformation et la courbe maîtresse correspondante rapportée à une température référence de 5°C.

##### B.2.2.4.a. Pression de contact

La pression de contact est obtenue par la relation suivante :  $p_c = \frac{F_n}{A_c}$  avec  $A_c$  l'aire de contact réelle. La Figure 41 montre les essais isothermes en paliers de vitesse et la construction de la courbe maîtresse correspondante. Nous constatons clairement deux zones bien distinctes. La première zone, pour des vitesses de déformation inférieures à 10<sup>0</sup> s<sup>-1</sup>, où la pression croît avec la vitesse de déformation. Une nette rupture de pente correspondant au passage de la  $T_g$  où la pression de contact atteint une valeur plateau de 10 MPa. Au-delà dans la deuxième zone, le film de polymère est à l'état vitreux et la pression de contact n'évolue plus avec la vitesse de déformation.

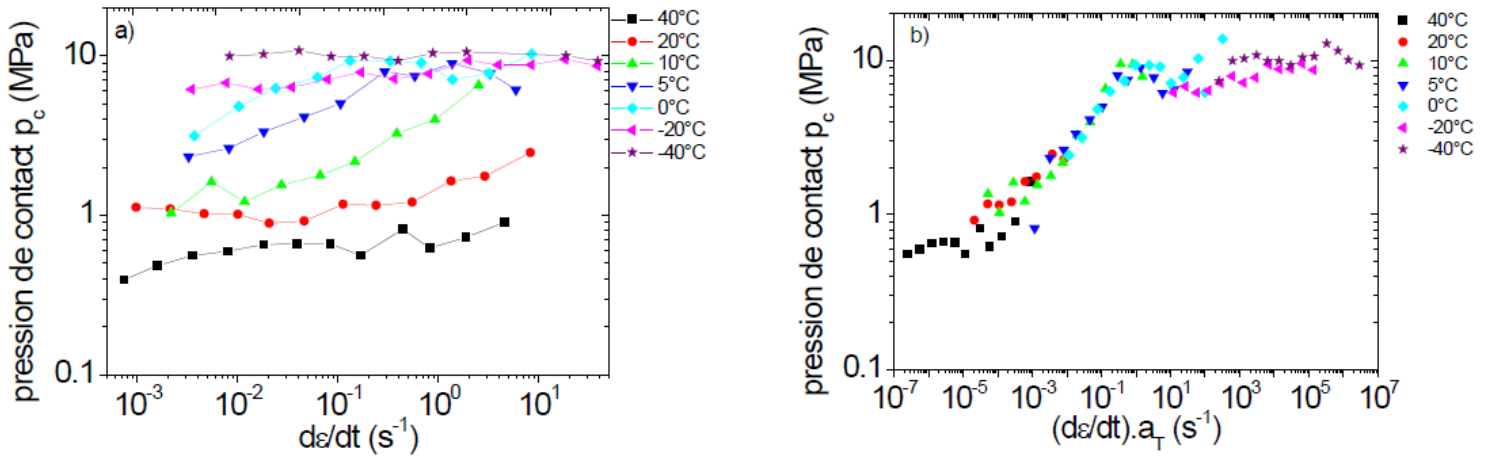


Figure 41 : (a) Exemple typique de 7 essais isothermes à paliers de vitesse sur un film de latex, pression de contact en fonction de la vitesse de déformation et (b) courbe maîtresse de pression de contact obtenue à partir de ces essais pour une température de référence égal à 5°C sur un film du latex.

#### B.2.2.4.b. Cisaillement interfacial

La scission ou cisaillement interfacial est obtenu par :  $\tau = \mu_{loc} \cdot p_c$ . La Figure 42 montre les valeurs de cisaillement interfacial des essais isothermes ainsi que la courbe maîtresse correspondante. Le passage de la transition vitreuse est plus difficilement visible mais se caractérise par un pic assez large autour de 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Au dessus de la Tg, le film est à l'état liquide visqueux et les chaînes sont plus mobiles ce qui entraîne une dépendance du cisaillement avec la vitesse de déformation plus importante. Au contraire, en dessous de la transition vitreuse, le film est à l'état solide et les mouvements moléculaires sont faibles ce qui mène à un cisaillement diminuant faiblement avec la vitesse de déformation.

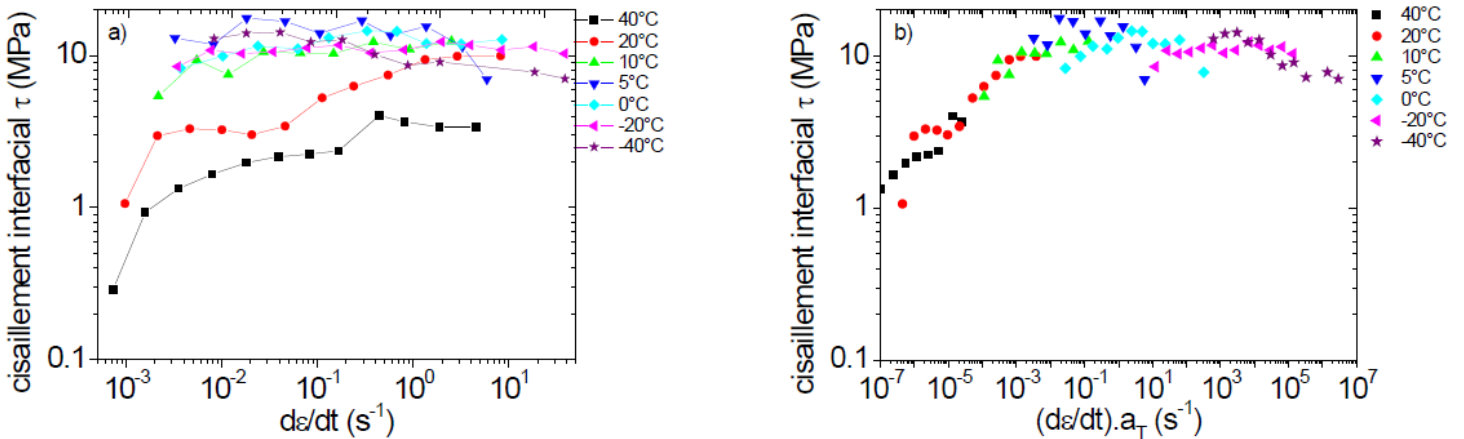


Figure 42 : (a) Exemple typique de 7 essais isothermes à paliers de vitesse sur un film de latex ; cisaillement interfacial en fonction de la vitesse de déformation et (b) courbe maîtresse de pression de contact obtenue à partir de ces essais pour une température de référence égal à 5°C.

#### B.2.2.4.c. Loi d'Eyring

Les deux grandeurs que sont la température  $T$  et de la vitesse de sollicitation  $d\epsilon/dt$  sont liées par une loi d'Eyring [166], basée sur le formalisme d'Arrhénius, qui les relient l'une à l'autre. L'approche d'Eyring est phénoménologique et concerne généralement l'écoulement

des liquides. Dans son concept, le déclenchement de l'écoulement plastique est basé sur la combinaison de l'énergie thermique et de la contrainte appliquée  $\sigma$ . En effet, par activation thermique, les segments de chaînes peuvent passer d'une position à une autre. Sans contrainte appliquée, des déplacements peuvent avoir lieu sans production de déformation. Une contrainte  $\sigma$  produit un travail diminuant l'énergie d'activation à franchir, ce qui privilégie le déplacement des segments dans le sens de la sollicitation. Par exemple, pour la contrainte d'écoulement  $\sigma_y$ , Eyring exprime la vitesse de déformation en cisaillement :

$$\dot{\epsilon}_y = \dot{\epsilon}_{ref} \exp\left(-\frac{\Delta H - V_a \cdot \sigma_y}{RT}\right) \text{ avec } \dot{\epsilon}_y \text{ la vitesse de déformation au seuil d'écoulement, } \dot{\epsilon}_{ref} \text{ la}$$

vitesse de déformation constante à une température référence  $T_{ref}$ ,  $\Delta H$  l'enthalpie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $\sigma$  la grandeur mécanique étudiée exprimée en MPa ( $=10^6 \text{ N.m}^{-2}$ ) et  $V_a$  le volume d'activation relatif à  $\sigma$  exprimé en ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

L'expression de la loi d'Eyring peut être utilisée dans notre cas. A partir des courbes maîtresses, les facteurs de glissement sont obtenus graphiquement et permettent de déduire une valeur d'énergie d'activation. L'enthalpie d'activation est obtenue par régression linéaire

dans le domaine vitreux :  $\ln a_T = \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{ref}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . La pente donne  $\frac{\Delta H}{R}$ .

Une estimation du volume d'activation est obtenue en traçant  $\frac{\sigma}{T}$  en fonction de  $\ln \dot{\epsilon}$  à une température donnée ( $-20^\circ\text{C}$ ). La pente donne  $\frac{R}{V_a}$ .

#### B.2.2.5. Phénomènes spécifiques observés

Dans le cas de matériaux souples comme les films de latex, certains mécanismes perturbent l'analyse des images de contact entre le frotteur et la surface. Grâce à l'observation de l'aire de contact entre un élastomère et une sphère rigide, certains phénomènes spécifiques du frottement ont pu être observés comme les vagues de Schallamach ou les plis de recollement notamment lors de travaux de Barquins et al. [167-177] et Schallamach [178]. Johnson, Kendall et Roberts [179] ont montré en 1971 que l'aire de contact en statique entre une sphère rigide et une surface d'élastomère était plus grande que celle déduite des lois classiques de la mécanique du contact établis par Hertz [180]. Cet effet est dû aux forces d'attraction moléculaire souvent de type Van der Waals. Schallamach a montré que sous l'action d'un effort tangentiel progressif, la zone de contact devenait plus petite et perdait sa symétrie circulaire par un mécanisme de pelage sous l'effet des contraintes élevées de traction créées en arrière du contact. En même temps, des micro-glissements apparaissent à l'avant du contact [171]. Une fois que la force tangentielle dépasse une valeur critique, les micro-glissements envahissent la totalité de l'aire de contact et le frottement global commence. Barquins et Courtel [171] ont montré que deux types de comportement peuvent être observés suivant la vitesse de glissement et/ou la température : des plis de recollement à faible vitesse et des vagues de Schallamach pour une vitesse plus élevée.

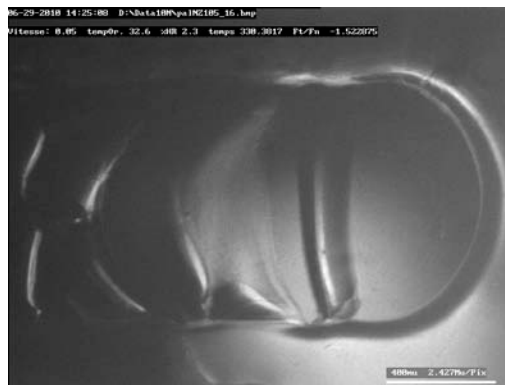
##### B.2.2.5.a. Usure adhésive

Sous certaine conditions, l'usure adhésive peut se produire lorsque des pressions locales élevées entre les aspérités en contact aboutissant à une déformation plastique, à l'adhésion et par conséquent à la formation de jonctions locales. Le frottement entre les deux surfaces peut provoquer la rupture de ces jonctions et le transfert de matière d'une surface à

l'autre. Si les forces de liaisons sont inférieures à la résistance mécanique des deux corps, la liaison se rompt et le glissement provoquera la rupture à l'interface dans le jonction. Si la force de liaison est supérieure à la résistance à la rupture d'au moins un deux corps, il peut y avoir arrachement de particules de ce corps. La jonction résiste et la rupture se produit dans le volume du matériau le plus mou, l'usure sera importante.

#### B.2.2.5.b. Pli de recollement

Sous certaines conditions et en fonction de différents paramètres, un phénomène spectaculaire apparaît dans la partie arrière du contact, là où les contraintes de traction sont les plus importantes. Il s'agit de la formation inattendue de plis de recollement, par suite de la formation brutale d'un bourrelet de film de latex, suivie par un recollement à la surface du frotteur sphérique dû à l'intervention des forces d'attraction moléculaire. Nous avons observé ce phénomène pour des températures de l'ordre de 30 à 40°C et pour des vitesses assez faibles ( $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ ) comme le montre la Figure 43.



**Figure 43 : Image de l'aire de contact entre la sphère de rayon de courbure  $R=12.5 \text{ mm}$ , appliquée contre la surface d'un film de latex, sous une charge normale de  $1.5 \text{ N}$  et déplacé à la vitesse de  $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ . La photographie met en évidence le phénomène de pli de recollement.**

Une représentation schématique de ce phénomène est décrite par la Figure 44. Le frotteur entraîne une partie du film avec un décollement progressif à l'arrière, tandis que des fortes compressions prennent place à l'avant du contact (Figure 44(a)). Un glissement brutal envahit l'aire de contact et provoque, du fait du caractère viscoélastique des films, la formation d'un bourrelet stationnaire au-delà de la limite arrière de l'aire de contact (Figure 44(b)). Ce phénomène a été observé sur des films de caoutchoucs. Le recollement est assuré par les forces d'attraction moléculaire (Figure 44 (c)) par un phénomène de cicatrisation dans certains cas jusque reconstitution complète de l'aire de contact (Figure 44(d)).

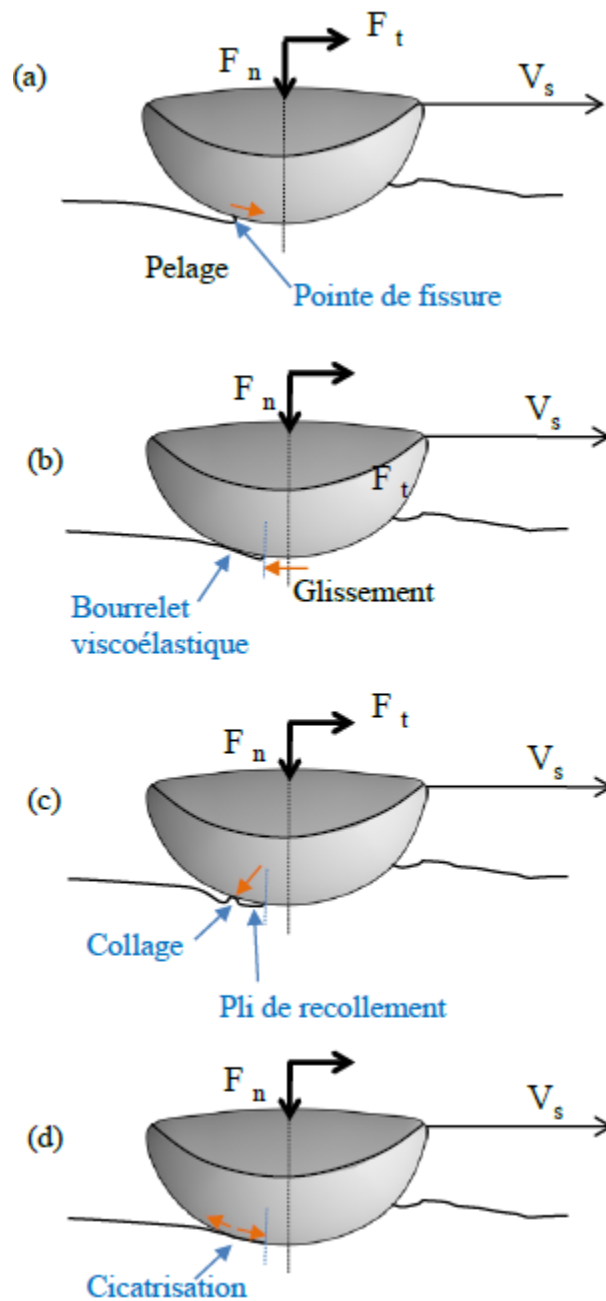
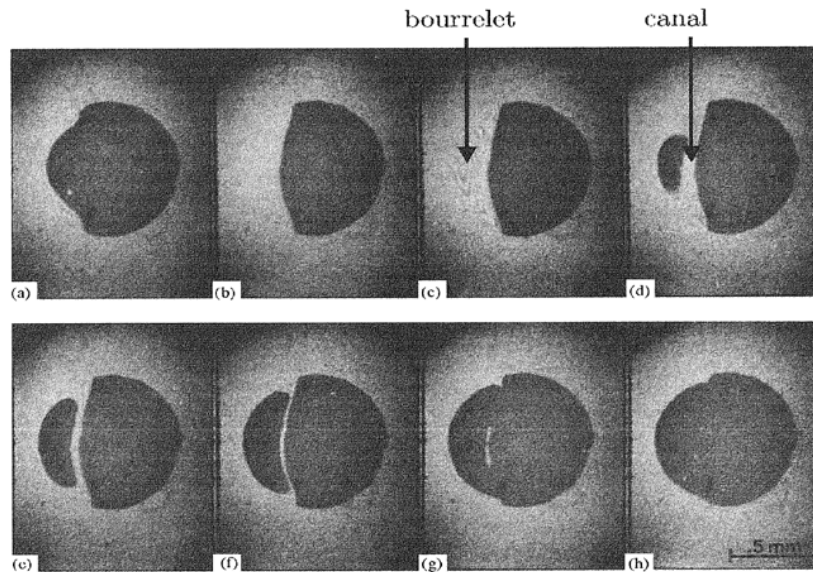


Figure 44 : Représentation schématique des différentes étapes de formation d'un pli de recollement

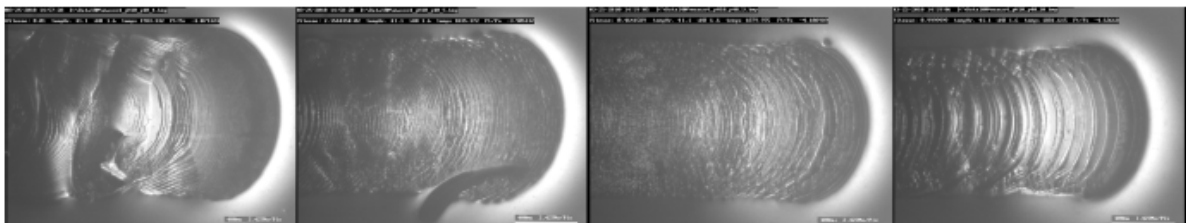


**Figure 45 : Images successives de l'aire de contact entre un hémisphère ( $R=8\text{mm}$ ) en verre appliqué contre une surface plane et lisse d'un massif de caoutchouc naturel ( $E=1.8\text{MPa}$ ,  $\nu=0.5$ ) sous une charge normale de  $20\text{mN}$  à une vitesse de  $20\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . [171]**

La Figure 45 montre le phénomène de plis de recollement sur un massif de caoutchouc. A plus grande vitesse, un autre phénomène peut être activé, il s'agit de plis de décollement.

#### B.2.2.5.c. Plis de décollement de Schallamach (vagues)

La Figure 46 montre la formation de plis de décollement au sein de la zone de contact sur nos films de latex tandis que la Figure 47 illustre le même phénomène sur un massif de caoutchouc naturel. On peut constater une forte ressemblance entre les deux séries de photos. Les plis de décollement sont réguliers, remplis d'air qui compartimentent l'aire de contact en plusieurs zones de contact intime et se déplacent de l'avant vers l'arrière. Ces plis creux se déplacent à la manière de la reptation d'un pli dans un tapis, de sorte que l'on ne peut plus évoquer de glissement à proprement parler, par cisaillement des jonctions moléculaires, pour décrire le mouvement relatif des solides en contact. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par Schallamach [178] lors du frottement d'une sphère de caoutchouc contre un plan de verre, le même phénomène étant également observable dans le cas du frottement d'une lentille de verre contre un plan de caoutchouc. Les plis creux de décollement résultent d'un phénomène de flambage de la surface du film à l'avant de la zone de contact, alors que les plis de recollement naissent à la suite d'un glissement brutal dans l'aire de contact conduisant à la formation d'un bourrelet au-delà de la limite arrière du contact.

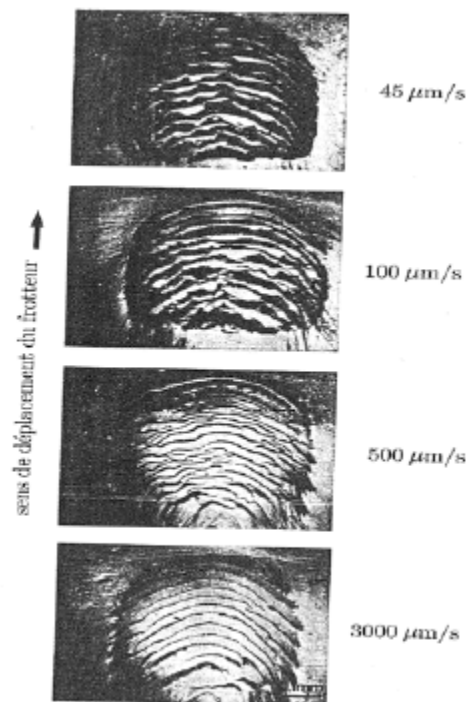


**Figure 46 : Image successives de l'aire de contact entre la sphère de rayon de courbure  $R=12.5\text{ mm}$ , appliqué contre la surface d'un film de latex, sous une charge normale de  $0.5\text{ N}$  et déplacé à des**

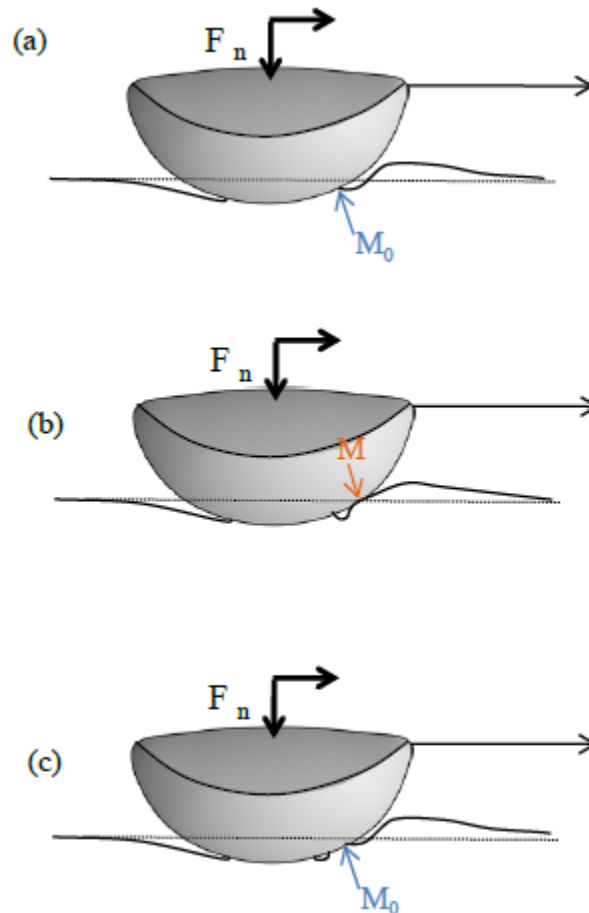


*vitesses progressives de 0.01 à 1 mm.s<sup>-1</sup>. La photographie met en évidence le phénomène de pli de décollement.*

La surface libre du film de latex est modifiée en fonction de la vitesse de glissement imposée. Comme le montre la représentation schématique de la Figure 48 un bourrelet viscoélastique est rattrapé par le frotteur hémisphérique et vient adhérer au point M en avant de la limite M<sub>0</sub> de l'aire de contact à l'instant précédent. A ce stade, un petit canal est créé, ouvert uniquement à ses extrémités et sa propagation commence dans l'aire de contact comme un pli creux de décollement, allant spontanément du bord vers la limite arrière du contact caractérisée par des tractions intenses qui sont à l'origine du profil caractéristique d'un mécanisme de pelage. Ce canal est appelé pli du fait qu'il se propage et traverse la totalité de l'aire de contact à la manière d'une macrodislocation [181], assurant le mouvement relatif des solides en contact.



**Figure 47 : Aires de contact entre un hémisphère de verre de rayon de courbure  $R=2.19$  mm soumis à une charge normale de 20 mN et la surface plane d'un massif de caoutchouc naturel pour quatre vitesses de déplacement imposées. Les bandes noires dans les zones de contact représentant le contact réel entre l'hémisphère rigide et le caoutchouc souple, c'est -à-dire l'espacement entre deux plis de décollement.[178]**



**Figure 48 : Représentation schématique de la formation de plis creux de décollement.**

Durant la propagation d'un pli creux, le film se décolle de la surface de la bille d'acier pour adhérer un peu plus loin (10 à 40 $\mu$ m) selon la vitesse, de sorte que la force tangentielle, puisqu'il n'existe pas d'effort cisailant, est directement liée à la force de pelage à l'avant du pli comme l'a démontré Barquins [174]. Ce phénomène trouve son origine dans des effets viscoélastiques comme l'ont montré Briggs et Briscoe [182] ainsi que Barquins [171] (instabilités élastiques dans une partie de la zone de contact à cause de la compétition entre des contraintes tangentielles de compression et la relaxation du matériau) mais les conditions d'apparitions de ce régime de frottement avec plis de décollement ne sont pas complètement établies. De nombreuses études sur des films massifs de caoutchoucs ont montré que la formation d'un pli de décollement, sa propagation dans la totalité de l'aire de contact, son épaisseur, sa vitesse de reptation et le nombre de plis à un instant donné dans le contact sont très dépendants d'un grand nombre de paramètres comme les propriétés viscoélastiques de la surface, la rayon de courbure du frotteur, la force normale supportée, la vitesse de déplacement, la température et l'hygrométrie, la présence d'un contaminant et la valeur du coefficient de frottement.

L'analyse des images de contact entre un frotteur sphérique et des films de latex est souvent complexe, perturbée d'une part par la qualité des films (transparence, homogénéité d'épaisseur, craquelures, rugosité) et d'autre part par des phénomènes spécifiques telles que les plis de recollement ou de décollement. Il est à noter que ces phénomènes, spécifiques aux films à caractère viscoélastique, pourront induire certaines erreurs dans les estimations des aires de contact.

### B.2.3. Petites déformations sur films épais, Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA)

#### B.2.3.1. Méthode

Les essais d'analyse mécanique dynamique ont été réalisés sur un rhéomètre ARES (Advanced Rheometer Expansion System) en mode torsion à 1% de déformation sur des films rectangulaires de dimension L 15mm\*1 8mm et d'environ 1 mm d'épaisseur. Un double balayage a été effectué comprenant au minimum dix isothermes autour de la  $T_g$  pour pouvoir tracer des courbes maîtresses. La gamme de fréquence angulaire  $\omega$  balayée s'étend de 0.1 à 100 rad/s.

#### B.2.3.2. Courbes maîtresses

Il est souvent intéressant de connaître pour une température donnée la réponse de la matière dans un domaine de temps ou de fréquence le plus large possible. Les moyens expérimentaux limitent ces domaines accessibles. Pour étendre la courbe de réponse vers les temps plus courts (fréquences plus hautes) et vers les temps plus longs (fréquences plus faibles) que ceux accessibles à l'expérience, nous utilisons le principe d'équivalence temps/température.

Le changement de température revient à multiplier l'échelle de temps ou de fréquence par un facteur  $a_T$  appelé facteur de décalage ou de "glissement". Tout comme les essais de frottement, les courbes étant tracées en échelles logarithmiques de temps ou de fréquences il est possible de constituer une courbe de réponse étendue et correspondant à la température  $T_{ref}$  par simple glissement des courbes relatives aux températures différentes de  $T_{ref}$  pour obtenir la meilleure superposition. D'où l'équivalence temps/température. La Figure 49 montre que les essais à différentes températures ont permis d'accéder à la réponse viscoélastique d'un film de BuA/MMA 4\_pH10 sur près de 14 décades de fréquences (ou de temps) à la température  $T_{ref}=20^\circ\text{C}$ , alors que les essais ont été réalisés dans le domaine de fréquences  $\omega$  compris entre 0.1 et 100 rad/s. Il est à noter que le léger shift vertical dû aux variations de température n'a pas été effectué. En effet, comme le volume d'un polymère dépend de la température et que le module est défini par unité de section, une correction verticale devrait être effectuée pour que la masse par unité de volume du film de polymère soit prise en compte en fonction de la température. La température de référence a été choisie en repérant le pic de  $\tan \delta$  pour une isochrone à fréquence angulaire de 10 rad/s.

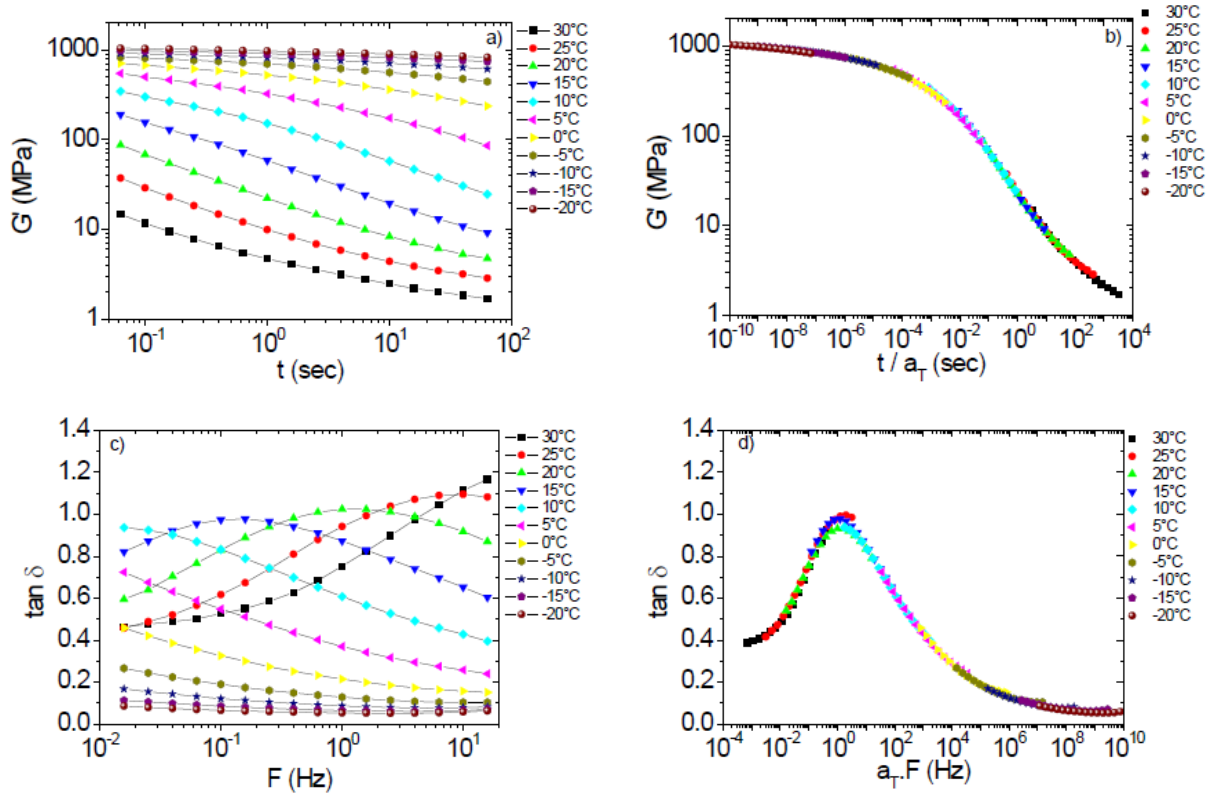


Figure 49 : Essai de DMA en torsion sur un film de BuA/MMA 4\_pH10, (a) essais isothermes, module de conservation, (b) courbe maîtresse en module, (c) essais isothermes, facteur de perte d, (d) courbe maîtresse en facteur de perte.

Déformer un polymère revient à provoquer des changements de conformations locales, qui, en étant plus ou moins coopératifs, induiront des changements de conformation globale et/ou une modification des arrangements inter-chaînes. Les processus élémentaires de déformation des chaînes mettent en jeu des énergies d'activation et des sauts d'une position stable à une autre. Le mouvement de base qui autorise la déformation macroscopique du polymère est donc, a priori, thermo activé et sensible à la vitesse.

Les lois d'Arrhenius et WLF reliant le temps et la température permettent d'accéder à l'énergie d'activation apparente, quantité d'énergie nécessaire pour initier le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, notée  $\Delta H_a$  et exprimée en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . L'équation de WLF a été proposée au départ d'une façon phénoménologique pour décrire les variations de la viscosité des systèmes amorphes et polymères. Elle s'applique typiquement dans un intervalle  $T_g < T < T_g + 100$ .

$$\text{Loi d'Arrhenius : } \ln a_{T,T_{ref}} = \frac{\Delta H_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

$$\text{Loi WLF : } -\left( \frac{\Delta H_a}{R} \right)_T = \left[ \frac{d \ln a_{T,T_{ref}}}{d(1/T)} \right]_T \quad \text{avec} \quad \log a_{T,T_{ref}} = -\frac{C_1^{ref} (T - T_{ref})}{C_2^{ref} + T - T_{ref}}$$

Avec R la constante des gaz parfaits,  $C_1^{ref}$  et  $C_2^{ref}$  deux constantes qui dépendent de la température de référence et de la nature du matériau.

En traçant la droite  $\ln a_{T,T_{ref}}$  en fonction de  $1/T$ , on obtient une pente égale à  $\Delta H_a/R$  par la loi d'Arrhénius. (La loi d'Arrhénius est en général utilisé pour une température de référence égale à la  $T_g$  et valable en dessous de  $T_g$ ).

Par WLF, les constantes sont obtenues en traçant  $-\frac{1}{\log a_T} = f\left(\frac{1}{T - T_{ref}}\right)$  (Figure 50 (a)),

Une régression linéaire donne alors : *ordonnée origine* =  $\frac{1}{C_1^{ref}}$  et *pente* =  $\frac{C_2^{ref}}{C_1^{ref}}$

Dans ce cas, on obtient  $C_1^{ref} = 9.6 \text{ K}^{-1}$  et  $C_2^{ref} = 61.3 \text{ K}$  qui se situent dans les intervalles déterminés par Ferry [183] à savoir de 6 à 34  $\text{K}^{-1}$  pour  $C_1^{ref}$  et de 25 à 220 K pour  $C_2^{ref}$ .

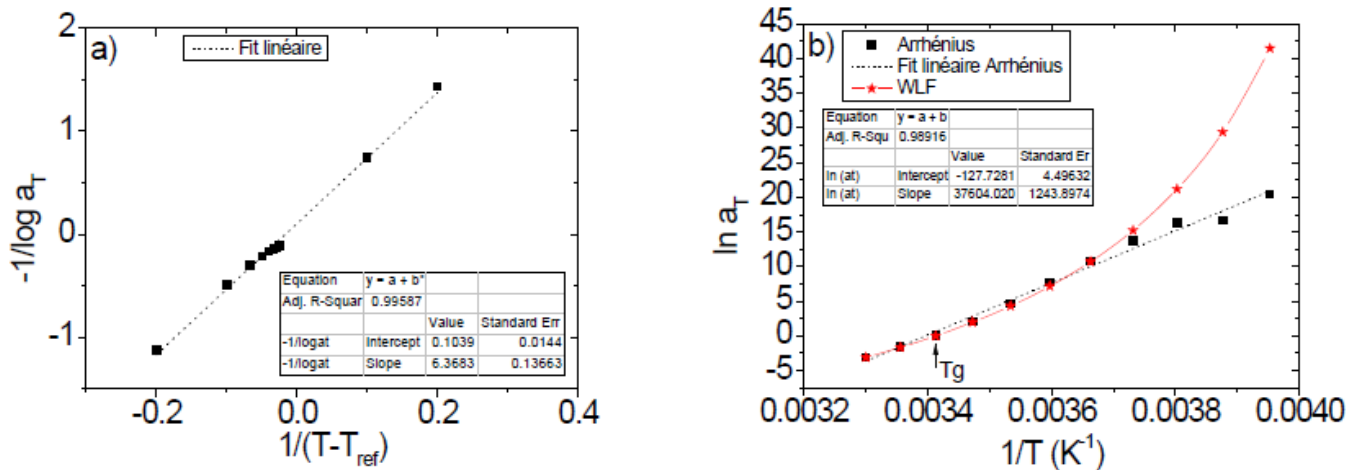


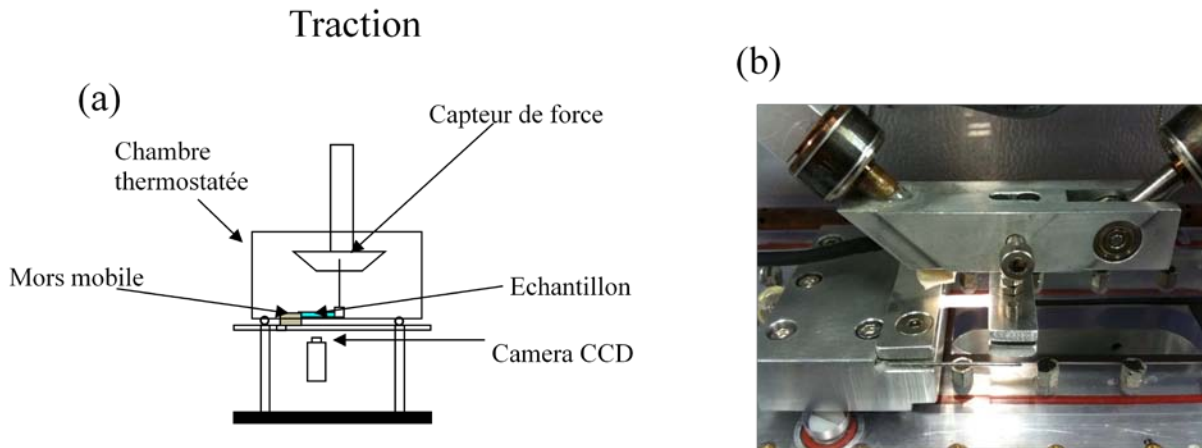
Figure 50 : (a) Détermination des coefficients  $C_1^{ref}$  et  $C_2^{ref}$  de la loi WLF par obtention graphique des facteurs de glissement. (b) Comparaison des méthodes de détermination d'énergie d'activation de l'échantillon copo4\_pH5, WLF (courbe rouge) et Arrhénius (points noirs) et régression linéaire (droite pointillée).

On constate que l'énergie d'activation croît et s'éloigne de la loi d'Arrhénius lorsque la température diminue pour une loi WLF (Figure 50 (b)).

#### B.2.4. Grandes déformations, adaptation du Micro-Visio-Scratch à la vidéo-traction

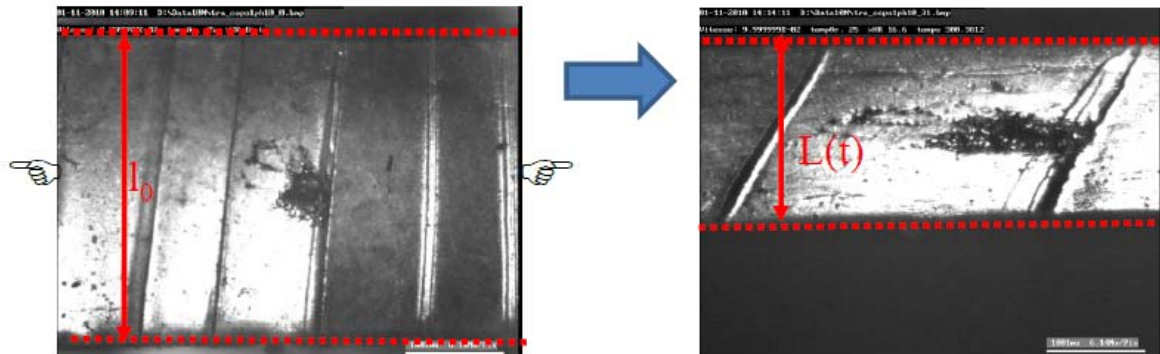
##### B.2.4.1. Principe de l'appareil

A partir du dispositif du MVS, l'équipe « Mécanique des polymères » de l'Institut a adapté le dispositif de façon à le rendre transformable en machine de Video-Traction (Figure 51). La première extrémité de l'éprouvette est attachée via un système de mors et est fixée au capteur de forces. Le système de capteurs permet de mesurer les forces tangentielles et normales lors du déplacement en contact tangentiel. L'autre extrémité de l'éprouvette est fixée à travers un autre mors qui se déplace grâce à la table de déplacement et le servomécanisme. Le tout étant dans l'enceinte thermostatée.



**Figure 51 : (a) Représentation schématique du dispositif expérimental du Micro-Visio-Scratch adapté à la traction d'éprouvette et (b) photographie d'un essai de traction de films.**

Grâce au déplacement de la caméra CDD placée en dessous de la chambre thermique, l'évolution de l'essai de la largeur de l'éprouvette peut être suivie (Figure 52).



**Figure 52 : Photographie de l'éprouvette avant traction et après traction.**

Les paramètres d'essais sont la vitesse de traction (maintenue constante dans ce cas), la température et la course. La force normale n'entre pas en compte dans les mesures. Les grandeurs mesurées sont la force tangentielle et le déplacement  $\Delta L$  de l'échantillon ainsi que la largeur de l'éprouvette par la vision in-situ. La vitesse de traction est de  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  et la longueur initiale entre les mors étant d'environ 1 cm, les essais sont menés à une vitesse de déformation de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

#### **B.2.4.2. Obtention des courbes**

Les clichés obtenus permettent de connaître la largeur de l'éprouvette en fonction du temps (points noirs). La largeur à tout temps est obtenue en ajustant les points expérimentaux par une exponentielle décroissante dont la valeur du  $R^2$  obtenue est toujours supérieure (courbe rouge) comme le montre la Figure 53.

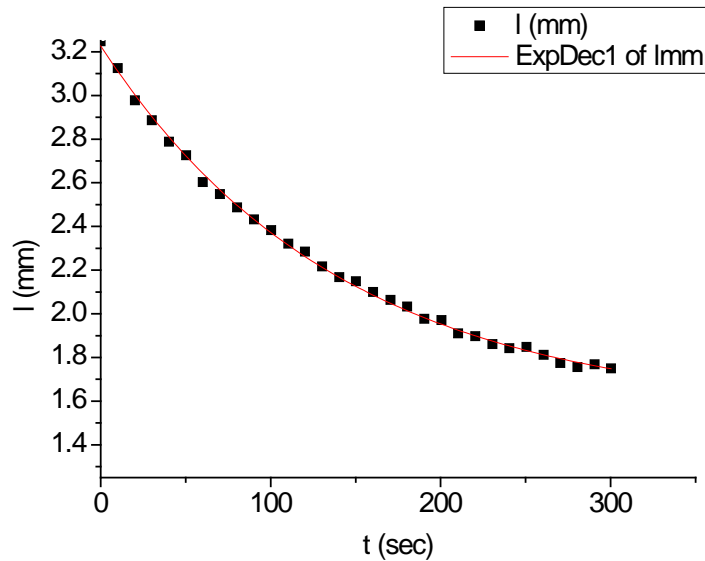


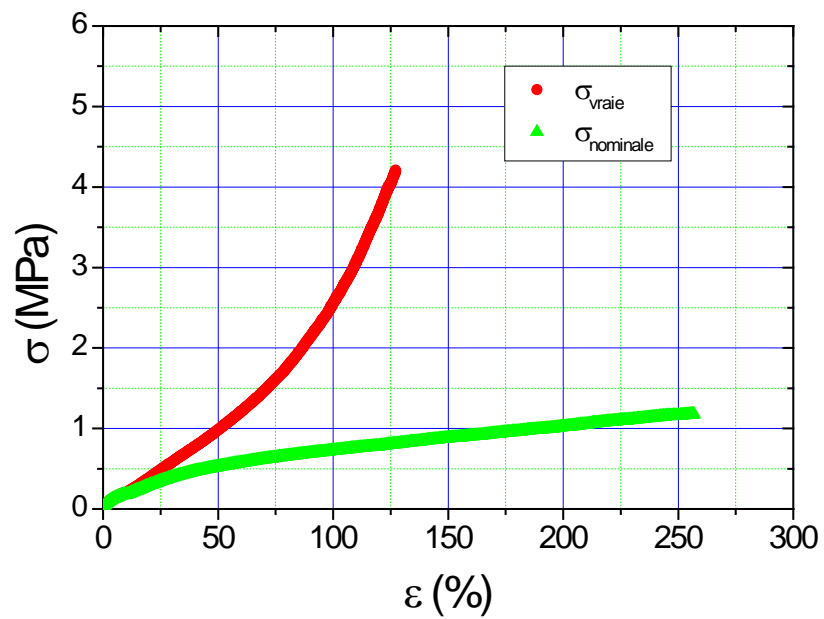
Figure 53 : Evolution de la largeur de l'éprouvette en fonction du temps de l'essai et fit exponentiel.

La déformation vraie (%) s'exprime par la relation :  $\varepsilon_{vraie} = 100 \times \ln\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)$  avec  $\Delta L$  le déplacement et  $L_0$  la longueur initiale.

La méthode de calcul de la contrainte vraie se base sur l'hypothèse que le volume reste constant lors de la traction de l'éprouvette. L'épaisseur  $e(t)$  est donc facilement obtenue par la relation :  $e(t) = \frac{e_0 \cdot l_0 \cdot L_0}{l(t) \cdot (L_0 + \Delta L)}$  avec  $e_0$  l'épaisseur initiale,  $l_0$  la largeur initiale,  $l(t)$  la largeur obtenue par l'exponentielle décroissante.

La contrainte vraie s'exprime alors par :  $\sigma_{vraie} = \frac{F_t}{e(t) \cdot l(t)}$  avec  $F_t$  la force tangentielle équivalente à la force de traction.

Les contrainte et déformation nominales peuvent être calculées respectivement par les relations :  $\sigma_{nom} = \frac{F_t}{e_0 \cdot l_0}$  et  $\varepsilon_{nom} = 100 \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)$ . La Figure 54 montre la différence entre la contrainte nominale (vert) et la contrainte vraie (rouge) pour un essai de traction sur un film de BuA/MMA 4\_pH10.



*Figure 54 : Contrainte vraie (rouge) et contrainte nominale (vert) en fonction de la déformation vraie ou nominale sur un film BuA/MMA 4\_pH10.*



## B.3. Synthèse

---

Cette partie expérimentale nous a permis de définir les systèmes ainsi que les différentes techniques d'analyse mis en jeu dans cette thèse. Les différentes grandeurs mécaniques ont été développées ainsi que les méthodes de construction de courbes. Ceci nous permettra, dans la prochaine partie, de discuter directement des différents résultats en fonction des systèmes testés.

# C. Résultats

---

## C.1. Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques carboxylés. 1. Effets de la concentration en acide acrylique et du pH

---

*Ce chapitre, sous forme de projet de publication dans une revue scientifique (Tribology International), constitue le début de l'étude sur les propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques carboxylés (menée en deux volets). Il est consacré à l'influence du taux d'acide acrylique et du pH sur les propriétés mécaniques volumiques de films épais issus de latex ainsi que sur les propriétés de mécanique du contact d'une sphère sur couches minces. Après synthèse et purification de latex contenant 1 ou 4% d'acide acrylique, le pH est ajusté à 2 ou 10. L'idée est d'étudier, après formation de film, le rôle des différentes interactions en présence. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures volumiques (traction, DMTA) ainsi que des mesures tribologiques grâce au Micro-Visio-Scratch. Ce premier volet tente également de relier les mesures volumiques aux mesures en frottement et pose la question du choix de longueur caractéristique pertinente dans ce type d'étude tribologique.*

### C.1.1. Introduction

Thin polymeric films [184], supported or not, have numerous applications in a vast diversity of fields including packaging, membranes, paints and coatings, adhesives, electronics, textile and paper industries, cosmetics, biomedical devices. They can be prepared starting from the melt, from a solution, a colloidal dispersion, a dry powder, an UV crosslinkable liquid,... by several different processes like extrusion, casting and drying, cataphoresis, plasma polymerisation, to quote some of the major ones. Among all these possibilities, our main interest is in thin supported films prepared from aqueous polymer colloidal dispersions (also called latexes) for two reasons: these systems release no (or little) volatile organic compounds (VOC) [185] upon drying and the film formation process is rich and complex, involving many aspects of polymer and colloid physical chemistry [23]. The three main steps in film formation are drying [186], particle deformation [187] and coalescence [188].

Being issued from colloidal particles, latex films present several specificities, as compared, for instance, to films prepared from solutions or melts. First, the film often retains, to a certain extent, the memory of the particle structure and of the interfaces between particles after close packing in the film formation process [21]. Latex particles can have a complex morphology [189] the most common one being the core-shell structure [190], although many other possibilities also exist [191]. In the shell, one often finds acrylic or methacrylic acid units which decrease the interfacial tension with water and therefore increase the latex stability. Even with low total amounts of acrylic acid in the system (in the range of a couple of percents), high concentrations are found in the shell because acid groups tend to remain in contact with water [192]. The hydrophilic shell can be very thin, less than 10 nm. This is the reason why it was called a membrane by some authors [193]. In nascent films, these membranes form a continuous phase. They have to rupture to allow proper particle coalescence. Upon rupturing, they are expelled in separated domains, forming a discontinuous phase. The final morphology of the film, and, therefore properties like permeability [194, 195] or mechanical resistance [196], will depend on this kinetically controlled phase inversion mechanism [197]. Another important fact about morphology is the possibility to incorporate an inorganic phase in the particle [198] in the form of platelets in the case of clays [199] or spheres or many other shapes [200]. Here again, if the inorganic filler is at the particle surface it is likely to form a percolated phase in the film, even at very low volume fraction [201], whereas if it is located inside of the particle, structure and properties will be different [202].

Another specificity of latex films is that, most usually, they contain surfactants (on the order of 2 wt.% of the polymer), introduced in the latex to allow its synthesis by emulsion polymerization, to stabilize the dispersion after synthesis and to facilitate wetting of the substrate on which the film is formed [203]. Surfactants distribute in films in an inhomogeneous manner. There is a large body of literature devoted to surfactant distribution in latex films [204]. Many effects of non-uniform surfactant distributions on film properties have been reported [23], like gloss and appearance, aesthetic qualities and dirt pick up, adhesion and viscoelasticity, barrier properties and water whitening. These aspects will be developed in a companion paper to this one [205].

The aim of our work was to investigate how the above mentioned specificities of latex films influence their friction and scratch resistance properties. In a first step, a standard carboxylated acrylic system was studied. The particles had a core-shell structure, the core

being a soft (glass transition below room temperature) butyl acrylate -co- methyl methacrylate random copolymer, and the shell a terpolymer of the same monomers plus acrylic acid. This system is well suited for systematic studies because it is easily synthesized in a reproducible way by emulsion polymerization, leading to stable latexes (even after extensive dialysis) with narrow particle size distributions. The investigated parameters were acrylic acid concentration (1 and 4 wt.%) and pH of the wet latex (2 and 10). Introducing more acrylic acid (AA) increases the shell thickness and rigidity in the dry state. At low pH, the reinforcing role of AA is due to hydrogen bonding between carboxylic groups. At high pH, shell rigidity is further increased by ionic interactions involving carboxylate functions ( $\text{COO}^-$ ) and counterions. Although some studies of bulk mechanical properties of carboxylated latex films can already be found in the literature [206, 207], we performed large strain tensile measurements as well as dynamic mechanical analysis of our particular systems in order to compare these bulk data to the friction behaviour of our films against a stainless steel bead at various speeds and temperatures. Friction measurements were performed in a home made apparatus giving access to the area of the moving tip – film contact at any time. To avoid interference with lubrication effects, all our latexes were dialyzed to get rid of all surface active and/or hydrophilic low molecular weight species.

## C.1.2. Experimental

### C.1.2.1. Latexes and films

Two core-shell latexes were synthesized, differing by the concentration of acrylic acid in the polymer: 1 wt% or 4 wt%. The core was a butyl acrylate -co- methyl methacrylate random copolymer (60 / 40 weight ratio). The two latexes will be designated as BuA/MMA 1 or BuA/MMA 4 in the following text and figures. The syntheses were performed by semicontinuous emulsion polymerization, in a double-wall glass reactor, under inert atmosphere (more details in reference [208]). Monomers from Merck (Darmstadt, Germany), butyl acrylate, methyl methacrylate and acrylic acid were used as received. The surfactant was sodium dodecyl sulfate (SDS) (A.C.S. Reagent, Sigma-Aldrich, purity > 99%). The polymerization was initiated by potassium persulfate ( $K_2S_2O_8$ , Merck, purity 99%). Deionized water was used throughout synthesis and dialysis. After synthesis, the latexes were purified by dialysis using a Millipore membrane until the conductivity of water in contact with the latex was less than  $3 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Purification eliminates the major part of water soluble impurities (residual salts, oligomers, and surfactant). Directly following purification, latexes were characterized by measurements of solids content (gravimetry), mean particle size and particle size distribution (dynamic light scattering),  $T_g$  (differential scanning calorimetry). They were fairly monodisperse, with similar mean diameters (slightly above 100 nm) and solids contents (around 25 %). Table 8 resumes the main characteristics of the latexes used in this study. To investigate pH effects on mechanical properties, the pH was subsequently adjusted to 2 or 10 by dropwise addition of 1M HCl or 1M NaOH solutions in water.

For friction tests, latexes were cast on glass substrates (75x25 mm) previously cleaned in ethanol, and dried for 10 days under controlled conditions (22°C and 50 % RH).

Latex	Composition			Mean particle diameter (nm) $\pm 1\text{nm}$	Size polydispersity index (% $\pm 1\%$ )	$T_g$ (°C)
	BuA (wt%)	MMA (wt%)	AA (wt%)			
BuA/MMA 1	59.5	39.5	1	102	4.2	4
BuA/MMA 4	58	38	4	111	10.4	9

*Table 8 : Main characteristics of the latexes used in this study.*

The dry film thickness, measured by optical profilometry, was 90  $\mu\text{m}$ . Thicker films (1 mm) were prepared for large strain tensile and dynamic mechanical measurements. Latexes were filled into a Teflon mold and dried in the same conditions as thin supported films. Samples of adequate shapes were cut out of large films with specific punches.

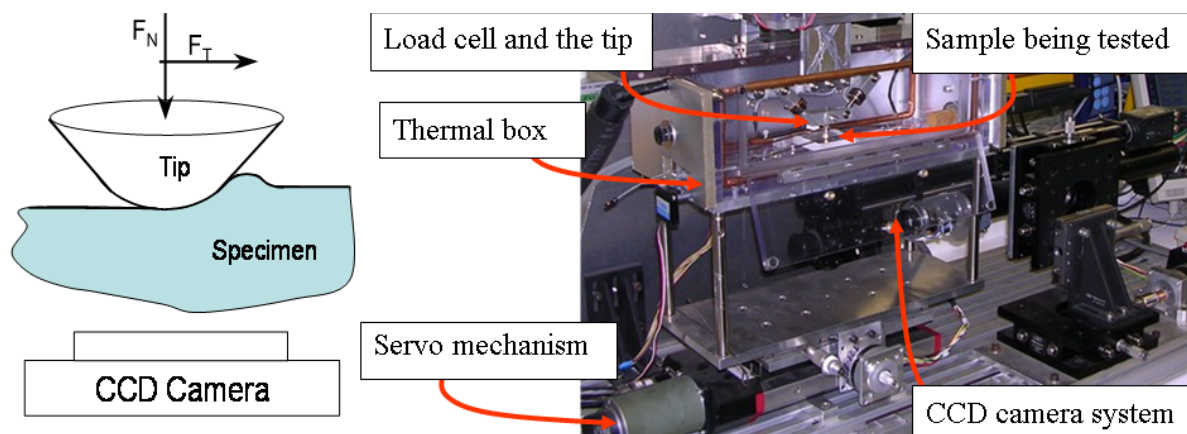
### C.1.2.2. Bulk mechanical measurements

True stress / true strain curves were established in uniaxial tensile tests on bone-shaped thick films, using a device equipped with a camera allowing the determination of the stressed sample dimensions at any time. Tensile rate was set at  $0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  and temperature at  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

Dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) was performed with an ARES rheometer (Advanced Rheometer Expansion System) using thick films, rectangular (30 x 8 mm) in torsion mode (25 mm) in shear mode, at 1 % strain. Curves were recorded in a frequency range of 0.1 to 100 rad.s<sup>-1</sup> at 10 different temperatures ranging from - 20°C to 30°C. Master curves could be built using the time-temperature equivalence.

### C.1.2.3. Friction measurements

Friction measurements were performed on thin films supported on glass in a home-made tribometer described in details in reference [31]. A scheme of the apparatus is presented in Figure 55. The sample was mounted into a transparent environmental chamber allowing a temperature control within a range (-70°C / 120°C) covering  $\alpha$  and  $\beta$  transitions of most common polymers. The gas in the chamber can also be controlled (nature and humidity) but we did not use this facility. Measurements were performed at seven different temperatures, namely: -40°C, -20°C, 0°C, 5°C, 10°C, 20°C, 40°C.

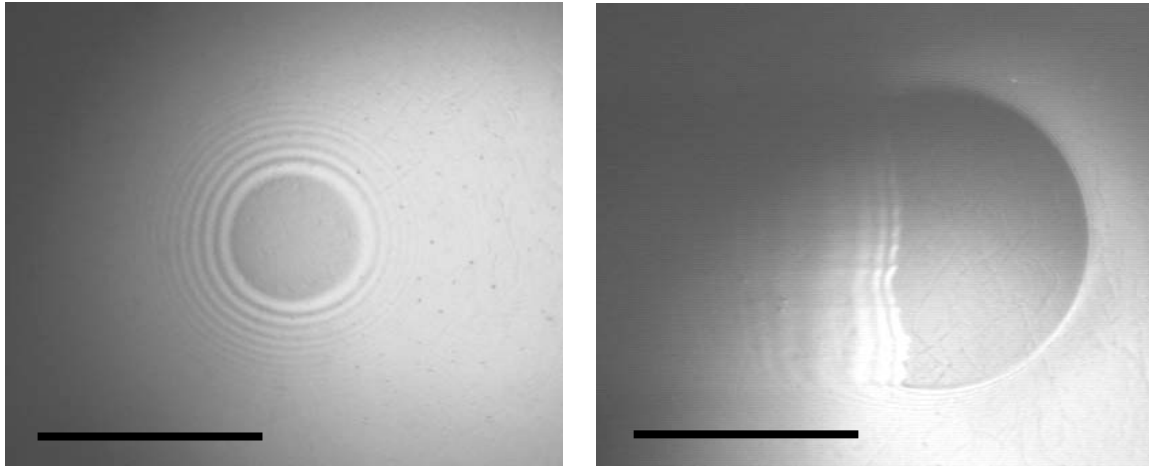


*Figure 55 : Scheme of the tribometer used in this study.*

In this apparatus, the sample was moving whereas the tip was fixed. A built-in microscope allowed an in-situ observation of the tip / film contact area and the groove left on the surface through the transparent sample. As will be seen below, the shape and size of the contact area is a crucial piece of information, lacking in most of the tribometers used so far. The obvious condition to accede to it, in the configuration of our device, is the transparency of the sample.

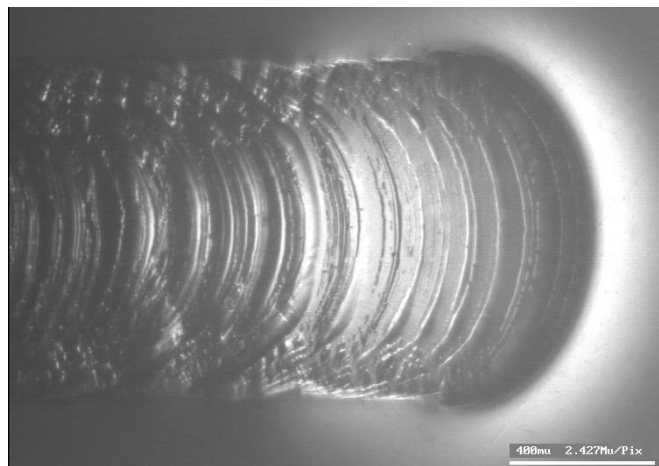
The tip used in this work was a polished stainless steel bead of radius 12.5 mm. The average roughness of the bead was less than 20 nm. It was checked in a recent work [209] that, at this level, local plasticity under micro roughness peaks can be neglected. The bead was washed in water and ethanol and dried in nitrogen before each measurement. The normal force was systematically set at 0.5 N.

In a standard experiment, the sample started moving at the lowest velocity and accelerated stepwise up to the highest velocity. Our speed range was 10<sup>-3</sup> to 10 mm/s. At each speed step, it moved over a distance of at least 1 mm in order to stabilize the contact area. For a given sample, the shape and size of the contact zone depended on the velocity as well as on the temperature, as illustrated in Figure 56.



**Figure 56 :** Contact area between a stainless steel bead of radius 12.5 mm and a BuA/MMA 4\_pH10 latex film under a normal load of 0.5 N, at a velocity of  $2.15 \cdot 10^{-2}$  mm/s and a temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$  (left) or  $+10^{\circ}\text{C}$  (right). The bar represents 400  $\mu\text{m}$ .

At certain velocities and temperatures, sliding can become unstable, giving rise to Schallamach waves [174, 178] and stick slip [169] phenomena. An example is shown in Figure 57. The consequence is a loss of precision on tangential force and contact area measurements. This explains that friction results may look noisy and show relatively large error bars (see below, Results and discussion section).

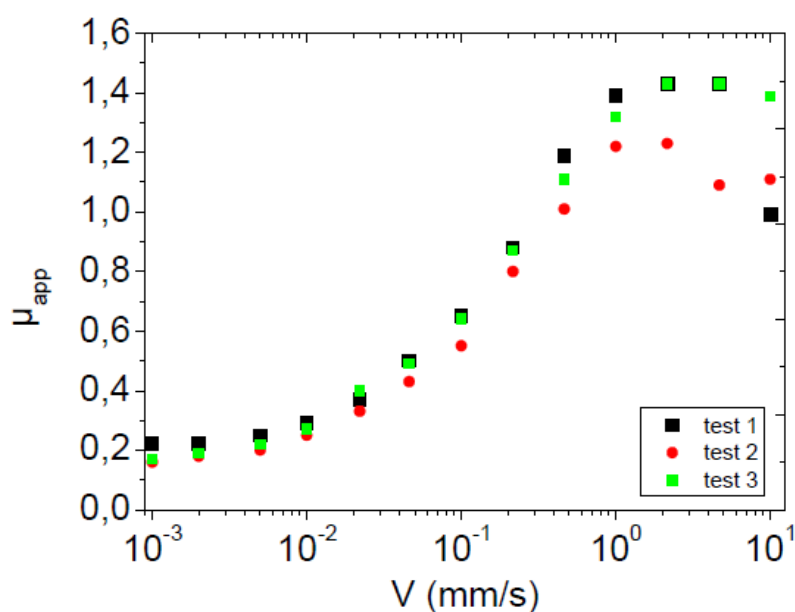


**Figure 57 :** Unstable sliding of a stainless steel bead (radius 12.5 mm) on a BuA/MMA 4\_pH10 latex film under a normal force of 0.5 N, at a speed of 1 mm/s and a temperature of  $20^{\circ}\text{C}$ . The bar represents 400  $\mu\text{m}$ .



In order to check for reproducibility, some experiments were repeated several times.

Figure 58 shows an example of three measurements of the apparent friction coefficient on three new samples of latex films. Stick slip occurs at high speed. Reproducibility may be considered as acceptable.

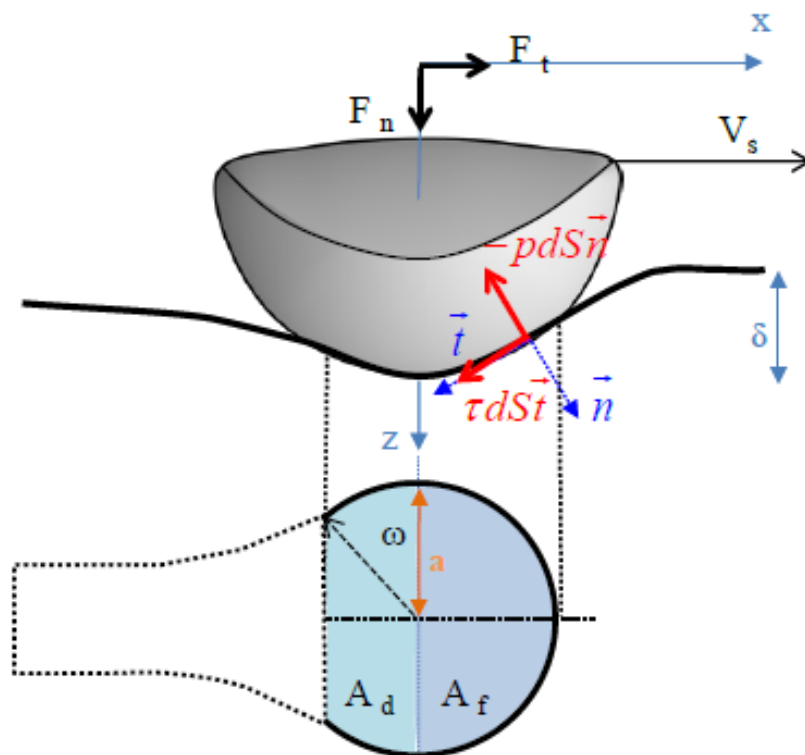


**Figure 58 : Apparent friction coefficient versus sliding velocity. Stainless steel bead on a BuA/MMA 4\_pH10 latex film under a normal force of 0.5 N,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .**

Another point to make clear here is that of the strain rate. In the friction tests described so far, raw data are tangential force, sliding speed and an image of the contact area. Sliding speed is expressed in units of length per unit of time. To transform a speed into a strain rate, one has to divide it by a relevant characteristic length. An obvious option, which we took, is to choose the diameter of the contact area. This question will be further discussed below, in section 3.

*Apparent versus local friction coefficient*

When a hard sphere slides on a soft polymer, the tip penetrates into the material and creates a "ploughing effect" (analogous to an advancing boat pushing water apart) in which a large amount of energy is dissipated. This effect is included in the apparent friction coefficient  $\mu_{app}$ , the ratio of the measured tangential force over the applied normal load. In order to take this phenomenon into account and accede to a more "local" friction coefficient  $\mu_{loc}$ , defined here as the ration of the local shear stress over the local contact pressure, a model was developed by Gauthier et al. [163], and used to analyse the relationship between the local friction coefficient and the mean contact pressure, the yielding of the surface or the structural recovering of the surface. So, the true contact area is the sum of a front area (half disc) and a rear area (part of the rear half disc). The difficulty is to account for this rear contact to relate the true and ploughing frictions to the measured apparent friction. The input data required by the model are the true contact area (contact radius and rear contact angle) and the shape of the hard sliding tip. The true friction coefficient was easily related to the apparent friction coefficient, using four integrals A, B, C, and D, which are the elementary action integrals of the local pressure and shear, on the normal axis  $z$  and on the sliding axis  $x$ , as indicated in Figure 59.



**Figure 59 : Hard sphere sliding on a soft viscoelastic polymer showing the ploughing effect and the corresponding contact area.**

$F_n$  and  $F_t$  can be written as:

$$\vec{F}_n = F_n \vec{z} = [(Ap + B\tau)S_n] \vec{z}$$

$$\vec{F}_t = F_t \vec{x} = [(Cp + D\tau)S_n] \vec{x}$$

using the notations in Figure 59. A, B, C and D are defined as follows:

$$A = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{z} dS \quad B = -\frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{z} dS$$

$$C = \frac{1}{S_n} \int \vec{n} \cdot \vec{x} dS \quad D = \frac{1}{S_n} \int \vec{t} \cdot \vec{x} dS$$

The model leads to  $\frac{F_t}{F_n} = \mu_{app} = \frac{C + D\mu_{loc}}{A + B\mu_{loc}}$  and, therefore,  $\mu_{loc} = \frac{A\mu_{app} - C}{D - B\mu_{app}}$

The angle  $\omega$  depends on the behavior of the material under the tip, it varies from  $\pi/2$  for an elastic contact to almost zero for a plastic contact, the intermediate values corresponding to viscoelastic or elastoplastic contacts.

### Sliding velocity and frequency

In order to compare DMTA bulk data with friction results, frequency and sliding velocity scales have to correspond. The mean contact strain rate was defined as the ratio between the sliding speed and a characteristic length of the contact (typically two times the contact radius). It was necessary to convert the frequencies of the DMTA tests into a representative bulk strain rate. The procedure to properly establish this correspondence is the following.

The root square mean value of strain rate from DMTA can be calculated by:

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T \dot{\epsilon}^2 dt}$$

with T the signal period.

Then

$$\sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T \dot{\epsilon}^2 dt} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T \sqrt{\left(\frac{2}{3} \dot{\epsilon} : \dot{\epsilon}\right)^2} dt}$$

This expression can be calculated with the contracted shear tensor product:

$$\dot{\epsilon} : \dot{\epsilon} = tr \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & \dot{\epsilon} & 0 \\ \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 2\dot{\epsilon}^2$$

with

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega.t) = \gamma_0 \cdot \sin(2\pi F.t)$$

It comes:

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T \frac{4}{3} \dot{\gamma}^2 dt}$$

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \sqrt{F \int_0^{1/F} \frac{4}{3} 4\pi^2 \cdot F^2 \cdot \dot{\gamma}_0^2 \cdot \cos(2\pi F \cdot t) dt}$$

Then:

$$\dot{\epsilon}_{eff} = \sqrt{\frac{16\pi^2 F^3 \cdot \gamma_0^2}{3} \cdot \frac{1}{2F}} = \pi\gamma_0 \sqrt{\frac{8}{3}} \cdot F$$

with  $\gamma_0$  the imposed shear strain set to 1%, and  $F$  the frequency.

The following master curves are plotted versus these two representative strain rates, and the discussion will focus on the characteristic scratching length.

#### C.1.2.4. Surface energy measurements

Interactions at the atomic or molecular level between the tip and the polymer can have a strong influence on friction properties. In order to get insight on this aspect, the surface energies of the four films were determined at room temperature through contact angle measurements using the two liquid method proposed by Wu [210]. The method is based on the harmonic mean equation relating the liquid – solid interfacial energy to the liquid and solid surface energies.

$$\gamma_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \frac{4\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} - \frac{4\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p}$$

The subscripts L and S refer to Liquid and Solid, respectively and the superscripts d and p to dispersive and polar. The liquids were water and diiodomethane. The volume of the droplets was 3  $\mu$ L. Nine droplets of each liquid were deposited on one film and three measurements on each droplet were averaged to get one contact angle. Reliable surface energy data on steel are difficult to find or measure because of the variety of steels and the intrinsic high energy of their surfaces. Therefore, we restricted our approach to surface characteristics of the films; making the assumption that a higher surface energy of a film, related to a higher polarity, would lead to stronger interactions with steel.

### C.1.3. Results and discussion

In order to better understand friction results it is most useful to compare them with bulk mechanical properties.

#### C.1.3.1. Bulk mechanical properties of latex films

Large tensile strain mechanical behaviors of the four systems investigated in this paper are shown in Figure 60. The corresponding Young moduli, measured from the curve slopes at low strain, are gathered in Table 9. Storage moduli,  $G'$  versus time (equivalent to temperature), and loss factors ( $\tan\delta$ ) versus frequency, are presented in Figure 61.

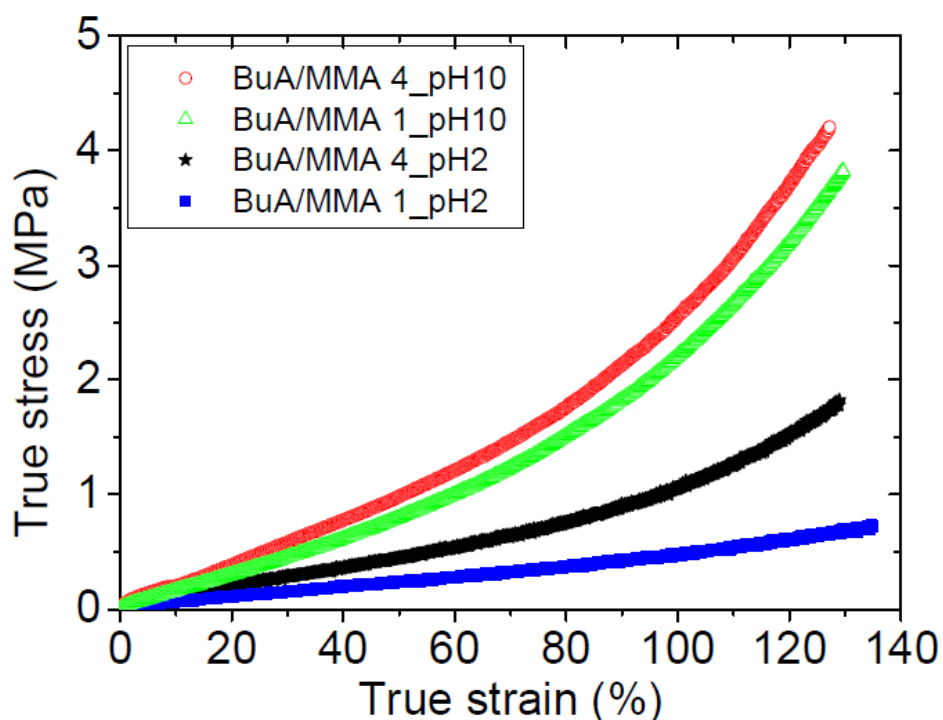


Figure 60 : True stress versus true strain for different films cast from pH 2 or pH 10 latexes with 1 or 4% acrylic acid. Tensile speed: 0.1 mm/s; temperature: 25°C.

Film	Young modulus (MPa)
BuA/MMA 4_pH 10	$6.3 \pm 1.0$
BuA/MMA 1_pH 10	$4.0 \pm 0.8$
BuA/MMA 4_pH 2	$3.1 \pm 0.6$
BuA/MMA 1_pH 2	$2.4 \pm 0.2$

Table 9 : Young moduli at small strain and 25°C for the different latex films investigated in this study.

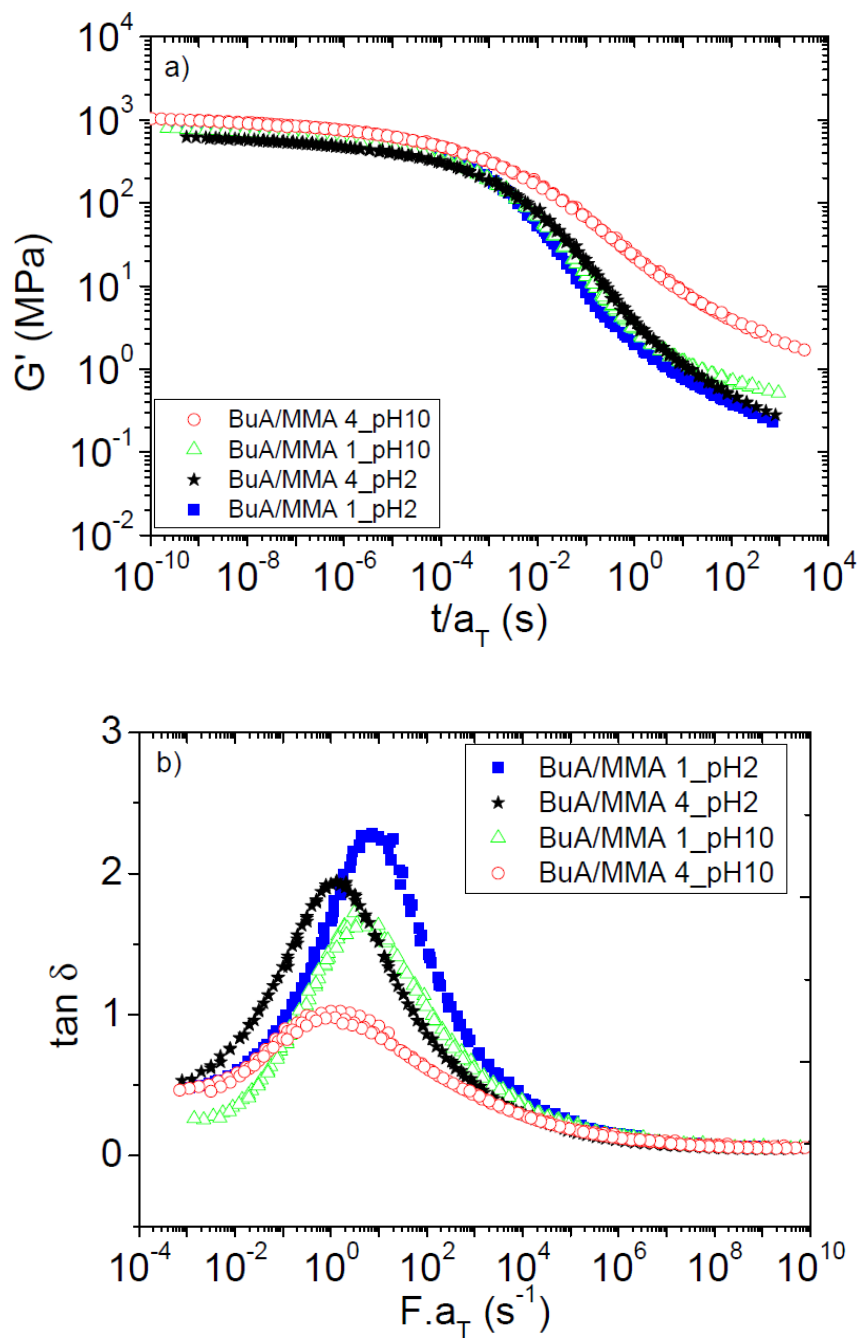
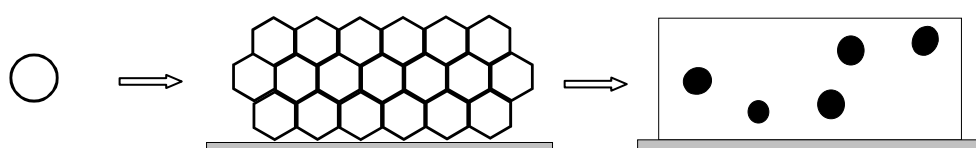


Figure 61 : DMTA master curves: storage shear modulus  $G'$  versus time (a) and loss factor versus frequency (b). Strain: 1%;  $T_{ref}$ : 20°C.

As stated in the introduction, carboxylated latex particles have a core shell structure with most of the carboxylic functions present in the shell [192]. In the nascent film, the particle shells form a continuous phase and the cores a dispersed phase. Depending on the mobility of the polymers in the temperature and time conditions of the film formation, a phase inversion, driven by the interfacial tension between the core and shell phases, can occur. This process is illustrated in Figure 62. We know from a previous study [211] that phase inversion occurred in BuA/MMA 1\_pH 2 films but not in the three other systems.



**Figure 62 : Film formation from a core-shell latex. The shell (black phase in this scheme), is rich in acrylic acid, increasing its rigidity as compared to the core phase because of hydrogen bonding between acidic groups at low pH or dipolar interactions between  $\text{COO}^-\text{Na}^+$  groups at high pH. Depending on the conditions, the "black" phase can remain continuous, or a phase inversion can take place.**

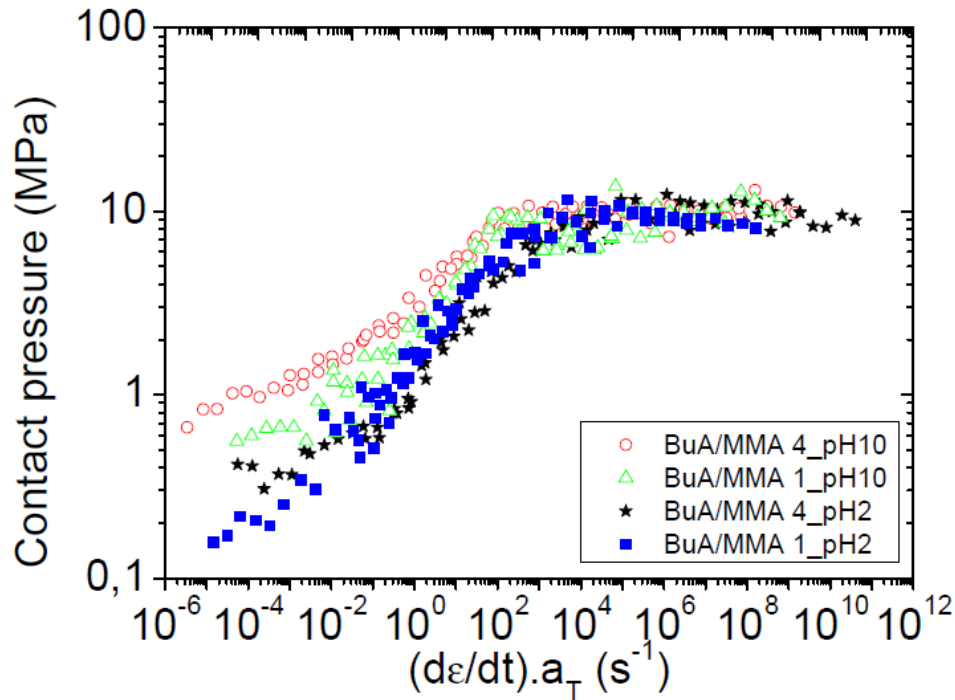
The shell phase is more rigid than the core phase because of hydrogen bonding between carboxylic groups at low pH or electrostatic interactions between sodium carboxylate groups ( $\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) at high pH, after neutralization of the acids by sodium hydroxide. Increasing the concentration of acrylic acid (AA) from 1 to 4% increases the volume fraction of the shell. Increasing the pH from 2 to 10 has the effect of increasing the rigidity of the shell because electrostatic interactions are stronger than hydrogen bonds as clearly established by Richard and Maquet [206], Kan and Blackson [212] or Rharbi et al. [213]. Therefore, it is logical that the films with 1% AA at pH 2 (BuA/MMA 1\_pH 2) and 4% AA at pH 10 (BuA/MMA 4\_pH 10) have the extreme values of Young moduli, 2.4 MPa and 6.3 MPa, respectively (Table 9). The fact that BuA/MMA 1\_pH 2 has an inverted structure is not important in this discussion as the phase inversion makes the film even softer. The films with 4% AA at pH 2 (BuA/MMA 4\_pH 2) and 1% AA at pH 10 (BuA/MMA 1\_pH 10) have Young moduli of 3.1 and 4.0 MPa, respectively. This classifying was not predictable. It indicates that pH effects are prominent over concentration effects. It would be interesting to get access to the volume fractions and moduli of the shell phases in the different cases. More experimental and modeling work would be required for that [214]. Storage moduli at the rubber plateau (Figure 61a) are in the same order than Young moduli, as expected. Tan  $\delta$  peak heights (Figure 61b) decrease with increasing stiffness of the films which was also expected because a more rigid film gives rise to less viscous dissipation. Less expected is the fact that Tg shifts (positions of Tg taken as the maxima of the tan  $\delta$  peaks in Figure 61b seem under the control of AA concentration rather than of pH.

A partial conclusion, at this point, is that, despite of low amounts of "modifier" (1 or 4% of acrylic acid), its effect on bulk mechanical properties, at large as well as at small strain, is considerable. The reason for this relatively strong effect lies in the highly inhomogeneous

distribution of AA in the particle, itself due to its hydrophilicity which causes its overconcentration at the particle surface during synthesis.

### C.1.3.2. Friction properties of latex films

Contact pressure, local friction coefficient and shear stress versus strain rate at a reference temperature of 20°C for the four systems are shown in Figure 63, Figure 64 and Figure 65, respectively.



*Figure 63 : Contact pressure versus strain rate master curves for different films cast from pH 2 or pH 10 latexes with 1 or 4% acrylic acid.  $T_{ref}$ : 20°C.*



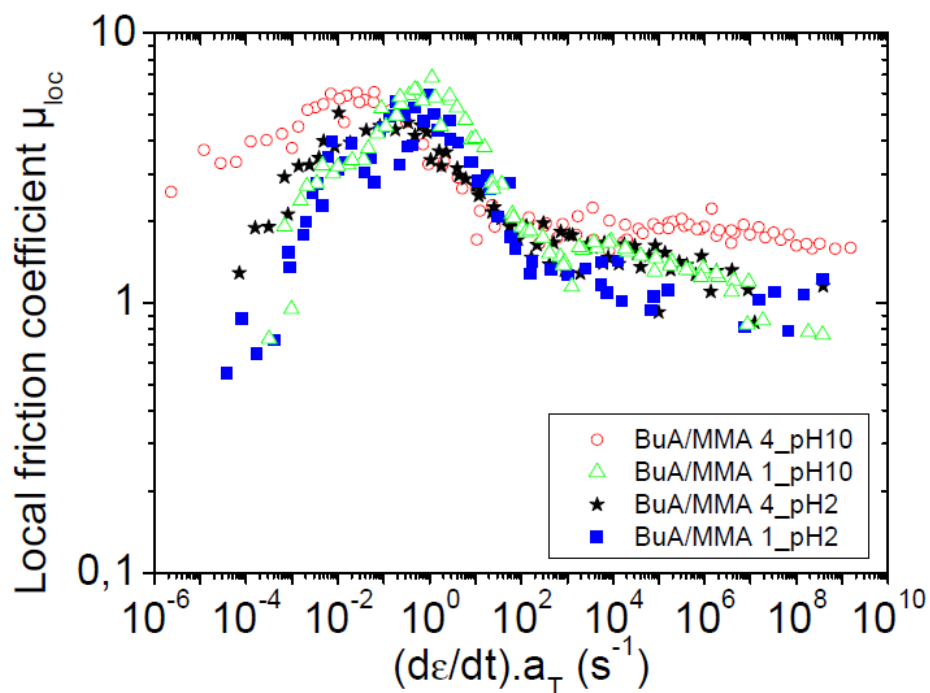
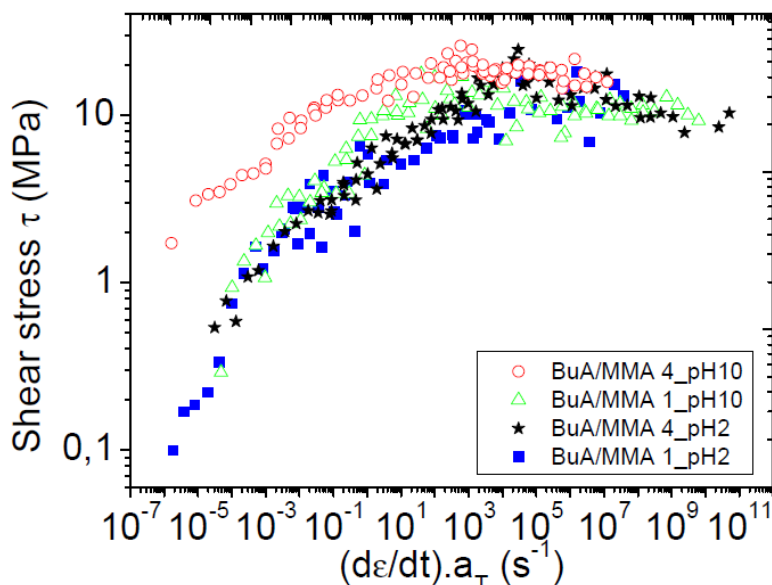


Figure 64 : Local friction coefficient versus strain rate master curves for different films cast from pH 2 or pH 10 latexes with 1 or 4% acrylic acid.  $T_{ref}$ : 20°C.



**Figure 65 :** Shear stress versus strain rate master curves for different films cast from pH 2 or pH 10 latexes with 1 or 4% acrylic acid.  $T_{ref}$ : 20°C.

Contact pressure versus strain rate curves Figure 63 look similar to shear modulus versus frequency curves. The curve shape, an increasing contact pressure at low strain rate until a plateau is reached at high strain rate, can, indeed, be interpreted in the same way: the increasing part corresponds to a glass transition region whereas, at the plateau, the glassy state is reached. This point will be further discussed below. In the glassy state, no significant differences between contact pressures for the four systems exist. On the opposite, in the transition region, the pressure increases from BuA/MMA 1\_pH2 to BuA/MMA 4\_pH10, in the order of the bulk Young moduli (Table 9) and shear storage moduli (Figure 61). For contact pressures, there is a direct correlation between bulk and surface mechanical properties. When the film becomes more rigid, a given normal force leads to a decreasing contact area and therefore an increasing contact pressure.

Local friction coefficients versus strain rate curves (Figure 64) show a peak around  $10^{-1}s^{-1}$ . This is a classical behavior: the peak corresponds to a maximum of energy dissipation associated to the glass transition [215, 216]. In the glassy state, elasticity dominates. The elastic deformation is quickly recovered and hence the elastic energy is transmitted to the sliding tip. This results in a small loss of energy and a small friction coefficient. In the rubbery state, the recovery time becomes longer but the material being soft, sliding energy is small and, again, so is the friction coefficient. In between, at the glass transition, viscoelastic dissipation goes through a maximum giving rise to a friction coefficient peak [43, 217]. The peak positions in Figure 64 correspond to the inflexion points of the contact pressure curves in Figure 63. The peaks reach a rather high value of 5 when friction coefficients less than 1 are more usual. Similar values can be found in elastomers, for instance around 6 for polydimethylsiloxane hemispheres on glass [218, 219]. Our systems, having a low  $T_g$ , combine high viscoelastic dissipation and possibly (see below) high interactions between the stain less steel bead and the carboxylated polymer. If the four systems are compared, it can be

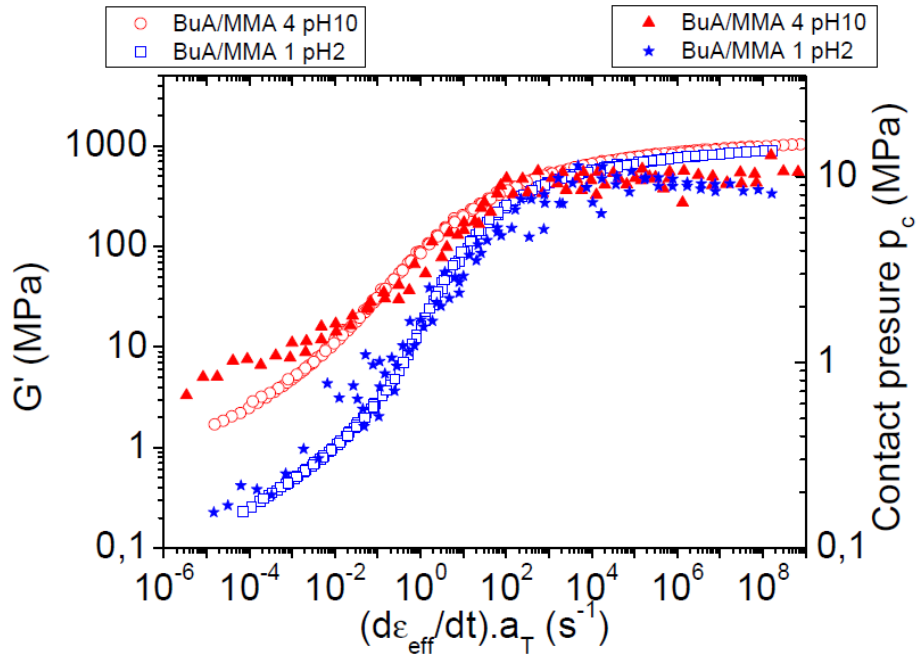
noted that BuA/MMA 4\_pH10 is significantly above the others at low as well as at high strain rate. Having the highest contact pressure (Figure 63), the highest shear stress storage modulus and the lowest  $\tan \delta$  peak (Figure 61) it should rather be below the other systems. If it is not the case, it means that surface shear stress has to be high for this film. This is, indeed, what is observed in Figure 65. Films formed from latexes at pH 10 resist shearing more than films formed at pH 2. This could be interpreted by higher tip – film interaction energies. Carboxylate groups ( $\text{COO}^-$ ) interact stronger with steel than carboxylic ones ( $\text{COOH}$ ). This is confirmed by surface energy measurements (Table 10). Data are relatively close together and the values for pH2 films are in an unexpected order but pH 10 films are higher, and BuA/MMA 4\_pH10 is significantly above all others in accordance with shear stress results.

Film	Surface energy (mJ/m <sup>2</sup> )
BuA/MMA 1_pH2	49 ± 1.5
BuA/MMA 4_pH2	47 ± 1.5
BuA/MMA 1_pH10	51 ± 1.5
BuA/MMA 4_pH10	57 ± 1.5

**Table 10 : Surface energies of the four latex films at room temperature determined by contact angle measurements (two liquid method: water and diiodomethane).**

#### *Characteristic length in friction*

A fundamental problem in tribology is to properly choose the characteristic length to transform sliding speed into shear strain rate. As stated in the experimental part, we took the width of the contact area. This choice is questionable because, in a standard shear test, the characteristic length is the thickness of the sheared layer, in a direction perpendicular to the shear plane. In the configuration of a friction test as was used in this work, this would rather lead to a length in the z direction (thickness) of the film. It is not necessarily the whole film thickness that is affected by shearing. Solar et al. [220] have shown in a molecular simulation work that the sheared layer may be limited to a few molecular layers, much thinner than the volume compressed by the normal force. A way to shed some light on that point is to compare bulk shear data (DMTA, Figure 61) and friction results (Figure 64) after plotting both sets of data on a common strain rate scale (see the corresponding paragraph in the experimental section). This is shown in Figure 66 for the couple  $G'$  / contact pressure and in Figure 67 for the couple  $\tan \delta$  / friction coefficient. It can be seen in Figure 66 that curves nicely superpose. This validates the procedure used to establish the correspondence between sliding velocity and frequency. On the other hand, the superposition also confirms the analogy of contact pressures and dynamic shear moduli already stressed in paragraph 3.1.



**Figure 66 : Bulk shear storage moduli (left y scale) and contact pressure (right y scale) on an equivalent strain rate scale (see text) for BuA/MMA 1 pH 2 and BuA/MMA 4 pH 10.**

Figure 67 indicates that  $\tan \delta$  and friction peaks are at the same position on the x-scale when velocity is divided by the width of the contact area (several hundreds of micrometers) whereas they are separated when velocity is divided by the film thickness (90  $\mu\text{m}$ ). When the characteristic length is decreased below the film thickness, the friction peak is further shifted to the right. This is unexpected but validates the choice of the diameter of the contact area as characteristic length. A proper interpretation of this result requires further experimental and simulation work, as well as more thought.

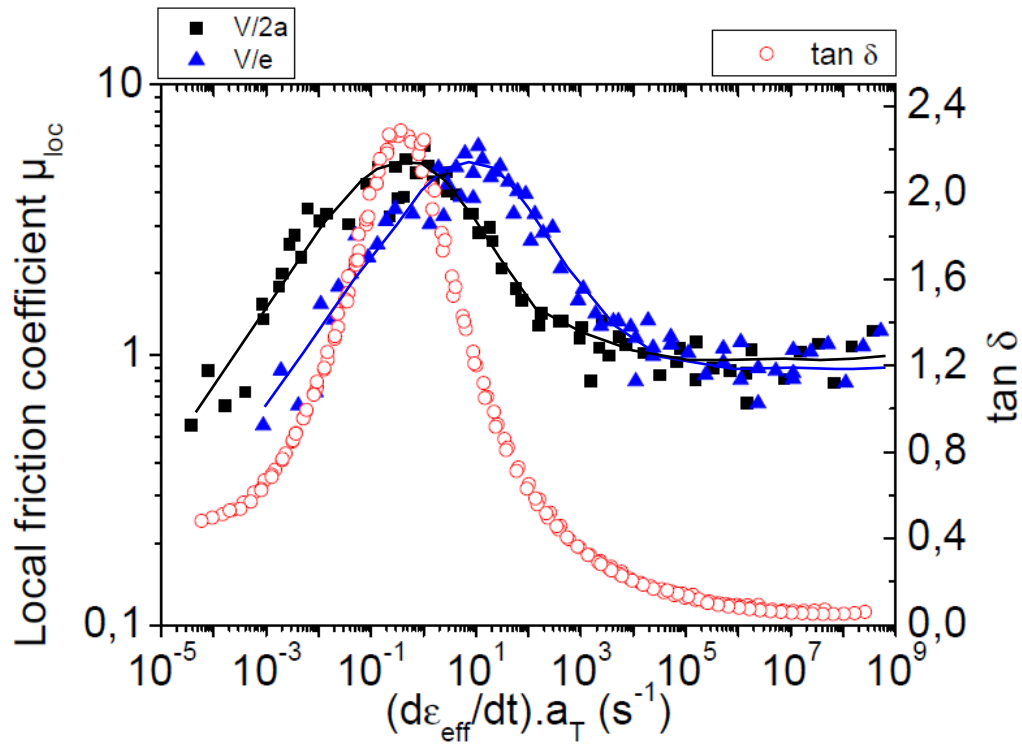


Figure 67 : Comparison between friction master curve and  $\tan \delta$  at the same reference temperature (20°C) and with an equivalent strain rate for BuA/MMA 1\_pH2.  $V$  is the sliding velocity,  $2a$  the diameter of the contact area and  $e$  the film thickness (90  $\mu\text{m}$ ).

#### C.1.4. Conclusion

This study has shown that acrylic acid (AA), usually present in latex films, has a strong influence on friction properties, especially at high pH. It increases film rigidity and therefore contact pressure as well as polar interactions.

This kind of films can have two different structures: one with a continuous AA rich phase and one with this phase dispersed as separated domains in a softer matrix (Figure 62). Among the four studied systems, only one (BuA/MMA 1 pH 2) had the inverted structure (dispersed AA). In a future work, it would be most interesting to force the phase inversion, either by thermal or solvent treatment, and to compare results on the two structures in the same system. More generally, properties of latex films were often compared to those of corresponding solution films, obtained by dissolving the latex film in an appropriate solvent and forming a new film by evaporation of this solvent. In this way, the solvent film has exactly the same composition as the latex film but the particular structure of the later is lost. Although sometimes raising more new questions, this procedure often has proven to be powerful in improving interpretation of latex film properties [221]. Understanding of friction results on latex films would probably benefit from this approach.

This study also indicated that the adequate characteristic length to introduce in order to express friction results as a function of strain rate was unexpectedly high, 10 times the film thickness. This point also deserves further research work.

#### Acknowledgements

The financial support received from the European Union project (Napoleon NMP3-CT-2005-011844) is gratefully appreciated. We thank Pr. R. Muller for helpful discussions.

## C.2. Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques carboxylés. 2. Effets de post-addition de tensioactif la concentration en acide acrylique et du pH

---

*Ce chapitre, sous forme de projet d'article scientifique (Tribology International), constitue le deuxième volet de l'étude sur les propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques carboxylés. Il est consacré à l'influence de la distribution de tensioactif sur les propriétés mécaniques volumiques de films épais issus de latex ainsi que sur les propriétés de mécanique du contact sur couches minces.*

*Après synthèse et purification, différentes quantités en tensioactifs sont ajoutés au latex. Afin d'étudier le rôle que va jouer le tensioactif, après formation de film, nous avons réalisé des mesures volumiques (traction, DMTA) ainsi que des mesures tribologiques grâce au Micro-Visio-Scratch. Des dépôts sur substrat rigide (lame de verre, wafer de Si) ont également été testés afin d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu sur couche de latex.*

### C.2.1. Introduction

In a companion paper to this one [222], we started to investigate how specificities of latex films influence their tribological properties. Latex films are prepared from polymer aqueous colloids in a three step process: drying, particle deformation and particle coalescence [20, 23]. They are used in many applications like paints, adhesives, papers, cosmetics, biomaterials. Often, they are compared to "solution films" which have similar applications but where the polymer is dissolved in an organic solvent and not dispersed in water. The obvious advantage of latex films is that they are almost Volatile Organic Compounds (VOC) free. However, their properties can be lower than those of solution films. That is the reason why they were, and still are, so extensively studied in industry and academia.

Latex films have specificities, mainly due to their particular structure and the presence of surfactants [222]. Surfactants participate to the mechanism of latex synthesis by polymerization in a dispersed state (in practice, mainly emulsion polymerization) [203], are necessary to stabilize the latex and help latex casting on various substrates. They are usually present in the concentration range 0.5 – 3 %, even if higher values can be found, for instance in pressure sensitive adhesives (PSA) (some practitioners in this field ironically state that waterborne PSAs are "surfactant stuff with a few other components inside"). Even when it is a minor constituent, the surfactant may heavily affect film formation mechanisms [223-225] and properties like gloss and appearance [226], water uptake [227, 228], permeability [221], glass transition [229], peel resistance [214, 230], tensile strength [231]. It is important to note that, being largely incompatible with the polymeric matrix and surface-active, surfactants are not homogeneously distributed in latex films but, rather, tend to concentrate at the surface and the interface with the substrate and to form aggregates in the bulk of the film. A large number of papers can be found in the literature dealing with distribution of surfactants in latex films, starting as early as in 1936 [232] (quoted by Routh [233]). Introductions of several papers [233, 234] provide good and quickly read overviews on the topic. In the 1980s and 1990s, most of the published work was devoted to the investigation of the surfactant at the interfaces. Enrichment was reported in a vast majority of cases [235-238] although depletion, more rarely mentioned, is also possible [239]. All studies proved that surfactant distribution is influenced by several parameters: nature of the system (polymer, substrate, surfactant), time, total concentration and film formation conditions. Later on, more complete concentration profiles could be established using Raman Confocal Spectroscopy, showing micron sized surfactant aggregates inside of the films [240]. Modeling was tempted in the recent years [233, 241-243], only partially supported by experiments, because of the complexity of the mechanisms behind surfactant distributions. Next step in this field probably will be computer simulation but corresponding papers are still to appear.

After investigating the effects of acrylic acid concentration and pH on tribological behavior of acrylic latex films in our previous publication, we now report results on the influence of surfactants on friction properties of similar films. The same butyl acrylate / methyl methacrylate random copolymer was used as the main polymeric constituent, also containing 1 or 4 wt% of acrylic acid. The pH was fixed at an intermediate value of 4.5, except in one case where it was raised to 10 in order to improve film quality to establish friction master curves. Surfactant free latexes were used as references to which 1.5, 3, 6 or 9 wt % of sodium dodecyl sulfate was post-added.



### C.2.2. Experimental

Most details of the experimental section of this paper are common with the previous one [244]. They will not all be repeated here. Only the main features of the experiments which were carried on will be recalled, together with characteristics specific to this part. Obvious details on classical and marginally used techniques (AFM and contact angle measurements) will be omitted.

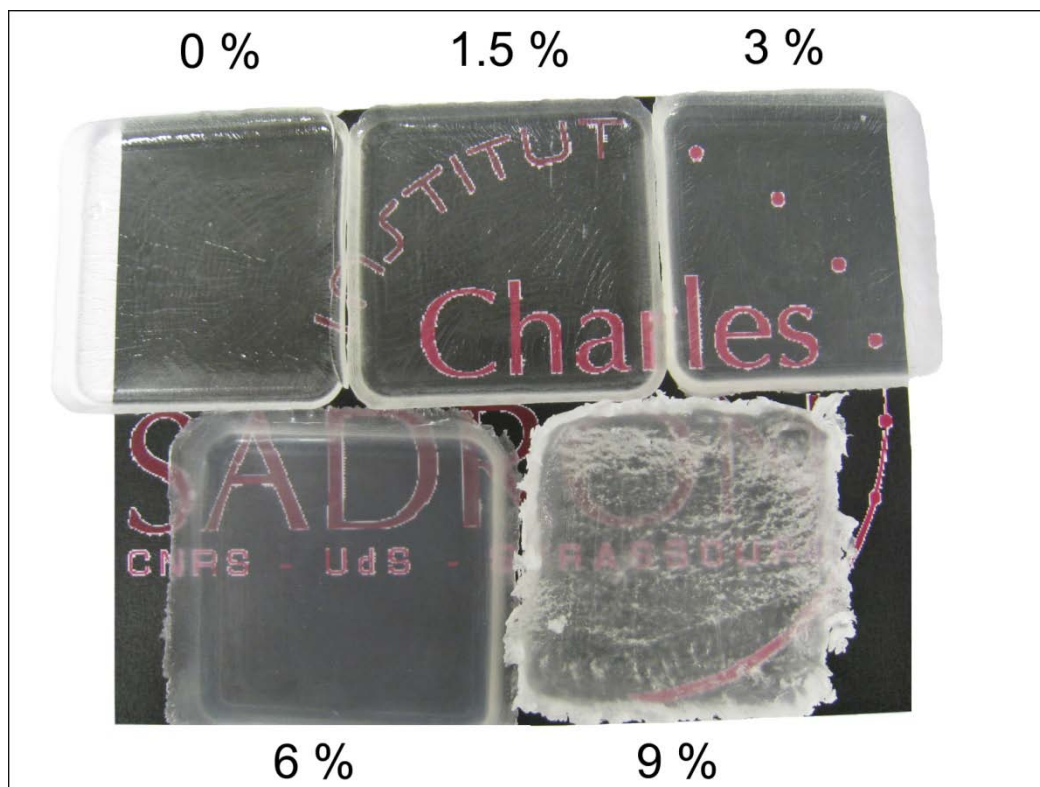
#### C.2.2.1. Latexes and films

Two core-shell latexes were synthesized, differing by the concentration of acrylic acid in the polymer: 1 wt% or 4 wt%. The core was a butyl acrylate -co- methyl methacrylate random copolymer (60 / 40 weight ratio). The two latexes will be designated as BuA/MMA 1 or BuA/MMA 4 in the following text and figures. After synthesis, the latexes were purified by dialysis using a Millipore membrane until the conductivity of water in contact with the latex was less than 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . The pH was subsequently adjusted to 4.5 (to 10 in one case) by dropwise addition of 1M NaOH solutions in water. Sodium dodecyl sulfate (SDS) (A.C.S. Reagent, Sigma-Aldrich, purity > 99%) was post-added in various amounts (1.5 to 9 % based on the polymer weight) under stirring. An equilibration time of 5 hours always preceded film casting. Table 11 resumes the main characteristics of the latices used in this study.

Latex	Composition			Mean particle diameter (nm $\pm 1\text{nm}$ )	Size dispersity index (% $\pm 1\%$ )	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ ) (DSC)
	BuA (wt%)	MMA (wt%)	AA (wt%)			
BuA/MMA 1	59.5	39.5	1	102	4.2	4
BuA/MMA 4	58	38	4	111	10.4	9

*Table 11 : Main characteristics of the latexes used in this study*

For friction tests, latexes were cast on glass substrates (75x25 mm) previously cleaned in acetone and water, and dried for 10 days under controlled conditions (22 $^{\circ}\text{C}$  and 50 % RH). The dry film thickness, measured by optical profilometry, was 90  $\mu\text{m}$ . Thicker films (1 mm) were prepared for large strain tensile and dynamic mechanical measurements. Latexes were filled into a Teflon mold and dried in the same conditions as thin supported films. Samples of adequate shapes were cut out of large films with specific punches. Figure 68 shows thick films of the BuA/MMA 4 system containing no or progressively increasing concentrations of SDS. Totally flaw free thick films are difficult to prepare because of stresses appearing during drying [245]. When the SDS concentration increases, films become hazy and almost opaque at 9 %. This is due to surfactant aggregates in the bulk.



*Figure 68 : One millimeter thick films of BuA/MMA 4 containing increasing amounts of SDS.*

#### *C.2.2.2. Bulk mechanical properties*

True stress / true strain curves were established in uniaxial tensile tests on bone-shaped thick films, using a device equipped with a camera allowing the determination of the stressed sample dimensions at any time. Tensile rate was set at  $0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  and temperature at  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

Dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA) was performed with an ARES rheometer (Advanced Rheometer Expansion System) using rectangular (30 x 8 mm) thick films in torsion mode, at 1 % strain. Curves were recorded in a frequency range of 0.1 to 100  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  at 11 different temperatures ranging from  $-20^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$ . Master curves could be built using the time-temperature equivalence.

#### *C.2.2.3. Friction measurements*

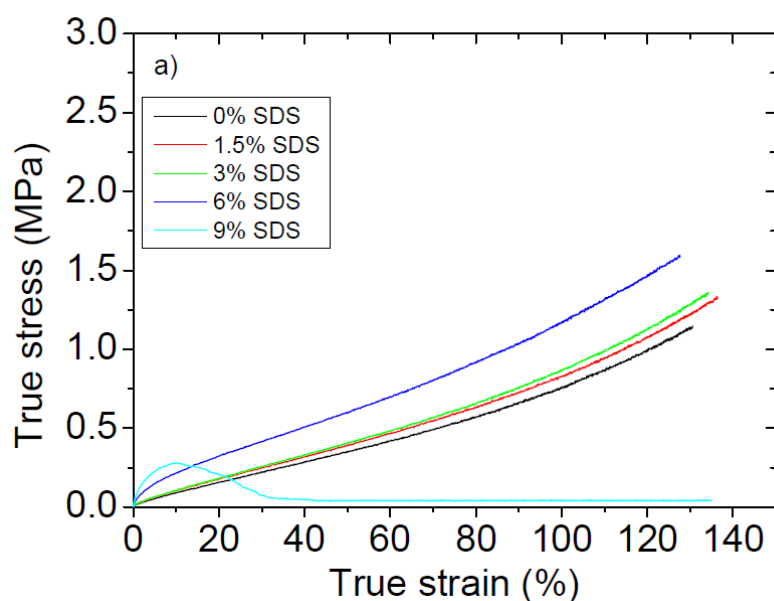
Friction measurements were performed on thin films supported on glass in a home-made tribometer described in details in references [244] and [31]. Measurements were performed at seven different temperatures, namely:  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $5^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ . In this apparatus, the sample was moving whereas the tip was fixed. A built-in microscope allowed an in-situ observation of the tip / film contact area and the groove left on the surface through the transparent sample. The tip was a polished stainless steel bead of radius 12.5 mm. The bead was washed in water and ethanol and dried in nitrogen before each measurement. The normal force was set at 0.5 N. In a standard experiment, the sample started moving at the lowest velocity and accelerated stepwise up to the highest velocity. Our speed range was  $10^{-3}$  to 10 mm/s. At each speed step, it moved over a distance of at least 1 mm in

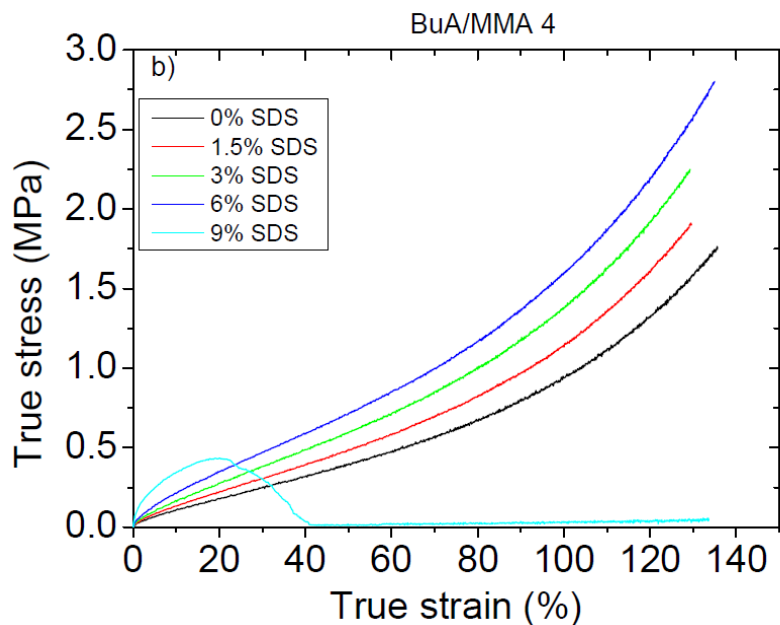
order to stabilize the contact area. Strain rates are obtained by dividing the speed by the width of the contact area. At certain velocities and temperatures, sliding can become unstable, giving rise to Schallamach waves and stick slip. The consequence is a loss of precision on tangential force and contact area measurements. Almost opaque films also much decrease the precision of the contact area measurements. This explains that friction results may look noisy and show relatively large error bars (see 1<sup>st</sup> chapter for more details about reproducibility tests).

### C.2.3. Results and discussion

#### C.2.3.1. Bulk mechanical properties of latex films with increasing SDS concentration

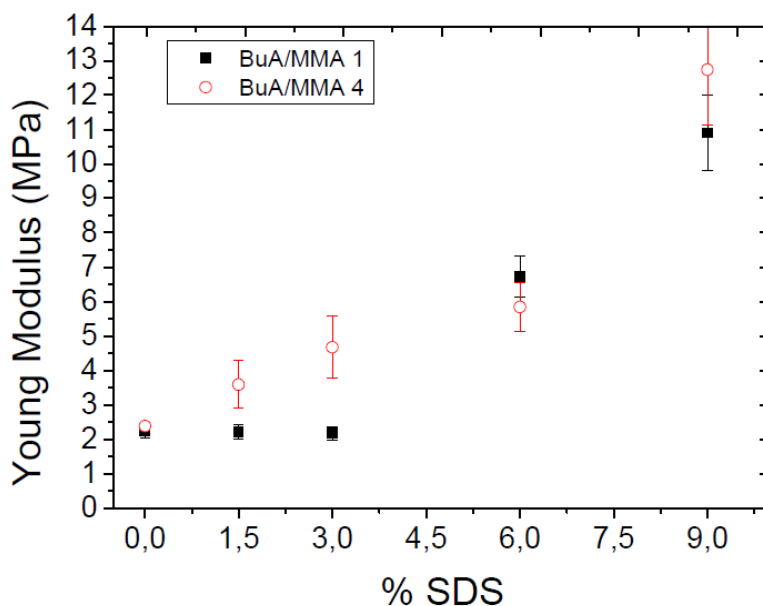
Figure 69 shows the large strain tensile behavior of BuA/MMA 1 and BuA/MMA 4 films containing various amounts of SDS. Increasing the surfactant concentration from 0 to 6 wt % leads to an increase in tensile strength for the two acrylic acid contents (1 and 4 %). At 9 wt % of SDS, the stress initially raises steeply and then decreases to almost zero upon film elongation. In all curves, the last points correspond to full stroke in the instrument and not to film rupture.





**Figure 69 :** True stress versus true strain for different concentrations (wt%) of SDS in BuA/MMA 1 (a) and BuA/MMA 4 (b) latex films at a tensile speed of 0.1 mm/s and a temperature of 25 °C. Latex pH: 4.5. Last points do not correspond to film rupture.

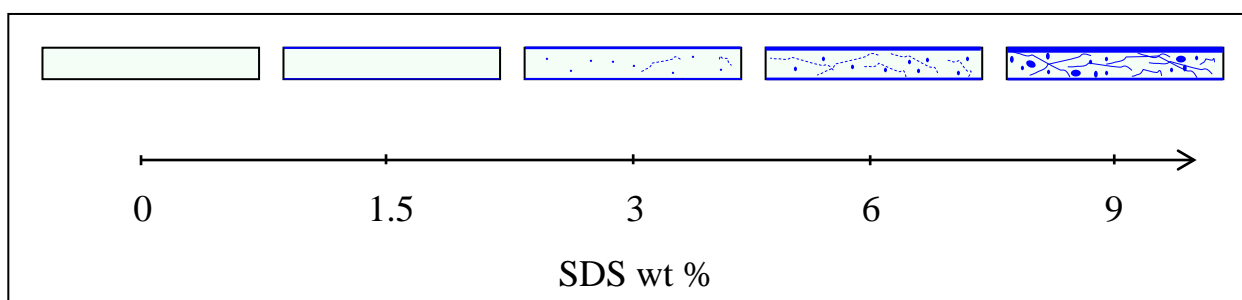
Young moduli increase with SDS concentration in both systems (Figure 3).



**Figure 70 :** Young moduli (small strain) versus SDS concentration (wt%) for BuA/MMA 1 and BuA/MMA 4 latex films, determined from the data in Figure 69.

The role of surfactants on mechanical properties of polymer films has to be discussed in relation to surfactant distribution. Certain kinds of surfactants have a limited solubility in some polymers and can therefore act as plasticizers. A known example is ethylene oxide containing non ionic surfactants in acrylic matrices [246, 247]. However, most of them are incompatible with polymers as it is the case for ionic surfactants in hydrophobic polymers. For SDS, it was recognized a long time ago [229] that it phase separates from usual hydrophobic polymers to form ionic clusters with a postulated structure looking like a reverse micelle, playing the role of a crystalline filler, increasing Tg and Young modulus. This was confirmed by Kientz et al. [248] a couple of years later.

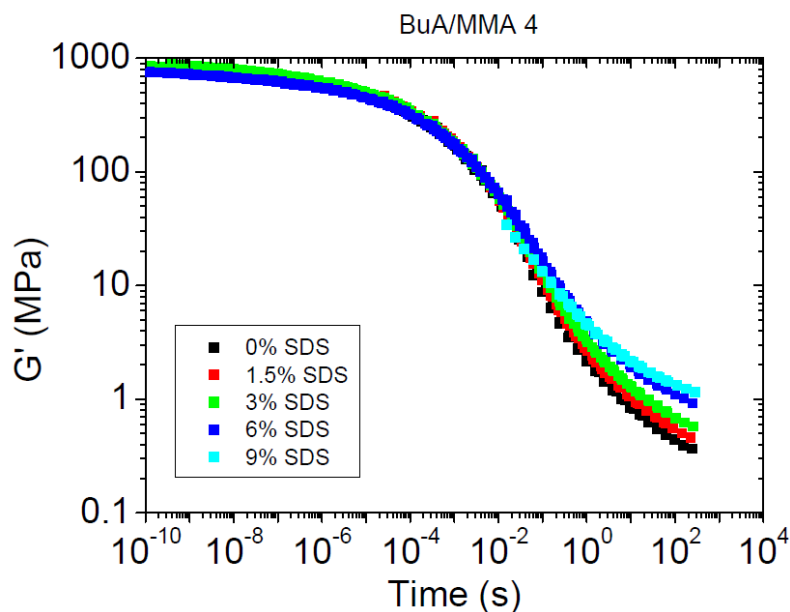
In a typical dry latex film, a surfactant like SDS is found at the interfaces (film-air and film-substrate), in the form of aggregates in the bulk of the film and also trapped at the interfaces between the particles which formed the film [208]. These trapped molecules result from the incomplete desorption of the surfactant when particles get in contact upon drying [211]. When the total surfactant concentration increases, all these locations develop: surfactant layers at the surface increase in thickness, more and larger aggregates are found inside the film and the surfactant located at the particle interfaces tends toward a continuous phase. For the reader not familiar with latex films, a scheme (Figure 71), hopefully, makes the picture clearer.



**Figure 71 : Scheme of SDS (in blue) distribution in latex films with increasing concentration.**

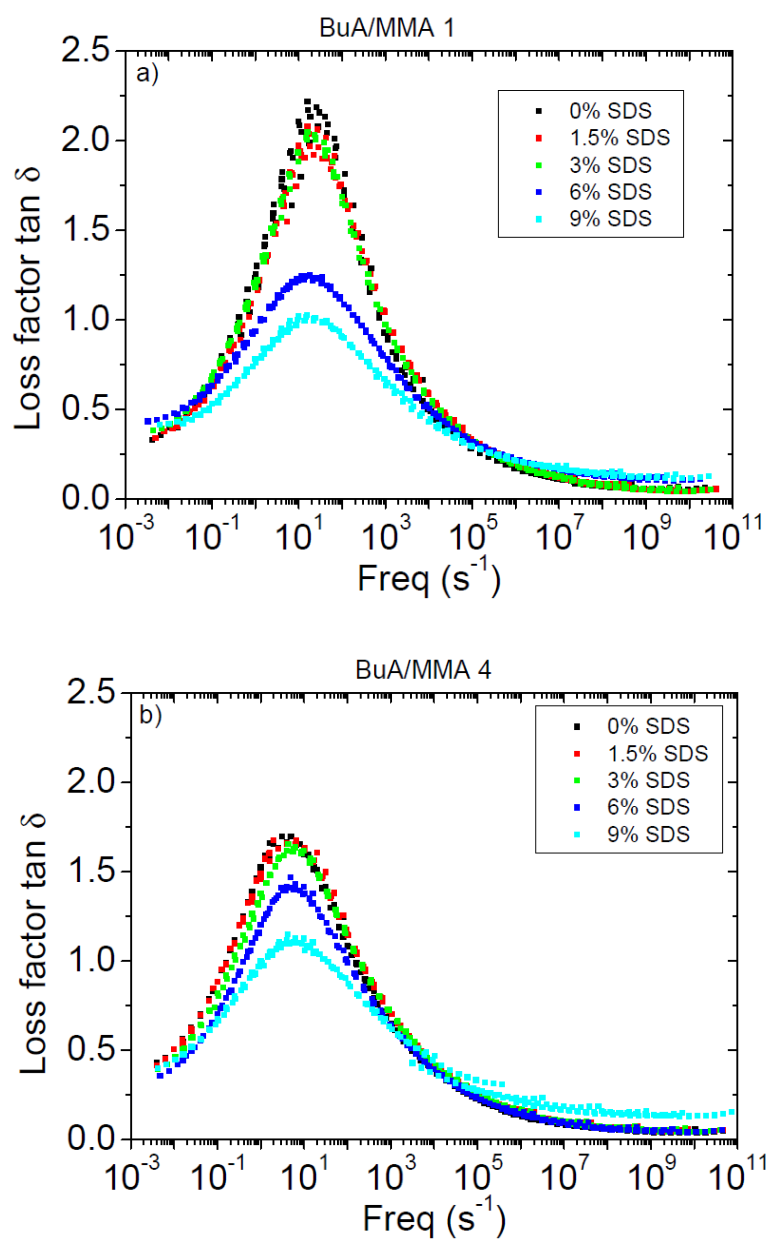
From zero to 6 %, discrete SDS aggregates dominate the large strain mechanical behavior of films (Figure 69). These aggregates are crystalline at room temperature. They reinforce the films like would do ordinary fillers. When the SDS concentration reaches 9 %, aggregates dominate the mechanical behavior at relatively small strain (10 to 20 %), but, upon further elongation, the SDS phase becomes almost continuous, the surfactant trapped at the particle interfaces playing the major role. This layered surfactant phase easily deforms by shearing. Consequently, the film can be elongated quite a lot at very low stress.

Small strain dynamic mechanical analysis confirms this interpretation. Storage shear moduli for the BuA/MMA 4 system are presented in Figure 72. Moduli at the rubber plateau monotonically increase with SDS concentration, as expected. The strain being small (1 %), the film with 9 % SDS does not behave particularly. Similar results (not shown) were observed for BuA/MMA 1.



**Figure 72 :** Master curves of storage shear moduli versus time for different concentrations of SDS (wt%) in BuA/MMA 4 for 1% strain and a reference temperature of 24 °C. Latex pH: 4.5.

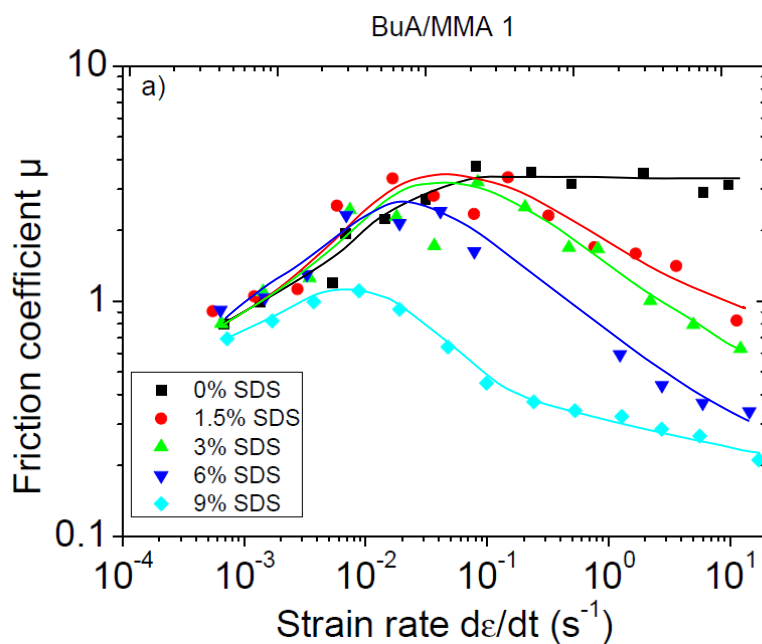
Loss factors versus frequency are shown in Figure 73 over a large frequency range. As SDS concentration increases, the film as a whole becomes more rigid, progressively preventing chain motion and therefore decreasing viscoelastic dissipation. From zero to 3 wt% SDS, the effect is weak whereas it becomes more marked for 6 and 9 wt%. There is a slight shift of peaks when BuA/MMA 1 (Figure 73a) and BuA/MMA 4 (Figure 73b) are compared. This is due to the polymeric matrix becoming more rigid when the acrylic acid content increases from 1 to 4 %, as was discussed in the previous paper.



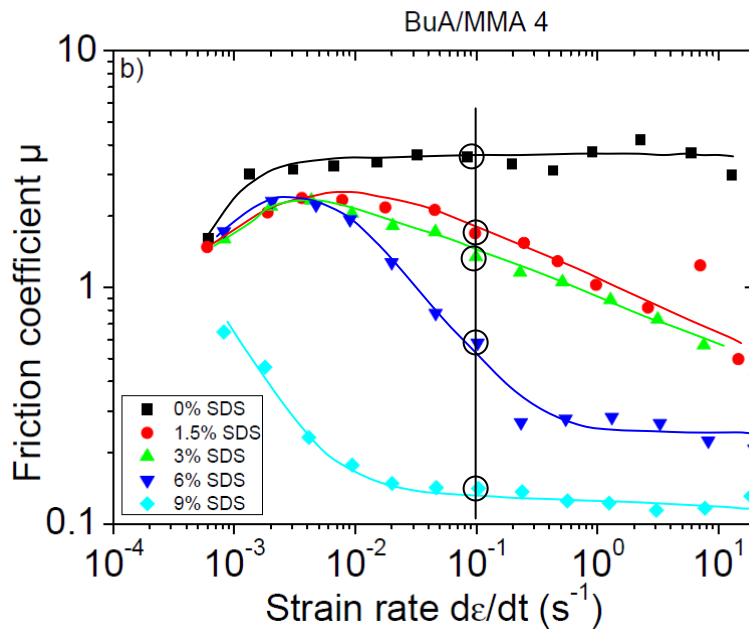
**Figure 73 :** Master curves of loss factors versus frequency for different concentrations of SDS (wt%) in BuA/MMA 1 (a) and BuA/MMA 4 (b). Strain: 1%. Reference temperature: 24 °C. Latex pH: 4.5.

### C.2.3.2. Friction properties

A first series of friction results are presented Figure 74 to Figure 76. Figure 74 shows friction coefficients versus strain rate for BuA/MMA 1 and BuA/MMA 4 containing increasing concentrations of SDS. At low strain rate, the effect of SDS is minimal whereas at high rate it becomes massive. For instance, at  $10 \text{ s}^{-1}$ , the friction coefficient on BuA/MMA 4 (Figure 74 b) is divided by a factor around 30 when going from 0 to 9 % of SDS. The following curves most obviously will demonstrate that this is due to a decrease in shear resistance and not to a pressure effect.

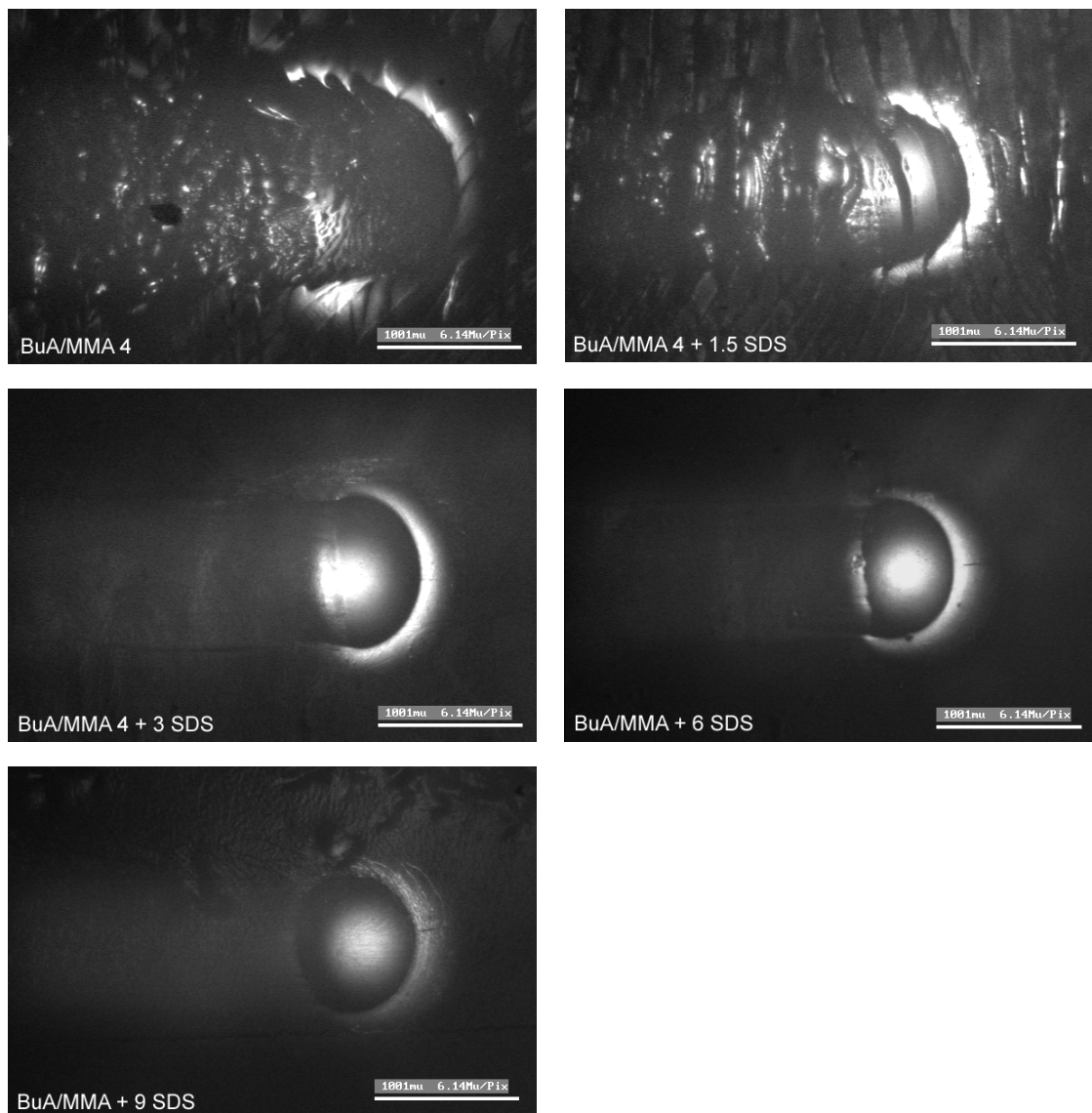






**Figure 74 :** Friction coefficient versus strain rate for different concentrations of SDS (wt%) in BuA/MMA 1 (a) and BuA/MMA 4 (b) latex films. Temperature: 24 °C. Normal force: 0.5 N. Latex pH: 4.5.

Pictures of the stainless steel tip – BuA/MMA 4 film contact area at increasing SDS concentration (Figure 75) show the evolution from a plastic to an almost purely elastic contact. At 0 and 1.5 % of SDS, the film surface is strongly damaged whereas at 3 % and above only a progressively vanishing groove is visible behind the tip. The bead slides more and more easily on the film surface. In order to check for a pressure effect, contact pressures versus strain rate are drawn in Figure 75a. The usual increase of pressure with strain rate is observed, but the SDS concentration effect is weak, essentially negligible at high rate (above  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), where it is so marked for the friction coefficient. If now, the shear stress is plotted as a function of the contact pressure (Figure 76b), at a pressure of 2 MPa (corresponding to a strain rate of  $10 \text{ s}^{-1}$  in Figure 76a), the shear stress is again divided by a factor close to 30 when the SDS concentration is increased from 0 to 9 %. It is straightforward to explain these results by a lubrication effect of the SDS exuded to the film surface upon drying, in increasing amount when the nominal surfactant concentration is increased in the system (see Figure 71).



**Figure 75 : Pictures of the stainless steel tip – BuA/MMA 4 film contact area at increasing SDS concentration corresponding to the circles in Figure 74 b. The tip moves to the right. Strain rate:  $10^{-1} s^{-1}$ . Temperature:  $24^{\circ}C$ . Normal force:  $0.5 N$ . Latex pH:  $4.5$ .**

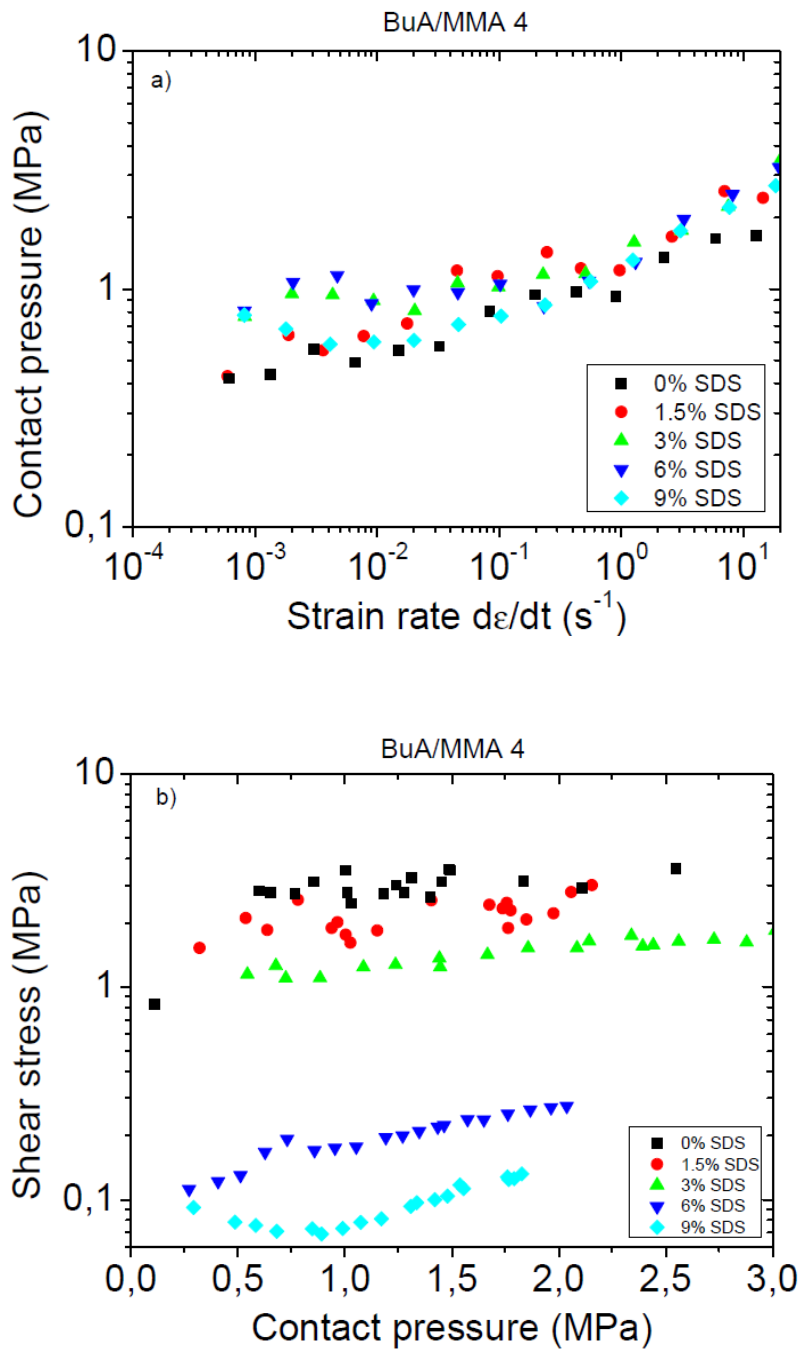
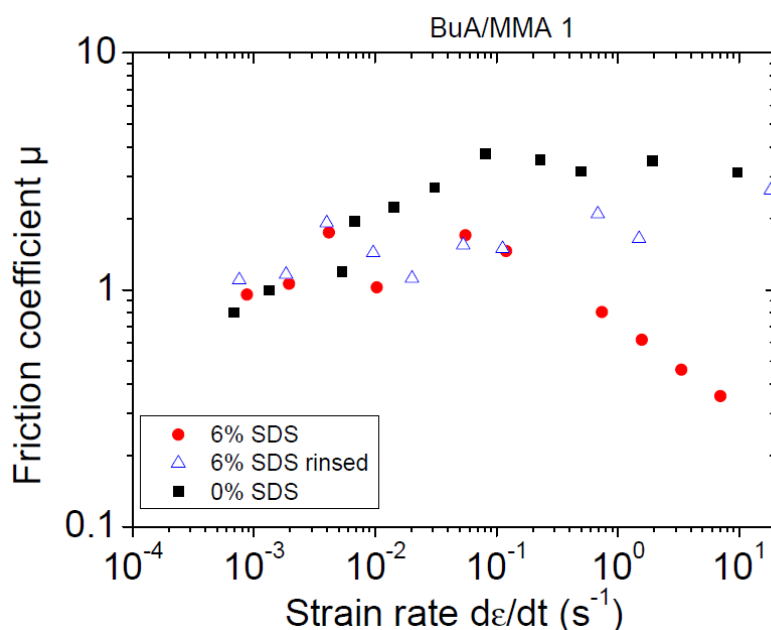


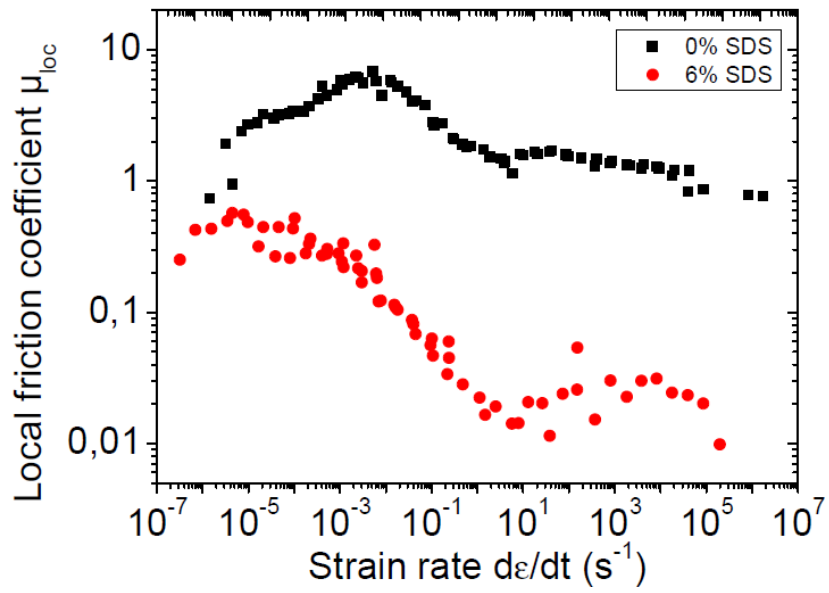
Figure 76 : Contact pressure versus strain rate (a) and shear stress versus contact pressure (b) for different concentrations of SDS in BuA/MMA 4 latex films. Temperature: 24 °C. Normal force: 0.5 N. Latex pH: 4.5.

In order to confirm this interpretation, a BuA/MMA 1 film with 6 % of SDS was rinsed by a quick splash of water from a pipette. Figure 77 shows that the friction coefficients on the rinsed film tend toward the ones on the surfactant free film but remain below, probably because rinsing was incomplete.

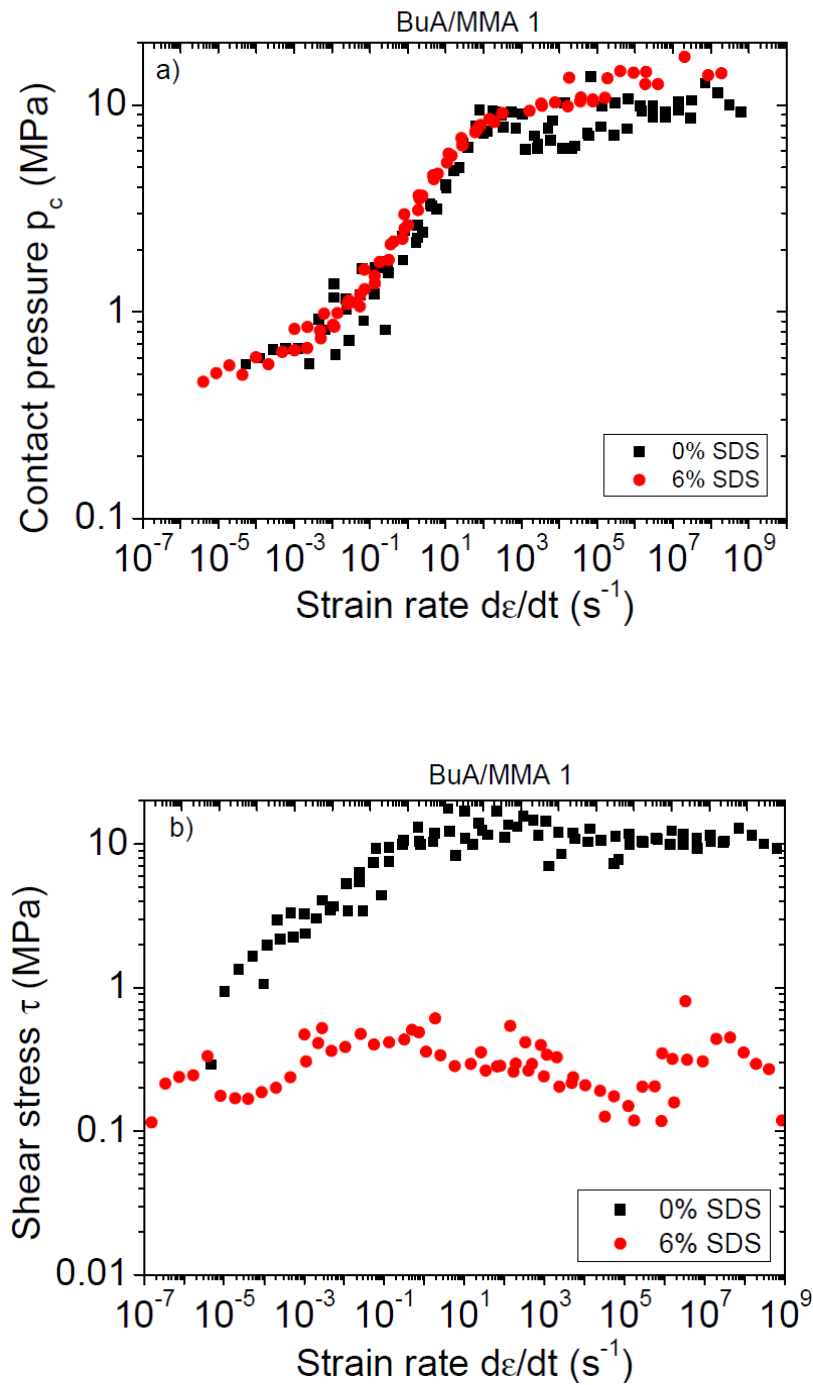


**Figure 77 : Friction coefficient versus strain rate for BuA/MMA 1 latex films without SDS (squares), with 6 wt% SDS (circles) and with 6 wt% SDS after rinsing with water (triangles). Temperature: 24 °C. Latex pH: 4.5.**

In the results presented so far, only the speed range available in our instrument was used, at room temperature. In order to gain a broader view over a wider strain rate scale, measurements were performed at different temperatures and master curves could be built for the BuA/MMA 1 system without and with 6 % of SDS (Figure 78 and Figure 79). For this part of the study, we wanted to ensure good film quality. Therefore, the pH of the latex was raised to 10 before film formation in order to increase its stability. For the surfactant free film, the friction coefficient (Figure 79) goes through a maximum corresponding to a peak of dissipation, as was discussed in the preceding paper. The film containing 6 % of SDS has much lower friction coefficients especially at high strain rate. The decrease factor in this case is around 50. Figure 79 clearly confirms what was stated above: contact pressure curves almost superpose whereas shear stress is much decreased for the film containing SDS. The decreased friction coefficient undoubtedly can be attributed to a shear effect due to a surfactant layer present at the film surface.



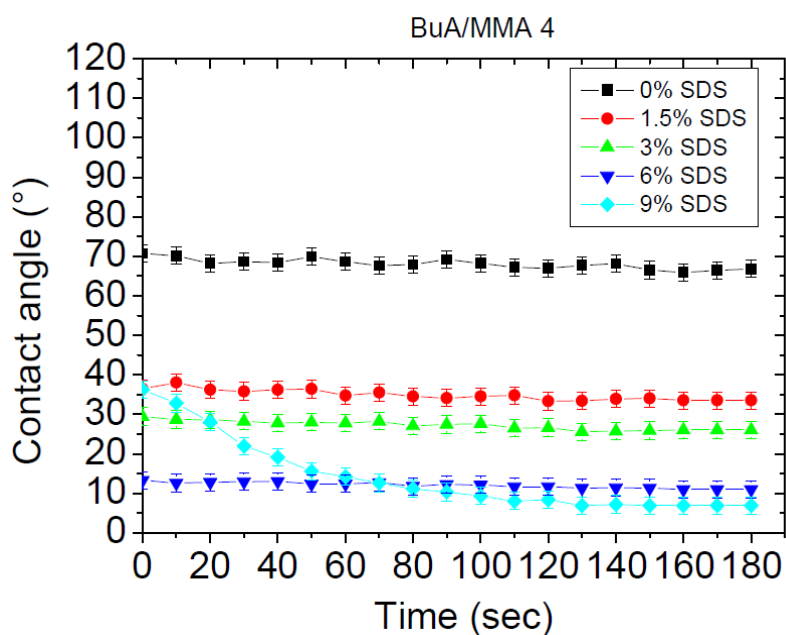
*Figure 78 : Local friction coefficient versus strain rate for a BuA/MMA 1 latex film without SDS (squares) and with 6 wt% SDS (circles). Reference temperature: 24 °C. Latex pH: 10.*



**Figure 79 :** Contact pressure (a) and shear stress (b) versus strain rate (master curves) for a BuA/MMA 1 latex film without SDS (squares) and with 6 wt% SDS (circles). Reference temperature: 24 °C. Latex pH: 10.

At this point, it seemed useful to try to get more information about the surfactant layers at the surface of the films. For that purpose, contact angles of water were measured and some AFM images were taken. Figure 80 shows contact angles of water versus time on the

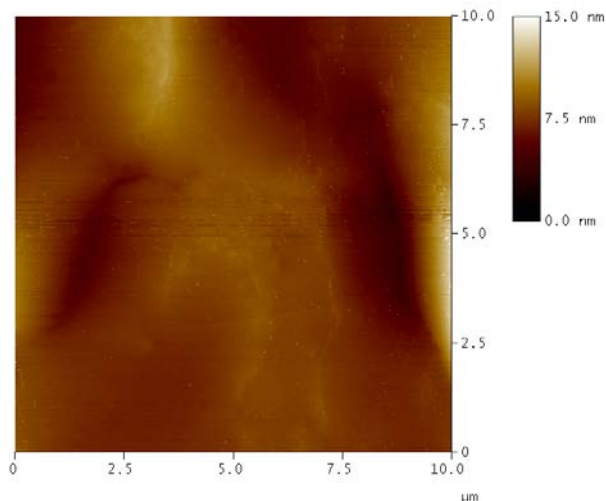
BuA/MMA 4 films with SDS. The contact angles progressively decrease when the concentration of SDS increases, as could be expected. A classical problem in a study where a water droplet is deposited on a surface on which a surfactant is present is that of the dissolution of the surfactant in the test liquid [249]. Therefore, we checked for a kinetic effect by measuring the contact angle versus time over a couple of minutes. Surprisingly, the contact angle remained constant over 3 minutes, except for the film containing 9 % of SDS. This result could be explained in terms of structure of the surfactant layer sitting on top of the polymeric film. It is known that the surfactant migrating to the surface of a latex film may adopt various structures [234, 250]. When ionic surfactants are concerned, these structures are often composed of bilayers exposing the hydrophobic tail to the exterior and hiding the ionic head inside, arranged in various ways. Such bilayers adsorbed on a hydrophobic surface on one side and exposed to air on the other side are favored from a thermodynamic point of view. In the present case, between 1.5 and 6 % of SDS, the surfactant layer could be an incomplete bilayer, with holes showing the polymer underneath (see Figure 82 for an illustration). The holes would decrease in size with increasing SDS concentration. Dissolution of SDS in the water droplet and contact angle equilibration would be rapid because water would be in direct contact with the ionic heads at the edges of the holes. At a concentration of 9 %, the bilayer would be complete. The initial contact angle would then be higher because water would sit on a continuous surface of hydrophobic tails, and the dissolution process would be slowed down.



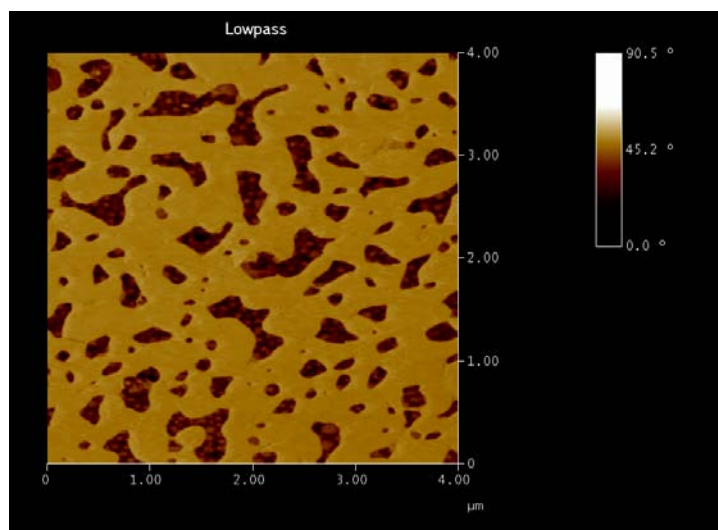
**Figure 80 :** Contact angle of water on BuA/MMA 4 latex films with various concentrations of SDS versus time. Time zero corresponds to the first possible measure, 3 to 5 seconds after depositing the water droplet. Droplet volume: 3  $\mu$ l. Temperature: 24 °C. Latex pH: 4.5.

This interpretation is supported by AFM images (Figure 81 and Figure 82). Figure 81 represents a topographic image of the BuA/MMA 4 film with 9 % of SDS. It shows a certain roughness but it looks essentially continuous. Imaging soft polymer films by AFM is not a

straightforward task, especially when a mobile surfactant complicates the system [251]. We could not get high enough quality images with BuA/MMA 4 films with amounts of surfactant lower than 9 %. It was in a slightly different case (same constituents but lightly different monomer ratio: 50/50 instead of 60/40 and no acrylic acid) that we could observe the incomplete SDS bilayer mentioned above (Figure 82). This image is reproduced here as an illustration because we think that the same structure probably exists on the system discussed in this paper.



*Figure 81 : AFM topographic image of a BuA/MMA 4 film with 9 % of SDS.*





**Figure 82 : Phase image of the surface of a BuA/MMA copolymer, slightly different from the systems presented in this paper (monomer ratio: 50/50 instead of 60/40, no acrylic acid) + 6% SDS. Polymer particles are visible in the holes. Reproduced with permission from reference [250].**

### C.2.3.3. SDS layer on glass

The next step in this work was to try to better understand the mechanism of the lubricating effect of a SDS layer sitting on a surface. For that purpose, friction measurements were performed on a model system composed of pure SDS on top of a glass substrate.

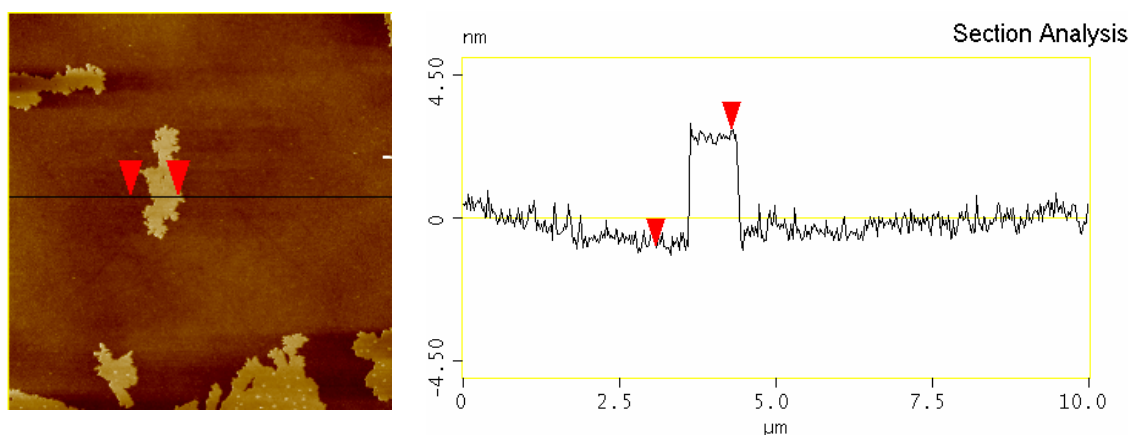
It has been recognized that surfactants decrease friction for a long time [29]. The main questions that have been raised in the literature concern the effects of the nature of the system (nature of the surfaces in contact and of the surfactant) [252-255], of the layer thickness [256], of the durability of the lubrication by a surfactant [257, 258]. Sahoo and Biswas [254] have shown that linoelic acid (unsaturated) has a stronger lubricating effect than stearic acid (saturated) on steel because of a chemical reaction of the unsaturation with steel oxide, assisted by the favorable orientation of the molecule due to the contact pressure and leading to a very low friction coefficient (0.04). On the other hand, Graca et al.[253] presented results on a series of non ionic surfactants with different alkyl chain lengths (Tween), suggesting that while Tween molecules adsorb onto hydrophobic surfaces to form a robust separating layer, the lubricating properties of these layers are dominated by a highly dissipative slip plane, the same for all chain lengths. Novotny et al.[256] have studied fatty acid salts on silicon substrates and ceramic sliders. They demonstrated a surprising absence of thickness effect. In fact, one monolayer was efficient for friction coefficient reduction and, in case of the presence of multilayers, all layers except one were swept away from the contact area by the sliding process. In general, durability depends on the system and may vary from almost zero to a few hundreds or thousands of cycles [257] or even reach more than  $10^4$  cycles [258].

In our case, SDS was deposited by spin coating on glass (or silicon wafer for ellipsometry measurements and AFM observation) substrates previously treated in piranha solution. Different concentrations of SDS solutions ensured different amounts of surfactant left on the substrates. More details on the experimental procedures can be found in reference [259]. Table 12 shows the average thickness of the surfactant layer as a function of the concentration (from  $10^{-4}$  to  $10^{-1}$  M) of the spin coated SDS solution. The value at  $10^{-4}$  M, 2 nm, corresponds well to the theoretical length of a SDS molecule [260]. Piranha treatment leading to protonated glass or silicon surfaces, it is likely that a continuous SDS monolayer is deposited under these conditions.

Concentration (M)	Thickness (Å)	Standard deviation (Å)
0 (uncoated glass)		
$10^{-4}$	20	7
$10^{-3}$	36	10
$10^{-2}$	47	19
$10^{-1}$	49	11

**Table 12 :** Thicknesses, measured by ellipsometry, of SDS layers spin coated on silicon wafer as a function of the initial solution concentration.

Furthermore, an AFM topographic image (not shown) only revealed a very flat, uniform surface. As concentration is increased, the average thickness progressively increases and, on AFM images, heterogeneities appear on top of a flat surface. The height of these structures, 3.7 nm, corresponds to the thickness of a SDS bilayer (Figure 83).

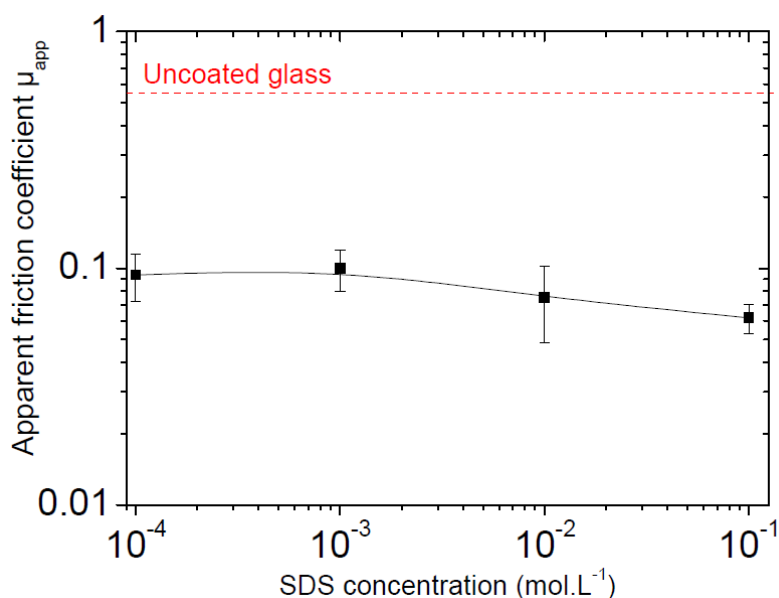


**Figure 83 :** AFM topographic image of SDS on a silicon wafer surface after spin coating of a  $7 \cdot 10^{-3}$  M solution.

These fragments of bilayers most probably sit on a monolayer, this is the favorable structure from a thermodynamic point of view, and, as concentration further increases, they merge in a disordered way. At  $10^{-1}$  M, a very rough surface is observed (not shown), as also reflected by the high standard deviation of the thickness in Table 12. It is very difficult to get homogeneous layers of SDS with monotonically increasing thicknesses, whatever the

substrate. Bernardes et al. [261] have tried on cleaved mica and also obtained rough structures at higher SDS concentration. A possible way to obtain increasing even numbers of layers might be to deposit Newton black films (drained bilayers) in sequence, as was performed by Andreatta et al. [262] with cationic and non ionic surfactants.

SDS was then deposited on glass under the same spin coating conditions than on silicon. It was postulated that very similar structures were obtained on both substrates. The tribological behavior of these layers was tested against a glass bead of radius 9.82 mm, at a normal force of 0.5 N and a sliding speed of  $0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Results are shown in Figure 84. As compared to the uncoated glass surface, the friction coefficient is reduced by a factor of 6 when SDS is present. Surprisingly, the friction coefficient does not depend much on the layer thickness. It seems that we are in the same situation as Novotny et al. [256] where the friction behavior was dominated by a surfactant monolayer, whatever the total layer thickness.



**Figure 84 :** Apparent friction coefficient versus SDS concentration in spin coated solution on glass. Sliding speed:  $10^{-1} \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Temperature:  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Normal force:  $0.5 \text{ N}$ . The red line corresponds to non coated glass.

It is now possible to compare friction results on the latex films and on glass. It was shown that friction on latex films is highly dependent on the nominal SDS concentration and therefore on the quantity of surfactant at the surface. On the other hand, on glass, friction is only slightly dependant on the amount (thickness) of the SDS layer. It is not sure that robust conclusions can be drawn from this comparison because substrates are so different (one soft and containing surfactant in the bulk, the other rigid with surfactant only on top), but it suggests that the key characteristic might be the structure of the surfactant layer rather its thickness. In the case of the films, the steel bead is in contact with surfactant and polymer, and the steel-polymer contact progressively decreases with increasing SDS concentration. In the case of the glass substrate, the bead is in contact at least with a continuous monolayer and

the supplementary surfactant only plays a minor role. In our opinion, this question is interesting and deserves further research work.

#### C.2.4. Conclusion

At the end of this study, the following highlights may be emphasized:

At low deformation and at large deformation in the concentration range 1.5 to 6 %, SDS acts like a reinforcing filler, increasing Young and shear moduli at the rubbery plateau, decreasing dissipation peaks and increasing stress versus strain until true strains above 120 %. This is due to a phase separation of the surfactant in microsized crystalline aggregates during film formation. At a high SDS concentration of 9 %, the surfactant phase in the film becomes continuous under stress, allowing very large deformation at almost zero stress.

As far as friction properties are concerned, SDS largely decreases friction coefficients at high strain rate, from around 4 to less than 0.2. It was clearly demonstrated that pressure effects are negligible and that the decrease in friction can be attributed to a decrease in shear resistance. SDS segregated at the film surface definitely acts as a lubricant.

Although the relevance of the comparison with polymeric films is quite uncertain, friction results on pure SDS on glass suggested that the lubricating effect of a surfactant at a surface is not just a matter of amount or thickness but that the structure, i.e. the way the surfactant is arranged (leaving or not holes at the surface, for instance) might play a major role.

Several questions on the role of surfactants on friction properties of thin polymeric films remain open. One is to better separate contributions of the surfactant in the bulk and at the surface, in direct contact with the moving body. It could be a way to progress in the general problem in tribology of the respective importance of dissipative processes specific to the bulk and to the surface. Another is to investigate how the structure of the surfactant at the surface, in relation to its amount, influences shear resistance. All these questions are linked to the general and vast problem of the distribution of surfactants in latex films, itself dependent on drying mechanisms.

#### Acknowledgements

The financial support received from the European Union project (Napoleon NMP3-CT-2005-011844) is gratefully appreciated. One of us (GK) gratefully acknowledges the grant from the Regional Council of Alsace, France to support his PhD work.



## C.3. Dépôts de molécules tensioactives sur substrats solides

---

### C.3.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de dépôts de couche minces de molécules tensioactives sur substrats solides et leurs propriétés de frottement. Le but est d'établir une comparaison avec les films de latex contenant du SDS et de comprendre les mécanismes mis en jeu. Un des problèmes majeurs lors des essais de frottement sur films de latex est de connaître l'épaisseur de tensioactif responsable de la baisse de coefficient de frottement (couche lubrifiante en surface). En effet, avant formation de film, les molécules de tensioactifs « post ajoutées » (libres ou sous forme de micelles) se répartissent soit dans la phase aqueuse, soit adsorbées à la surface des particules de latex, soit à l'interphase eau/air. Une fois le film formé, la répartition finale du tensioactif est difficilement connue (formation d'agrégats dans le volume, migration en surface ou vers le substrat) malgré de nombreuses études. La distribution de tensioactifs est influencée par plusieurs paramètres tels que la nature du système (polymère, substrat, tensioactif), le temps, la concentration totale et les conditions de formation du film. La création d'un système modèle permettrait d'avoir une meilleure idée sur le rôle des tensioactifs dans un essai de frottement. Il s'agit donc de déposer des molécules tensioactives sur des substrats de rigidité connue et d'étudier leur réponse à une sollicitation tribologique.

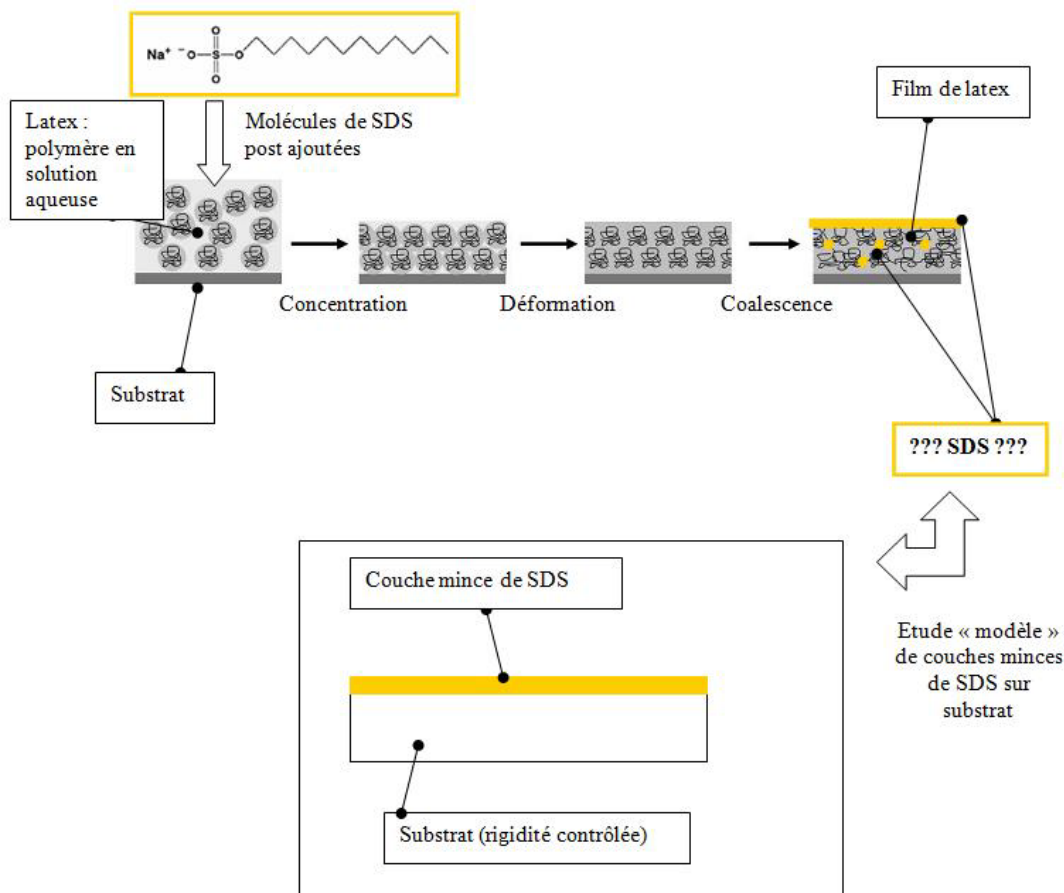


Figure 85 : Illustration de la problématique

Après une brève revue bibliographique, nous examinerons les premiers résultats de dépôts de SDS sur substrat solide. Nous verrons par Microscopie à Force Atomique que les couches obtenues sont très hétérogènes mais nous tenterons tout de même de relier les résultats en frottement aux résultats obtenus sur films de latex. Pour palier à l'hétérogénéité des couches

de SDS, des phospholipides ont été déposés par la technique de Langmuir-Blodgett. Après dépôt sur lame de verre, des essais de frottement ont été réalisés.

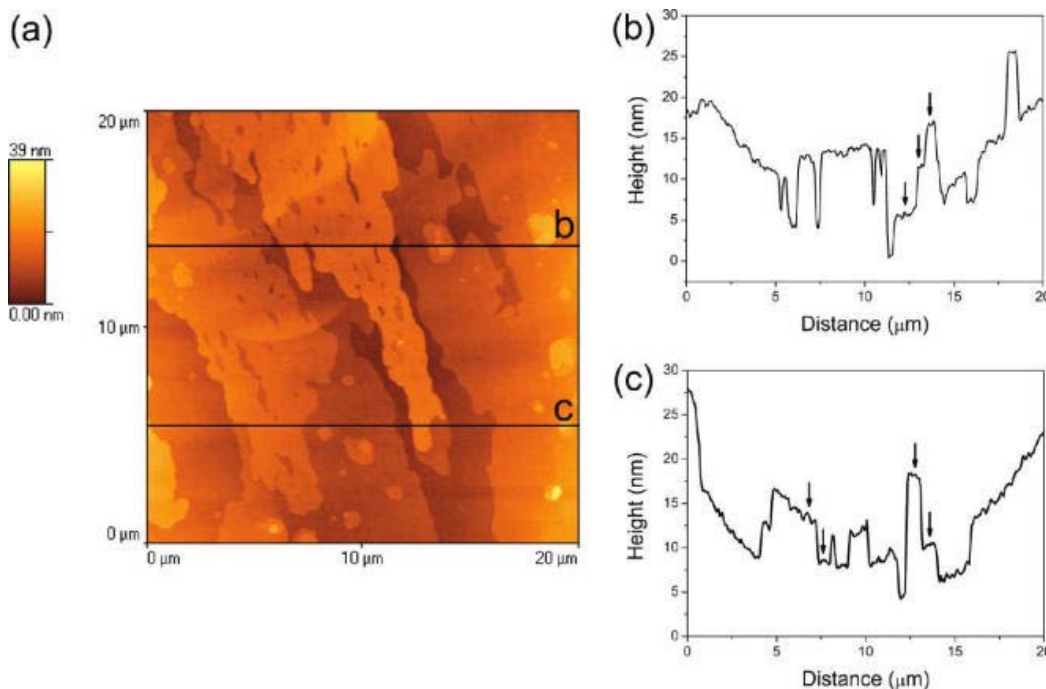
### C.3.2. Revue bibliographique

#### C.3.2.1. Dépôt de couches de molécules tensioactives sur substrats solides

L'organisation contrôlée de molécules structurées à l'échelle nanométrique sur des surfaces présente un intérêt expérimental et fondamental. La création de nanostructures ordonnées en 2D peut conduire à des applications technologiques telles que la micro-électronique ou l'optique.

Une des principale technique de dépôt de molécules amphiphiles est la technique de Langmuir-Blodgett [263, 264] dont le principe sera expliqué plus loin.

D'autres méthodes de dépôts sont envisageables. Par exemple, Bernades et al. [261] ont étudié la formation de dépôts structurés par simple démouillage et séchage de solution de SDS et de DTAB (Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide) sur des surfaces de mica. En ce qui concerne le SDS, de longues lamelles sont formées parallèlement au substrat en formant des couches « finger-like » par superposition (Figure 86 : Images AFM obtenues pour le dépôt d'une goutte (10 $\mu$ L) d'une solution de SDS à 2mM sur du mica fraîchement clivé, suivi d'un séchage à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 2\%$  HR, (a) topographie, (b et c) mesures de hauteurs correspondantes. [261]Figure 86 a). Une épaisseur constante de 6 nm est trouvée entre deux couches voisines (Figure 86 b).



**Figure 86 : Images AFM obtenues pour le dépôt d'une goutte (10 $\mu$ L) d'une solution de SDS à 2mM sur du mica fraîchement clivé, suivi d'un séchage à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 2\%$  HR, (a) topographie, (b et c) mesures de hauteurs correspondantes. [261]**

Un autre exemple concerne l'obtention de nanostructures 2D en utilisant des bicouches de tensioactifs, composées d'une couche d'eau prise en sandwich entre deux couches de molécules amphiphiles présentant leur partie hydrophobe vers l'extérieur. Par exemple, Andraetta et al. [262] ont présenté une méthode générale de dépôt de film de tensioactif de type « Newton » sur des substrats de silicium. Bien que la méthode permette le transfert de



couches de tensioactifs sur une aire assez importante ( $4 \mu\text{m}^2$ ), les images AFM montrent que des défauts tels que des trous apparaissent dans les bi-couches à plus grande échelle ( $> 2\mu\text{m}$ ).

### *C.3.2.2. Propriétés de lubrification de couches de molécules*

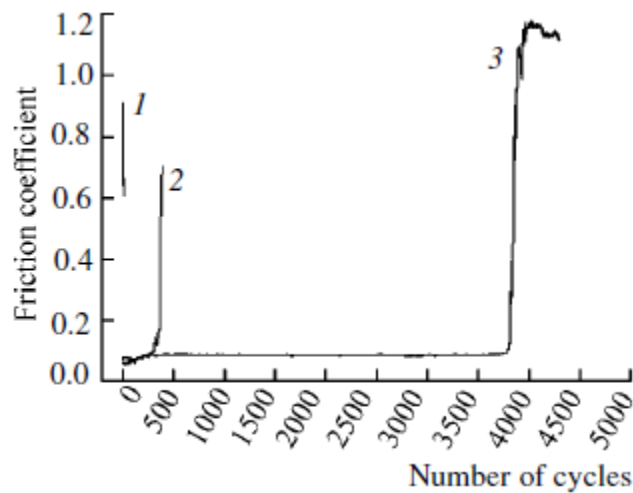
Les couches minces auto-organisées monomoléculaires peuvent permettre une protection mécanique et chimique de substrats sur lesquels elles sont déposées grâce à leurs propriétés lubrifiantes.

Il existe un passage progressif du frottement sec à la lubrification « idéale » où un film suffisamment épais sépare complètement les deux corps en contact. La transmission des efforts est assurée dans le premier cas par les seules aspérités des surfaces, dans le second par la pression qui règne dans la couche de lubrifiant. Le frottement lubrifié est subdivisé en plusieurs régimes différents. Parmi ses régimes, la lubrification limite correspond à une épaisseur du film lubrifiant insuffisante pour isoler complètement les solides en contact. Si la charge devient trop forte, il ne subsiste qu'une couche adsorbée quasi monomoléculaire. C'est la solidité de cette dernière qui empêche les contacts métal sur métal.

Des couches protectrices (monocouche auto assemblée d'acide gras comme l'acide stéarique ou linoléique) peuvent par exemple être obtenues sur des surfaces d'acier par chimie-sorption. Quand une telle surface est frottée contre un pion rigide, un film mince à faible coefficient de frottement peut être généré in-situ. Bowden et Tabor [29] ont souligné l'importance de la chimie-sorption pour l'obtention de bonnes conditions de lubrification. Evans et Briscoe [265] ont étudié des monocouches ou multicouches d'acide gras sur du mica. Ils ont montré une dépendance linéaire du cisaillement interfacial avec la température et une dépendance logarithmique avec à la vitesse de glissement :

$$\tau = A + B \ln V \text{ avec } A \text{ et } B \text{ des constantes}$$

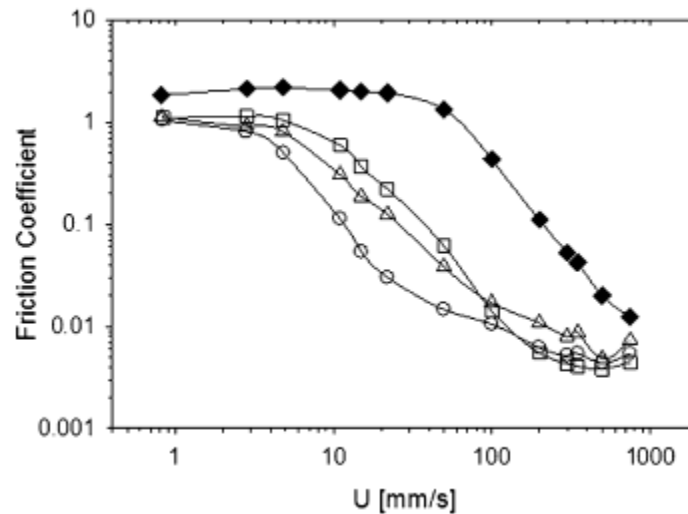
Novotny et al. [256] ont travaillé sur des couches d'arachidate de calcium déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett sur des substrats de silicium. Selon eux, le comportement en frottement et cisaillement des monocouches et multicouches est similaire. Par contre plus le nombre de couches augmente plus le film est robuste. Plus récemment, Agabekov et Zhavnerko [257] (Figure 87) ont étudié le comportement tribologique de quatre monocouches de Langmuir-Blodgett différentes déposées sur substrat de silicium face à un frotteur en acier de taille millimétrique (3 mm).



**Figure 87 : Variation du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycle pour une charge normale appliquée de 0.3N pour trois échantillons : (1) substrat en silicium nu  $\text{Si/SiO}_2$ , (2) substrat + monocouche d'octadecyltrichlorosilane (OTS), (3) substrat + OTS + 5 bicouches d'heneicosanedionate de cuivre  $(\text{HD})_2\text{Cu}$ . [257]**

Chugg et Chaudhri [258] ont étudié le dépôt de couche d'un tensioactif, le TA 100 (dioctadecyl dimethyl ammonium chloride) sur substrats solides (verres ou saphirs). A l'aide de différentes méthodes, Langmuir Blodgett (LB), évaporation de solvant (hexane), évaporation de dispersion aqueuse (auto-assemblage) et application direct du tensioactif sous forme fondu). Ils ont utilisé un appareil spécifique de frottement décrit en détail dans la référence [266] pour montrer une baisse du coefficient de frottement d'un facteur 20 en présence d'une couche de tensioactif déposée par Langmuir-Blodgett. Les valeurs de coefficient de frottement entre une sphère en verre et une plaque de verre est d'environ 1 (pour une pression de contact de l'ordre de 80 MPa). Si la plaque de verre est revêtue d'une monocouche de TA 100 par LB, une valeur de  $\approx 0.06$  est obtenue. Les auteurs ont également montré que la température influence fortement le coefficient de frottement : une décroissance linéaire du coefficient de frottement est observée avec la température. En revanche, l'effet de changement de phase du tensioactif n'est pas visible. Les couches déposées sont durables et présentent le même coefficient de frottement même après 10000 cycles sur la même rayure. Sahoo et Biswas [254] ont étudié le comportement tribologique d'acide gras lors du frottement d'une pièce d'acier à l'aide d'un tribomètre. Ils ont mis en évidence la formation d'un régime à très faible coefficient de frottement grâce à la conformation des chaînes d'acide gras qui s'aplatissent de façon parallèle au substrat.

Graca et al. [253] ont étudié la réponse nanotribologique de tensioactifs non-ioniques de poly oxyde d'éthylène ou de Brij 96 (2-[(Z)-octadec-9-enoxy]ethanol) [267] absorbés sur des substrats hydrophobes. Les propriétés macroscopiques en frottement en été réalisées dans le cas de contact lubrifié entre deux surfaces hydrophobes (PDMS) et mesurées à l'aide d'un tribomètre sphère-sur-disque. Le plateau observé dans le cas des faibles vitesses correspond au régime limite ou « boundary lubrication » où les deux surfaces sont en contact direct (l'eau ou le liquide étant expulsé du contact). A plus grande vitesse, le frottement décroît vers le régime de lubrification mixte dû à la diminution du nombre d'aspérité dans le contact. Dans le cas des solutions de Tween, ce régime mixte se décale vers les vitesses d'entraînement plus faibles (Figure 88). Ceci est attribué à l'adsorption d'une monocouche de Tween sur les surfaces hydrophobes.



**Figure 88 :** Mesures de coefficient de frottement macroscopiques en fonction de la vitesse d'entraînement ( $U$ ) dans le cas d'un contact lubrifié par l'eau (♦) ou par des solutions de tensioactifs (Tween 20 (○), 40 (□) ou 60(Δ)). [253]

Des techniques à l'échelle atomique telles que le SFA (Surface Force Apparatus) [253, 268], la FFM (Friction Force Microscopy) ([269-271], l'AFM (Atomic Force Microscopy) [252, 255, 272] ou la IFM (Interfacial Force Microscopy) [273] ont également été utilisées pour démontrer le comportement lubrifiant de couches de molécules amphiphiles sur substrats solides.

### C.3.3. Matériel et méthode

#### C.3.3.1. Spin coating

Les couches de SDS ont été déposées par la technique de spin-coating. Le spin-coating permet de réaliser un film fin et uniforme sur des substrats plats. Le matériau à déposer est mis en solution puis appliqué en excès sur le substrat qui est alors mis en rotation à une vitesse élevée afin de répandre le matériau de façon uniforme grâce aux forces centripètes. Le substrat est posé et maintenu par du vide sur un plateau tournant. Le solvant appliqué est généralement volatil. L'épaisseur du film dépend de la quantité de SDS déposée (influence du volume et de la concentration), de la volatilité du solvant et de la vitesse de rotation. Le spincoater utilisé (POLOS SPIN150-NPP) possède une gamme de vitesse de rotation allant de 0 à 6000 tours par minute.

#### C.3.3.2. AFM

Le microscope à force atomique (ou AFM) est un dérivé du microscope à effet tunnel (ou STM), qui peut servir à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétro-action. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface. La différence entre l'AFM et le STM réside dans la mesure prise en compte pour la rétroaction utilisée : le STM utilise le courant tunnel, l'AFM

utilise la déviation du levier, c'est-à-dire indirectement les forces d'interactions entre la pointe et la surface. En effet, lorsque l'affinité des atomes est grande, ils se lient pour former une molécule ou un cristal, mais dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et n'est perceptible qu'à très faible distance (forces de Van der Waals). A l'inverse, lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du cortège électronique au principe d'exclusion de Pauli. Il y a donc une sorte de « distance d'équilibre » : si les atomes s'éloignent, une force les rappelle, et s'ils se rapprochent, une force les repousse. On utilise donc cette attraction/répulsion entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse. La pointe est montée sur un levier très flexible. La mesure de la flexion du levier (dans un sens ou dans l'autre) est faite par l'intermédiaire de la réflexion d'un faisceau laser sur le levier vers le détecteur à quatre quadrants constitués de photodiodes comme sur la figure. Le levier est déplacé latéralement le long de lignes parallèles en suivant la surface. L'ensemble des lignes, des profils, est assemblé pour former une image de la topographie de la surface. La surface associée à un scan est généralement faible, de l'ordre de 25 microns carrés. Il existe dans la pratique trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact, et enfin le mode contact intermittent. Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe d'exclusion de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation.

– Le mode contact intermittent (tapping mode), de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

– Le mode non-contact utilise les forces attractives. Difficile à gérer, il est très peu utilisé en pratique, parce que ces forces sont faibles et nécessitent un environnement à faible bruit. Par ailleurs, la couche d'adsorbats (toute surface à l'air ambiant est recouverte d'une couche de l'ordre du nm d'épaisseur d'eau et de divers polluants) vient largement affecter les mesures - le vide est plus que conseillé pour obtenir une résolution suffisante en pratique. La rétroaction s'effectue soit sur la déviation, mais bien évidemment il s'agit d'une déviation du levier qui va dans l'autre sens que dans le cas du mode contact, soit sur l'amplitude des oscillations. Les modes tapping et contacts ont été les plus utilisés dans notre étude. Outre une image de la topologie de la surface des couches, la microscopie à force atomique permet de quantifier la rugosité par un indicateur qui fait référence : la rugosité moyenne quadratique ou root mean square (RMS). La rugosité quadratique moyenne (RMS) correspond à l'écart type statistique des hauteurs de la couche sur l'ensemble de la surface.

#### *C.3.3.3. Ellipsométrie*

Des mesures d'ellipsométrie ont été réalisées sur les wafers de Silicium revêtus d'une fine couche de SD grâce à un ellipsomètre à analyseur tournant (Modèle de PLASMOS SD2300). L'ellipsométrie est une technique qui consiste en la mesure de la modification de polarisation d'un faisceau suite à la réflexion sur un échantillon. Il s'agit de caractériser ou de contrôler un échantillon généralement plan à surface polie constitué d'une ou plusieurs couches. La modification de la polarisation étant très sensible aux indices de réfraction et aux épaisseurs des couches de l'échantillon, cette étude se révèle donc un bon moyen d'investiguer la constitution de celui-ci. L'épaisseur du film est obtenue avec un écart type après traitement des angles ellipsométriques mesurés.

### C.3.3.4. Cuve de Langmuir-Blodgett

La méthode de Langmuir-Blodgett est utilisée pour obtenir des couches de molécules amphiphiles à l'interface eau/air, ce que l'on appelle un film de Langmuir. Cette méthode présente l'avantage d'être très reproductible pour la préparation des échantillons et permet de déposer des couches de molécules bien organisées. Les films monomoléculaires de phospholipides sont utilisés par exemple en biophysique pour étudier les effets des facteurs environnementaux sur les modèles artificiels des membranes biologiques.

#### C.3.3.4.a. Phase lipidique

Une goutte de solution lipidique (lipide dissous dans un solvant organique) déposée dans l'eau permet la formation d'une monocouche lipidique à l'interface eau/air au cours de l'évaporation du solvant. Les parties polaires ou têtes hydrophiles des molécules phospholipidiques vont se placer en contact avec le milieu aqueux tandis que les parties apolaires (double chaîne carbonée) sont en contact avec l'air. L'état d'un film monomoléculaire est caractérisé par la tension superficielle en fonction de l'aire moléculaire. Les différents états d'une monocouche sont déterminés essentiellement par les conformations adoptées par les chaînes aliphatiques. Les têtes polaires sont organisées dans un plan à la surface de l'eau et leur compactage dépend de la capacité des chaînes carbonées à s'organiser. On distingue quatre états physiques pour les molécules couramment utilisées. L'état gazeux correspond à l'absence d'interactions entre les molécules du fait de leur forte dilution et la désorganisation totale des chaînes aliphatiques (Figure 89 a). L'état liquide expansé définit l'état pour lesquels les têtes polaires sont organisées en réseau 2D de manière parallèle à la surface et les parties hydrophobes restent mobiles (Figure 89 b). L'état de liquide condensé est l'état où toutes les chaînes aliphatiques sont en conformation trans avec une légère inclinaison (Figure 89 c). Ceci permet le rapprochement des têtes polaires. L'état solide correspond à l'état pour lequel les chaînes aliphatiques sont alignées de manière normale à la surface (Figure 89 d).

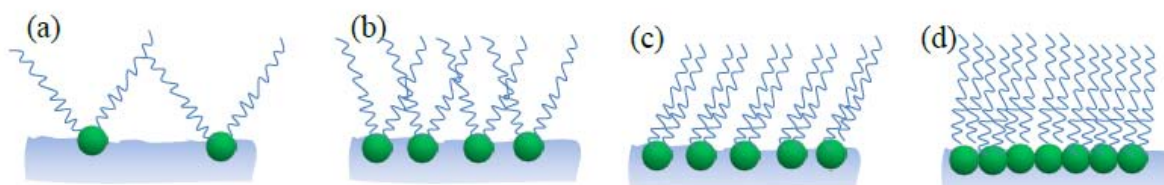


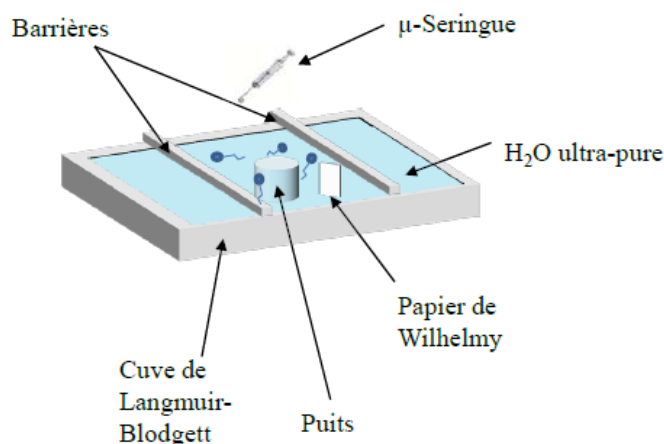
Figure 89 : Quatre états physiques pour les molécules déposées par Langmuir-Blodgett.

#### C.3.3.4.b. Méthode de Langmuir-Blodgett et mode opératoire

C'est en étudiant le comportement des molécules amphiphiles déposées sur une surface statique d'eau que le physicien Langmuir et son assistante Blodgett ont développé cette technique. Elle permet le transfert de la couche monomoléculaire formée à l'interface eau/air sur un support solide. Après dépôt, nous étudierons les propriétés de frottement des couches phospholipidiques déposées.

La cuve de Langmuir (NIMA 112D) en Téflon est au préalable lavée trois fois à l'eau ultra-pure afin d'éliminer toute trace d'impureté à la surface de l'eau. Le support solide (lame de verre) est alors trempé dans l'eau. 30  $\mu\text{L}$  de solution phospholipidique ( $1\text{mg. mL}^{-1}$ ) dans le chloroforme est déposée à la surface du liquide contenu dans la cuve de Langmuir. Le liquide utilisé dans la cuve est de l'eau ultra-pure (Milli Q). Le volume déposé satisfait deux

conditions : l'obtention d'une aire moléculaire minimale en fin de compression et les interactions entre molécules devant rester faibles en début de compression. Au cours de l'évaporation du solvant, un film monomoléculaire se forme sur la surface de l'eau. La cuve de Langmuir est munie de deux barrières mobiles qui permettent la compression des molécules avec une vitesse variable comme le schématise la Figure 90. Pour atteindre une valeur de pression déterminée (dans notre cas 40 mN/m), la monocouche est comprimée avec une vitesse faible afin que toutes les molécules s'organisent d'elles-mêmes.



*Figure 90 : Schéma représentatif d'une cuve de Langmuir-Blodgett.*

Après stabilisation de la monocouche à l'interface, le film peut être transféré sur le support solide. Ceci se fait grâce à un dispositif constitué d'une pince mobile bloquant le support. Le prélèvement de la monocouche est réalisé en retirant la lame de verre de la sous-phase (perpendiculairement à la surface) à une vitesse constante (dans notre cas 5 mm/min) ce qui permet d'obtenir un dépôt régulier (Figure 91). Pendant le transfert, la pression de surface est maintenue constante grâce aux déplacements des barrières à faible vitesse (10 cm<sup>2</sup>/min) afin de garder les mêmes propriétés du film. Les molécules amphiphiles se déposent sur le verre en formant une structure monomoléculaire.

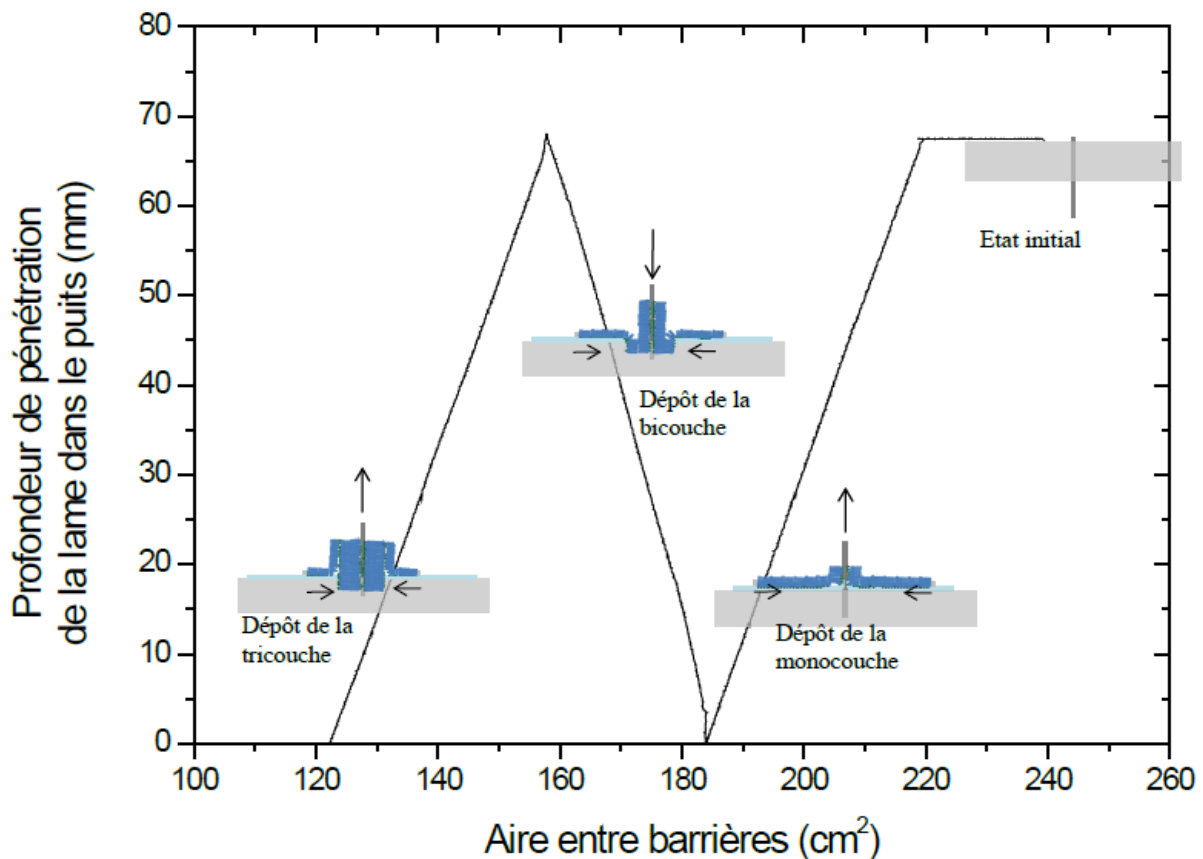


Figure 91 : Evolution de la position de la lame de verre en fonction de l'aire entre les barrières lors du dépôt d'une tricouche à pression de surface maintenue constante.

Les propriétés physiques des films de Langmuir sont caractérisées par la mesure de la dynamique de pression superficielle et de l'aire de la cuve. La méthode de Wilhelmy est utilisée pour mesurer la pression superficielle. Dans cette méthode un papier absorbant est plongé vers la surface du liquide et la force orientée vers le bas est mesurée. La pression superficielle correspond à la force déterminée par la différence entre la tension superficielle de l'eau et la tension superficielle en présence du film de molécules phospholipidiques. La tension superficielle de l'eau pure dans des conditions normales de pression et de température est de 72.8 mN/m et la pression superficielle est égale à 0 mN/m. En présence de molécules sur la surface, la pression superficielle augmente et la tension diminue. Les forces s'exerçant sur le papier (plongé dans l'eau sur une profondeur  $h$ ) sont : la gravité et la tension superficielle orientées vers le bas, et la pression d'Archimède qui le pousse hors de l'eau :

$$F = mg + 2(l + e)\gamma \cos \theta_0 - (\rho_{eau} h \times l \times e \times g)$$

avec  $m$  la masse du papier, les dimensions du papier  $L * l * e$  (longueur, largeur et épaisseur),  $\rho_{eau}$ ,  $\gamma$  la tension superficielle de l'eau,  $\theta_0$  l'angle de contact lame-liquide et  $g$  l'accélération de gravité. La pression superficielle  $\pi$  s'exprime par la différence entre les forces s'exerçant sur la lame dans l'eau pure et celles s'exerçant dans la monocouche à la surface.

$$\Delta F = 2(l + e)(\gamma - \gamma') \cos \theta_0$$

$$\rightarrow \Delta \gamma = \frac{\Delta F}{2(l + e) \cos \theta_0} = \pi$$

avec  $\Delta F$  la force mesurée expérimentalement par la microbalance de Wilhelmy et  $\gamma'$  la tension superficielle d'une monocouche lipidique à l'interface eau/air. L'angle entre le papier et le liquide étant égal à  $90^\circ$ ,  $\cos \theta_0=0$ . De plus comme  $e \ll l$ , on obtient :

$$\pi = \frac{\Delta F}{2l}$$

Le rapport entre  $\pi$  et  $\Delta F$  est calibré et la pression superficielle de l'eau est fixée à 0 mN/m avant chaque mesure de pression.

Les substrats utilisés sont des lames de verres standards pour microscope (75\*25mm), fournit par Roth. Elles sont systématiquement lavées par une succession de bain à ultra-sons pendant 10 min, dans le chloroforme, l'acétone, l'éthanol puis l'eau.

Les phospholipides étudiés sont le DSPC (1,2-dioctadecanoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine) et le DLPC (1,2-dilauroyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine) (fournit par Avanti-lipid). Comme le nom l'indique, les diacylphosphoglycérides dérivent de l'estérification en position 3 du glycérol par un dérivé de l'acide phosphorique ( $\text{PO}_4\text{X}$ ) dont la nature permet de les classer. Les classes des phospholipides sont définies par la nature du composant X. Par exemple, les phospholipides des membranes plasmiques les plus représentés de manière quantitative sont la phosphatidylcholine (PC) et les aminophospholipides, la phosphatyléthanolamine (PE) et -sérine (PS) qui sont des diacylphosphoglycérides estérifiés par une base azotée et le phosphatidylinositol (PI) qui un diacylphosphoglycéride estérifié par un polyalcool. A pH neutre, le groupe phosphate porte une charge négative ; donc si le groupement X est neutre ou chargé négativement, comme c'est le cas pour le PI et la PS, le phospholipide est anionique ; si X porte une charge positive, le phospholipide est électriquement neutre ou zwitterionique (cas de la PC et la PE).

Les principales caractéristiques du DSPC et du DLPC sont résumées dans le Tableau 13:

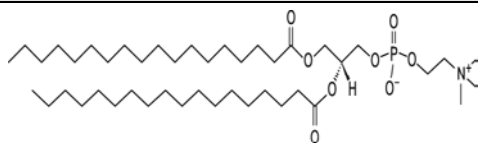
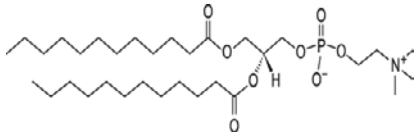
	Synonyme	Masse molaire	Température de transition ordre-désordre	Formule
DSPC	1,2-dioctadecanoyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphocholine	790.145	55°C	
DLPC	1,2-didodecanoyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphocholine	621.826	-1°C	

Tableau 13 : Principales caractéristiques des phospholipides.

### C.3.4. Résultats

#### C.3.4.1. Couche de SDS

Pour ces systèmes, la technique du spin coating a été utilisée. Les études d'AFM et d'ellipsométrie ont nécessité l'emploi de wafer de Silicium (Siltronix) lavés au préalable dans une solution piranha et rincés plusieurs fois à l'éthanol puis à l'eau distillée et séchés sous



flux d'azote. Un volume de 100  $\mu\text{L}$  de solutions aqueuses de SDS à différentes concentrations a été déposé sur des bouts rectangulaires de wafer de Si d'une dimension de  $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ . Les paramètres de vitesses, d'accélération et de temps de rotation ont été ajustés. Une vitesse de 2000 rpm, une accélération de 250 rpm/s et un temps de rotation de 100 secondes ont été choisis.

#### C.3.4.1.a. Mesures d'épaisseur

L'ellipsomètre donne une épaisseur moyenne pour le film et la couche d'oxyde qui recouvre le substrat du wafer Si (épaisseur total de l'échantillon). Une mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde est nécessaire pour avoir l'épaisseur exacte du film.

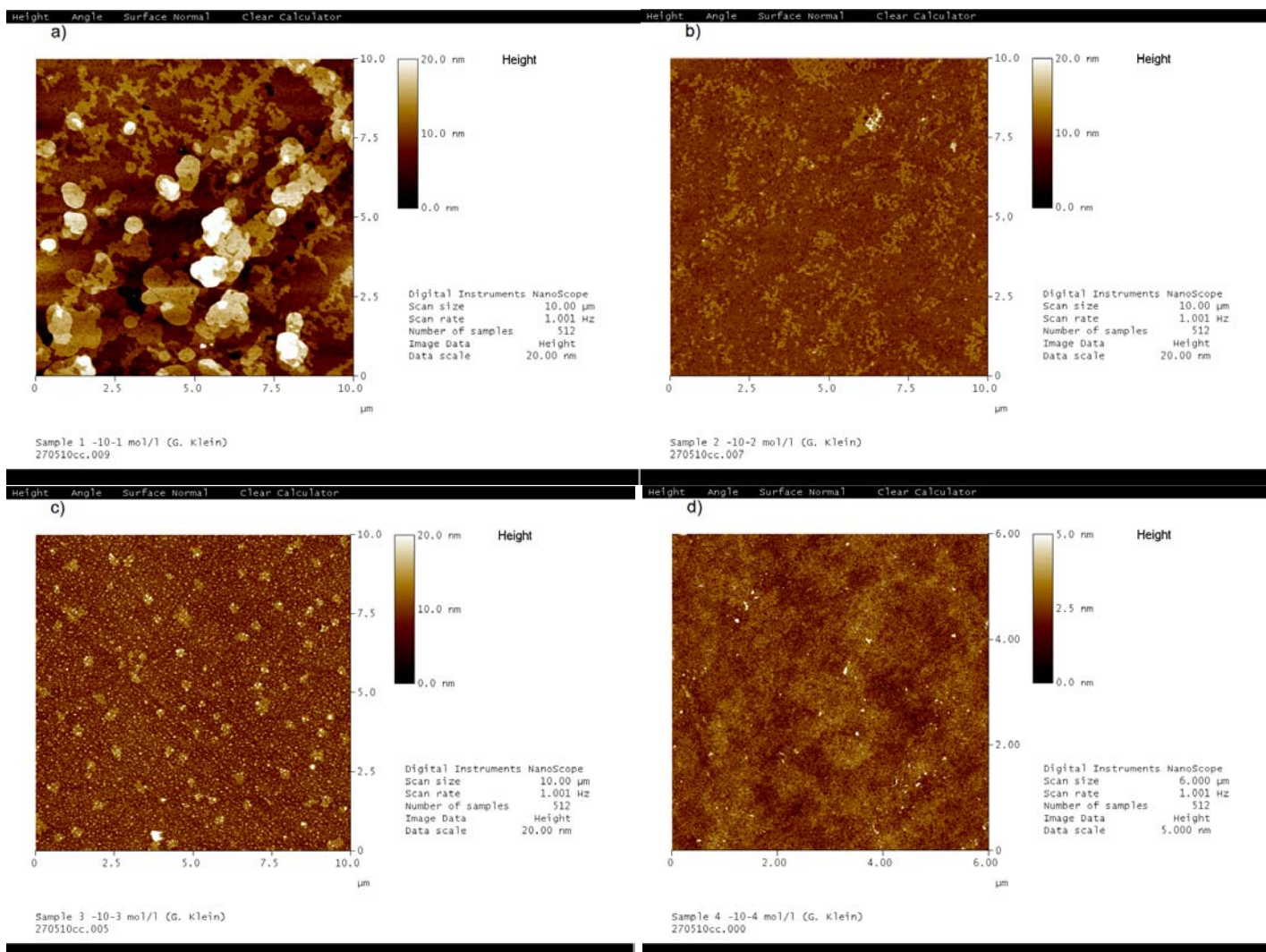
Concentration (M)	épaisseur après le dépôt (Å)	écart type (Å)	épaisseur avant le dépôt (Å)	écart type (Å)	épaisseur finale (Å)	Ecart type (Å)
$10^{-4}$	45	5	25	2	20	7
$10^{-3}$	61	8	25	2	36	10
$10^{-2}$	72	17	25	2	47	19
$10^{-1}$	74	9	25	2	49	11

**Tableau 14 : Mesure de l'épaisseur des couches de SDS déposées par spin-coating à partir de solutions aqueuses à diverses concentrations.**

L'épaisseur augmente avec la concentration des solutions de SDS. Selon Tanford [260], la longueur de la chaîne carbonée totalement étendue de la molécule de SDS est de 17 Å. En rajoutant le rayon de l'ion sulfate (1.5 Å), nous obtenons une longueur de chaîne de 18.5 Å. L'épaisseur finale obtenue pour la solution à  $10^{-4}$  M serait proche d'une monocouche de SDS, tandis que la couche obtenue pour la solution à  $10^{-3}$  M se rapproche d'une bicouche (37 Å). Pour les solutions à  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  M, les épaisseurs mesurées sont légèrement inférieures à l'épaisseur théorique d'une tricouche (55.5 Å). Cependant, les grandes valeurs d'écart-type confirment l'hétérogénéité des couches déposées.

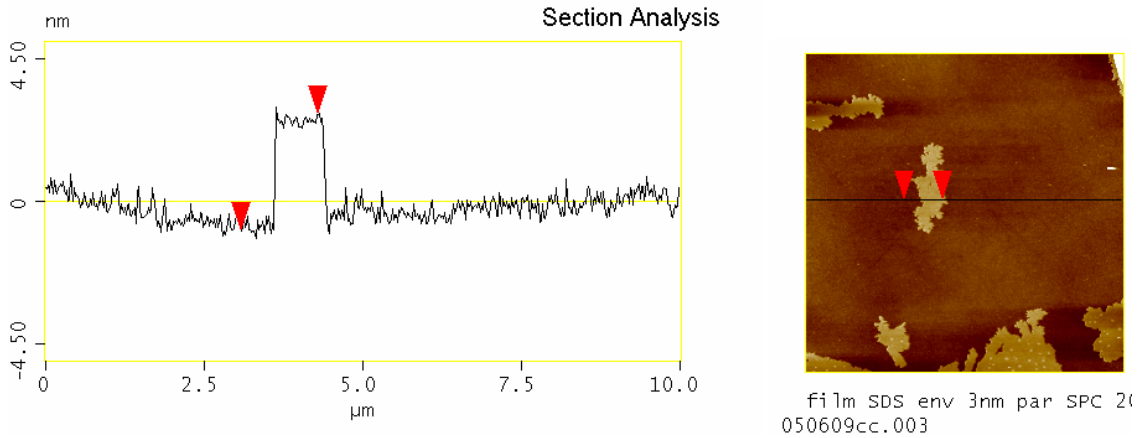
#### C.3.4.1.b. Observations par AFM

Les mêmes échantillons ont été analysés par Microscopie à Force Atomique (AFM). Certaines images obtenues ont été représentées sur la figure 9. Pour chaque échantillon plusieurs zones ont été sondées et de fortes différences ont été observées, ce qui est en accord avec les mesures d'ellipsométrie. L'image AFM représentée sur Figure 92 d correspondant à une concentration de  $10^{-4}$  M et semble conduire à une monocouche de SDS. Lorsque la concentration est augmentée, un début de seconde couche apparaît. Lorsque la concentration atteint  $10^{-1}$  M, des multicouches sont clairement visibles.



**Figure 92 : Exemples d'images AFM obtenues sur des wafer revêtus de couche de SDS déposée à partir de solution aqueuse à 10<sup>-1</sup>M (a), 10<sup>-2</sup>M (b), 10<sup>-3</sup>M (c), 10<sup>-4</sup>M (d).**

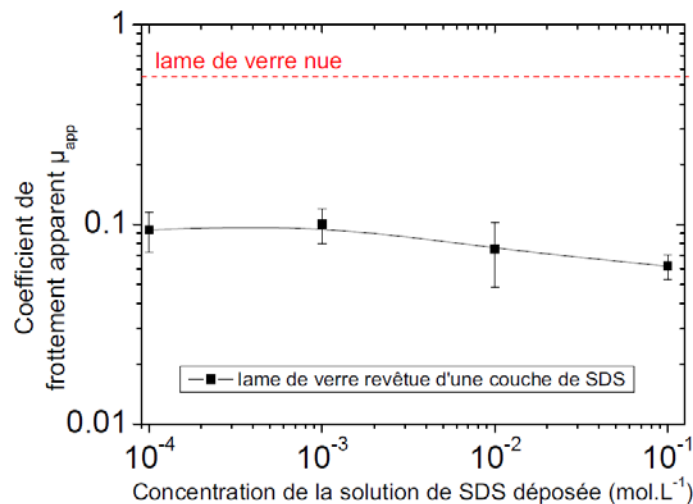
Une bicouche incomplète a été observée en déposant 20 μL d'une solution de SDS à une concentration de 7.10<sup>-3</sup> M (concentration légèrement inférieure à la CMC). La hauteur de cette couche mesurée est de 3.7 nm (Figure 93) ce qui correspond très bien avec la valeur théorique.



**Figure 93 : Mesure de l'épaisseur d'une bicouche de SDS par AFM.**

#### C.3.4.1.c. Mesure de frottement

Des paramètres identiques à ceux utilisés sur les wafers de Si ont été utilisés pour déposer des couches de SDS sur des lames de verre de dimensions 10\*20mm. Les lames sont plongées préalablement dans un bain d'acide sulfurique pendant 2h30, rincées à l'eau distillée et plongées dans l'éthanol pendant 5 min. Elles sont ensuite rincées à l'éthanol et séchées sous flux d'azote.



**Figure 94 : Coefficient de frottement moyen pour un couple hémisphère en verre/ lame de verre revêtue d'une couche de SDS (vitesse de glissement =0.1 mm.s<sup>-1</sup>, force normale appliquée=0.5 N, course =15 mm, T=24°C).**

Comme attendue, une forte diminution du coefficient de frottement est observée avec la présence de tensioactif sur la lame (Figure 94). Une légère baisse se produit quand la concentration de la solution déposée augmente. En considérant que le volume réellement déposé par spin-coating est le même, cela voudrait dire que le nombre de couche ne change que très peu la valeur du frottement. Cela suggère que la structure de la couche l'importe sur l'épaisseur déposée.

La pression moyenne de contact est estimée grâce la vision in-situ du contact. Le rayon de contact moyen entre une bille de verre de rayon R=9.82 mm et une lame de verre à une force

normale de 0.5 N est de 60  $\mu\text{m}$ . La valeur moyenne de pression est donc de 43 MPa. Les valeurs de cisaillement peuvent donc être déduites dans le cas d'un contact purement élastique par la relation :  $\mu_{\text{app}} = \tau / p_c$ , ce qui permet de déduire des valeurs de cisaillement interfacial résumé dans le Tableau 15.

Concentration (M)	Cisaillement interfacial moyen (MPa)	Facteur de réduction	épaisseur finale (Å) théorique	Ecart type (Å)
0 (verre nu)	24.0			
$10^{-4}$	4.0	6	20	7
$10^{-3}$	4.3	5.6	36	10
$10^{-2}$	3.2	7.5	47	19
$10^{-1}$	2.6	9.2	49	11

**Tableau 15 : Calcul du cisaillement moyen obtenu sur des couches modèles de SDS déposées sur des lames de verre ( $T=24^\circ\text{C}$ ,  $V=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ )**

Le cisaillement interfacial diminue lorsque la quantité de tensioactif déposée augmente. Une réduction d'un facteur 9 est observée dans le cas d'une épaisseur de 5 nm.

Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs obtenues sur films de latex (Tableau 16) à vitesse de glissement, température et force normale identiques. Il est à noter que les essais sur films de latex conduisent à des pressions de contact logiquement plus faibles ( $\approx 1 \text{ MPa}$ ) du à l'influence de la réponse du film polymère. Des facteurs de réduction du même ordre que ceux observés sur les couches modèles sont obtenus à fort taux de tensioactif dans les films de latex. Ceci confirme l'existence d'une couche de SDS de quelques nanomètres à la surface des films de latex, responsable de la réduction de frottement. Il semble également que le taux d'acide acrylique ait une influence sur le facteur de réduction du cisaillement en fonction du taux de tensioactif ajouté. Les différences observées peuvent être attribuées à la formation d'agrégats de SDS que le frotteur hémisphérique peut rencontrer au sein de la rayure. Ces agrégats peuvent plus ou moins présents selon les interactions mise en jeu entre molécules de SDS et polymères en présence.

BuA/MMA1 % en SDS (bop)	Cisaillement interfacial (MPa)	Facteur de réduction	BuA/MMA 4 % en SDS (bop)	Cisaillement interfacial (MPa)	Facteur de réduction
0 (latex pur)	2.4		0 (latex pur)	2.9	
1.5	1.6	1.4	1.5	1.9	1.5
3	2.6	0.9	3	1.4	2.1
6	1.05	2.2	6	0.6	4.8
9	0.5	5.1	9	0.1	29

**Tableau 16 : Comparaison de cisaillement interfacial sur les essais de frottement sur film de latex BuA/MMA 1 et buA/MMA 4 à  $V=0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  à température ambiante. (Pression de contact  $\approx 1 \text{ MPa}$ ).**

#### C.3.4.1.d. Influence du substrat

Des dépôts de couches modèles de tensioactifs ont été réalisés par spin coating sur des substrats de verre et de PMMA. Les plaques de PMMA sont découpées et lavées à l'éthanol. Les essais de frottement ont été réalisés avec une bille de verre de rayon égal à 13.13 mm, à une force normale fixe égale à 0.5 N et avec des vitesses de glissement allant de 0.01 à 5mm.s<sup>-1</sup>. La figure 12 montre le rôle du substrat sur les contributions de cisaillement interfacial  $\tau$  et de pression de contact  $p_c$  lors des essais de frottement. L'influence de la rigidité du substrat est mise en évidence par les valeurs de pression de contact, 35 MPa pour le verre et 10 MPa pour le PMMA. Dans le cas du PMMA revêtu d'une couche de SDS, le cisaillement interfacial chute d'un facteur 4 tandis que sur le verre une diminution d'un facteur 7 est observée pour les mêmes conditions de dépôt. Les angles de contact ont été mesurés (Digidrop, GBX) avant et après dépôt. Le tableau ci-dessous en montre les résultats. L'angle de contact sur PMMA est nettement supérieur à celui mesuré sur verre, ce qui prouve que le mouillage est inférieur sur le PMMA. Une quantité inférieure de SDS est donc déposée sur la plaque de PMMA, ce qui peut expliquer une baisse moins importante du cisaillement.

Substrat	angle
Verre lavé	11.5°
Verre + SDS	6°
PMMA lavé éthanol	61°
PMMA + SDS	48°

**Tableau 17 : Mesure des angles de contact avant et après dépôt**

Les essais sur les films de latex ont été ajoutés à ce graphe. Les mêmes paramètres ont été fixés. Pour ces essais la bille est en acier et a un diamètre de 12.5 mm (proche de celui de la bille de verre). Les valeurs des pressions de contact sont de l'ordre de 1 MPa. Une baisse de cisaillement d'un facteur d'environ 4 est mise évidence sur la Figure 95. Les valeurs de cisaillement interfacial sur couche de latex sans tensioactif sont inférieures à celles mesurées sur le PMMA, dû au caractère caoutchoutique du film de latex le rendant plus facile à cisailer.

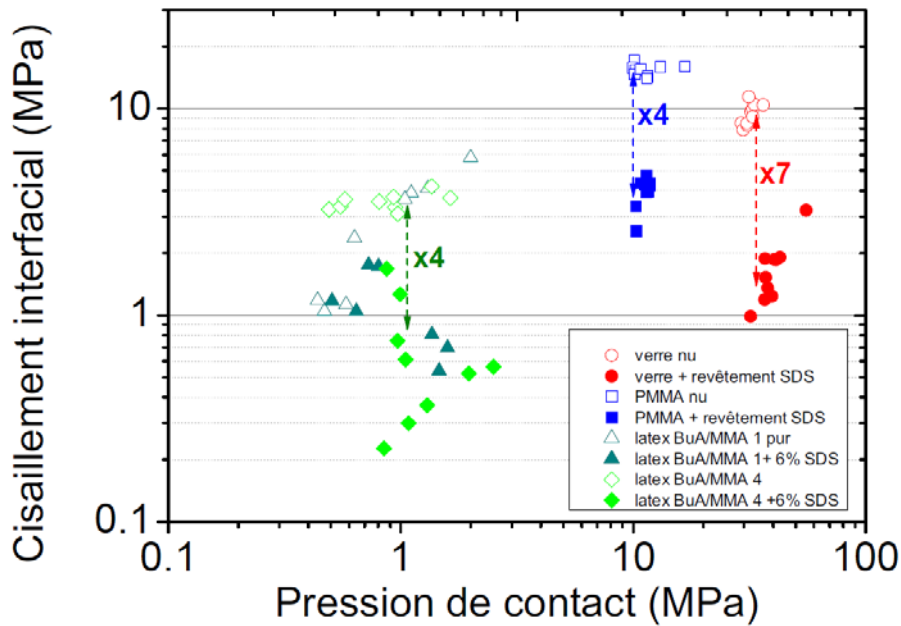


Figure 95 : Rôle du substrat sur la lubrification de couche de SDS lors d'un frottement d'une hémisphère sur une lame.

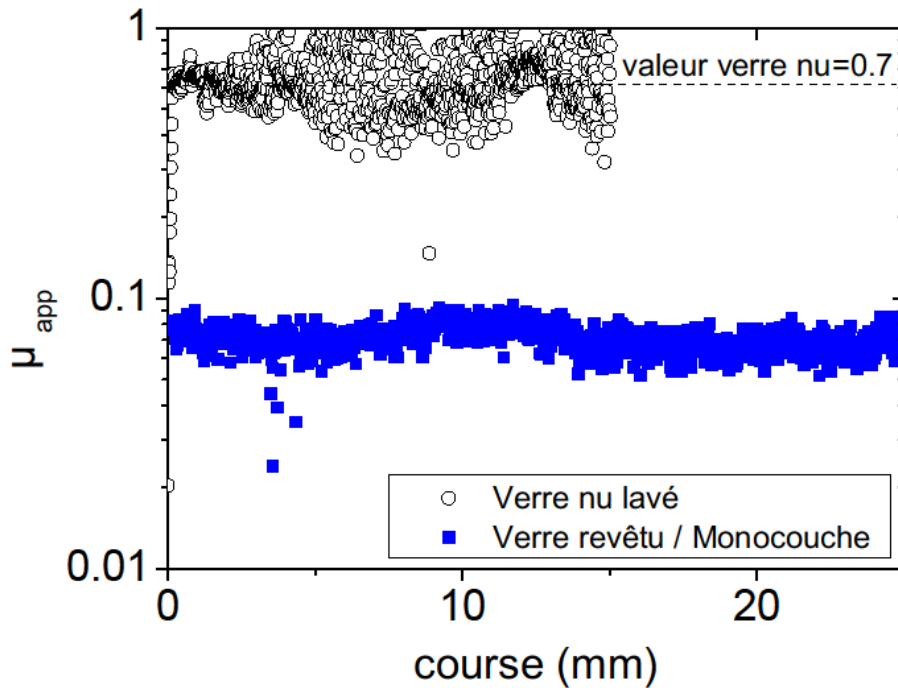
#### C.3.4.2. Couche de Langmuir-Blodgett

Afin d'obtenir des couches modèles plus homogènes à l'échelle microscopique, la technique de Langmuir-Blodgett a été employée car elle mène de façon sûre à des couches moléculaires bien organisées. Afin d'estimer l'épaisseur des couches déposées, des essais ont été réalisés sur wafer de Silicium. Les épaisseurs obtenues par ellipsométrie, résumées dans le Tableau 18, sont proches des épaisseurs théoriques (30 Å pour la monocouche et 90 Å pour la tricouche).

	épaisseur après le dépôt (Å)	écart type (Å)	épaisseur avant le dépôt (Å)	écart type (Å)	épaisseur finale (Å)	écart type (Å)
monocouche	66	1	30	0.5	36	1.5
tri-couche	110	1	30	0.5	80	1.5

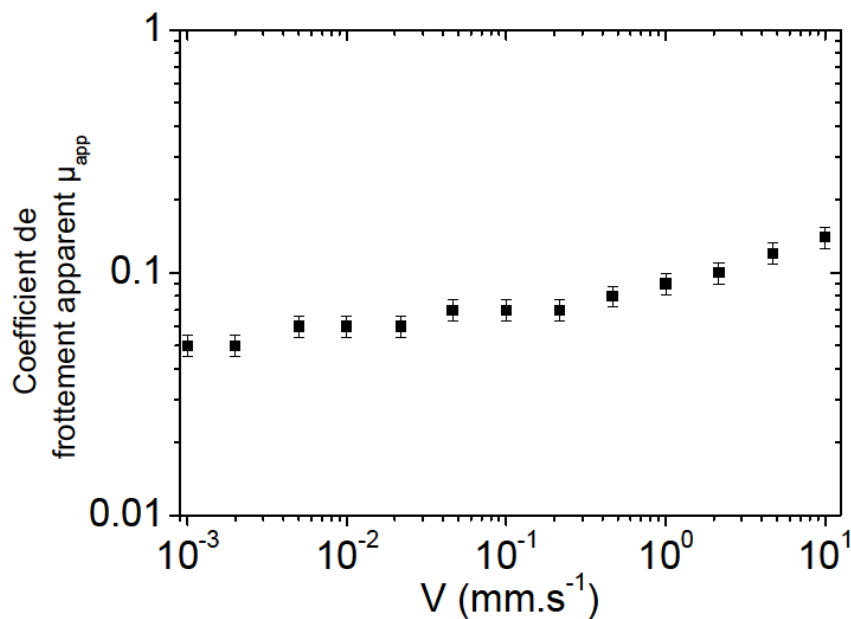
Tableau 18 : Epaisseur des couches de Langmuir-Blodgett mesurée par ellipsométrie

La Figure 96 montre la valeur du coefficient de frottement entre bille de verre de rayon 9.82 mm et une lame de verre nue lavée. La valeur obtenue est d'environ 0.7 et un phénomène de stick-slip responsable de la dispersion des mesures est également observable. Si la lame de verre est revêtue d'une monocouche de DSPC, le frottement atteint une valeur moyenne de 0.07, soit une réduction d'une décade. De plus, les valeurs sont beaucoup moins dispersées, ce qui montre que le mouvement du frotteur est beaucoup plus régulier. Des observations similaires ont été faites par Chugg et al. [258]. Les valeurs de frottement sont en accord avec les valeurs trouvées par Bowden et Tabor [29]. Plusieurs passages effectués sur la même rayure prouvent que le revêtement est robuste.



**Figure 96 :** Coefficient de frottement en fonction de la course pour un essai de rayure d'une bille de verre sur des lames de verre revêtues d'une monocouche de DSPC par la technique de Langmuir-Blodgett (vitesse de frottement constante =  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  et à force normale constante =  $1 \text{ N}$ ).

Les molécules de DSPC forment une monocouche compacte sur la lame de verre responsable de leur lubrification. Les têtes polaires sont liées au substrat grâce aux interactions électrostatiques et les chaînes carbonées sont orientées vers l'air. Le cisaillement s'effectue au sein même du film de Langmuir-Blodgett, plutôt qu'à l'interface film/substrat. Dans ces conditions, il est possible que certaines molécules restent accrochées au film et que d'autres se déposent sur la bille de verre.



**Figure 97 : Evolution du coefficient de frottement d'une bille de verre ( $R=9.82$  mm) sur une lame de verre revêtue d'une monocouche de DSPC déposée par Langmuir-Blodgett à une température de  $24^{\circ}\text{C}$ .**

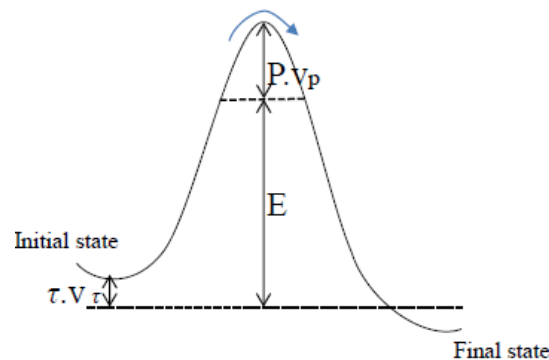
La Figure 97 montre l'évolution linéaire du frottement apparent avec le logarithme de la vitesse.

A l'aide de la vision in-situ du contact, une valeur de l'aire de contact peut-être calculée.

On peut alors estimer la pression de contact par la relation :  $p_c = \frac{F_n}{A_c}$

Un diamètre de  $129.4 \mu\text{m}$  est obtenu pour le contact entre la sphère en verre et la lame. Une valeur constante de  $76 \text{ MPa}$  est donc obtenue pour nos contacts pour la gamme de vitesse étudiée et pour une force normale de  $1\text{N}$ . Pour un contact purement élastique, le cisaillement interfacial est obtenu par la relation  $\tau = \mu \cdot p_c$ .

Eyring [274] développa un modèle mathématique de processus d'activation et l'adapta pour décrire la viscosité des lipides et la plasticité des solides. Le modèle d'Eyring suppose que la déformation plastique des solides a lieu par des processus impliquant un petit nombre de molécule. Le mouvement d'une molécule est limité par les barrières potentielles des molécules voisines. Ces dernières sont franchies en appliquant la contrainte de cisaillement appliquée et les fluctuations thermiques aléatoires. Il est supposé que la hauteur de cette barrière énergétique augmente linéairement avec la pression hydrostatique (Figure 98).



**Figure 98 : Barrière énergétique dans le modèle d'Eyring. Les niveaux sont modifiés par la pression de contact et le cisaillement interfacial.**

Selon ce modèle le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  peut-être relié au cisaillement interfacial  $\tau$  par la relation :

$$\dot{\gamma} = AkT \exp \left[ - \left( \frac{E + v_p P}{kT} \right) \right] \sinh \left( \frac{v_\tau \tau}{kT} \right) \text{ avec } P \text{ la pression hydrostatique, } T \text{ la température, } k \text{ la}$$

constante de Boltzmann,  $E$  l'énergie d'activation thermique pour une molécule unique,  $v_\tau$  le volume d'activation en cisaillement,  $v_p$  le volume d'activation en pression, et  $A$  une constante.

$$\text{On pose } \tau_0 = \frac{kT}{v_\tau}$$

$$\text{A fort cisaillement interfacial, } \tau > \tau_0 . \text{ De ce fait, on a : } \sinh \left( \frac{v_\tau \tau}{kT} \right) = \frac{1}{2} \exp \left( \frac{v_\tau \tau}{kT} \right)$$



Le taux de cisaillement peut donc être écrit :  $\dot{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{AkT}{\exp(E/kT)} \exp\left[\left(\frac{v_\tau \tau - v_p P}{kT}\right)\right]$

soit  $\tau = P \left(\frac{v_p}{v_\tau}\right) + \tau_0 \ln\left(\frac{2\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right)$  avec  $\eta_0 = \frac{\exp(E/kT)}{Av_\tau}$

Le taux de cisaillement pour nos expériences peut-être donné par  $\dot{\gamma} = \frac{V}{d}$  avec  $V$  la vitesse de glissement et  $d$  l'épaisseur de la couche déposée.

Le cisaillement interfacial peut donc être exprimé par  $\tau = P \left(\frac{v_p}{v_\tau}\right) + \tau_0 \ln\left(\frac{2V\eta_0}{d\tau_0}\right)$

A température constante,  $2\eta_0/\tau_0 d$  est constant ainsi que  $P(v_p/v_\tau)$ .  $\tau$  doit donc augmenter proportionnellement à  $\ln V$  :  $\tau = P \left(\frac{v_p}{v_\tau}\right) + \tau_0 \ln\left(\frac{2\eta_0}{d\tau_0}\right) + \tau_0 \ln V = B + \tau_0 \ln V$ . Cette relation

est vérifiée pour des vitesses de glissement supérieures ou égales à  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  comme le montre la Figure 99. La régression linéaire ( $R^2=0.96$ ) donne une pente  $\tau_0$  égale à  $1.35 \text{ MPa}$ . Les valeurs de  $\tau$  étant comprises entre  $5$  et  $11 \text{ MPa}$ , notre hypothèse de départ ( $\tau > \tau_0$ ) est donc vérifiée.

Comme  $\tau_0 = \frac{kT}{v_\tau}$ , le volume d'activation en cisaillement peut être déduit. Une valeur de  $3$

$\text{nm}^3$  est obtenue. Le volume moléculaire moyen d'un phospholipide étant d'environ  $1 \text{ nm}^3$ , le volume d'activation en cisaillement correspondrait à  $3$  molécules. Ce volume peut être interprété comme le nombre ou la taille de segments qui bougent dans le processus unitaire de cisaillement. En d'autres termes, pendant le cisaillement d'une fine couche de DSPC, seulement  $3$  molécules sont impliquées à chaque instant.

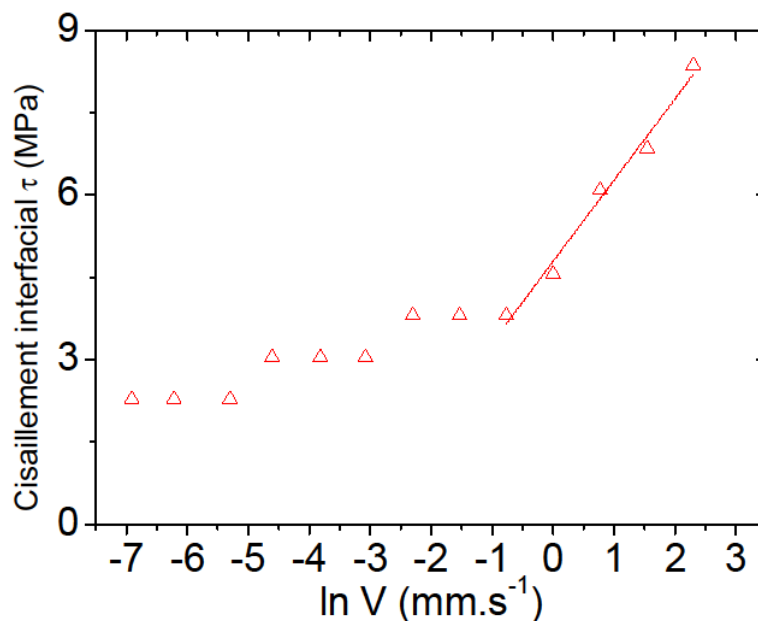


Figure 99 : Evolution linéaire du cisaillement interfacial avec le ln de la vitesse de glissement pour des taux de cisaillement élevés ( $T=24^\circ\text{C}$ ,  $F_{normale}=0.5 \text{ N}$ ).

C.3.4.2.a. Tricouche et stabilité

Après avoir déposé une monocouche et une tricouche sur des substrats différents, les essais en frottement ont été menés après un et quatre jours afin de vérifier la stabilité des couches déposées.

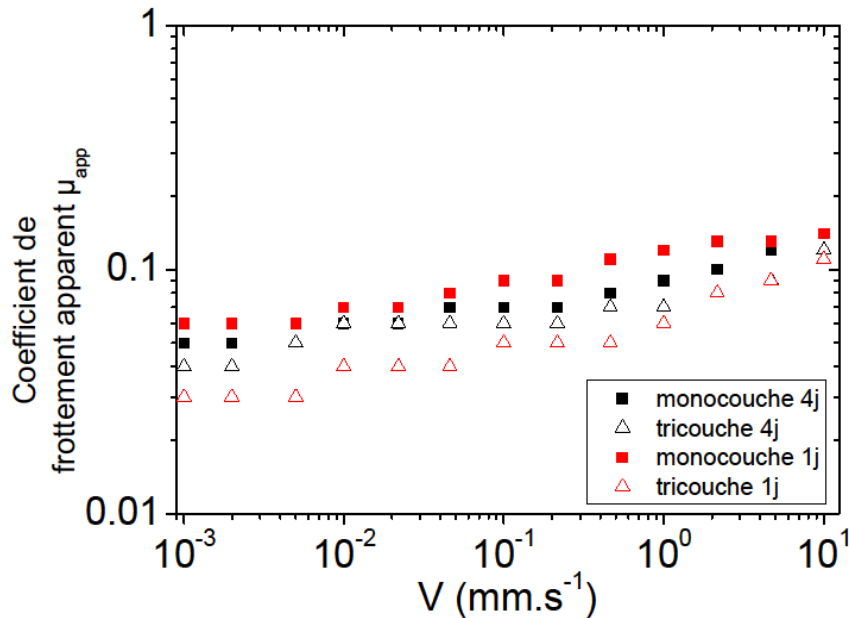


Figure 100 : Evolution du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement pour une monocouche et une tricouche testées après 1 jour et 4 jours ( $T=24^\circ\text{C}$ ).

La Figure 100 montre que les quatre essais présentent une évolution linéaire du coefficient de frottement avec la vitesse de glissement. Les essais effectués sur les couches vieilles d'une journée montrent que le frottement sur tricouche est inférieur à la valeur sur monocouche. Il est possible que la tricouche entraîne le transfert de molécules sur le frotteur, responsable d'une baisse de frottement par lubrification supplémentaire.

Après quatre jours, la mesure effectuée sur la tricouche est superposable avec la mesure réalisée sur la monocouche. Ceci semble montrer que la tri-couche n'est pas stable. Les interactions entre chaque couche sont des interactions faibles de Van der Waals. Le revêtement le plus stable est donc la monocouche.

Une régression linéaire sur les essais sur tricouches donnent une pente  $\tau_0$  égale à 1.48 MPa ( $R^2=0.98$ ) correspondant à  $2.8 \text{ nm}^3$ , soit quasiment le même volume d'activation que la monocouche.

C.3.4.2.b. Effet de la température

Des essais isothermes à températures croissantes ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la température du substrat revêtu sur la valeur du coefficient de frottement apparent. Le modèle d'Eyring prédit une diminution linéaire du cisaillement avec la température :

$$\text{De l'équation } \dot{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{AkT}{\exp(E/kT)} \exp\left[\left(\frac{v_\tau \tau - v_p P}{kT}\right)\right], \text{ on a } \ln \dot{\gamma} = \ln\left(\frac{AkT}{2}\right) + \frac{v_\tau \tau - v_p P - E}{kT}$$

$$\text{soit } \tau = \frac{kT}{v_\tau} \left[ \ln \dot{\gamma} - \ln\left(\frac{AkT}{2}\right) \right] + \left(\frac{v_p P + E}{v_\tau}\right) = \frac{v_p P + E}{v_\tau} - \left[\frac{k}{v_\tau} \ln\left(\frac{AkT}{2\dot{\gamma}}\right)\right] T$$

Au cours de ces essais les taux de cisaillement  $\dot{\gamma} = V/d$  sont compris entre  $10^3$  et  $10^7 \text{ s}^{-1}$  avec  $V$  allant de  $0.001$  à  $10 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $d$  de l'ordre de  $2-3 \text{ nm}$ . Selon Briscoe et Evans, la constante  $A$  peut être exprimée comme un paramètre moléculaire, par exemple la distance moyenne entre deux positions d'équilibre dans la direction du mouvement ( $\approx 0.5 \text{ nm}$ ). La valeur de  $A$  peut être estimée à  $1.10^{32} \text{ J}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Dans la gamme de température étudiée, la valeur de  $\ln(AkT/2)$  est de  $75-80$ , soit au minimum cinq fois plus grande que  $\ln \dot{\gamma}$ .

Bien qu'une diminution du frottement avec la température soit visible sur la Figure 101, aucune corrélation linéaire ne se dégage de ces mesures. De plus, aucune différence n'est observable entre les essais réalisés avant et après la température de transition de phase ( $55^\circ\text{C}$ ). La transition de phase des phospholipides est marquée par une plus grande liberté de mouvement des chaînes. Il était attendu que notre appareil de frottement ne détecte pas cette transition de phase. Chugg et al.[258] ont fait les mêmes observations sur des couches de tensioactif (TA 100).

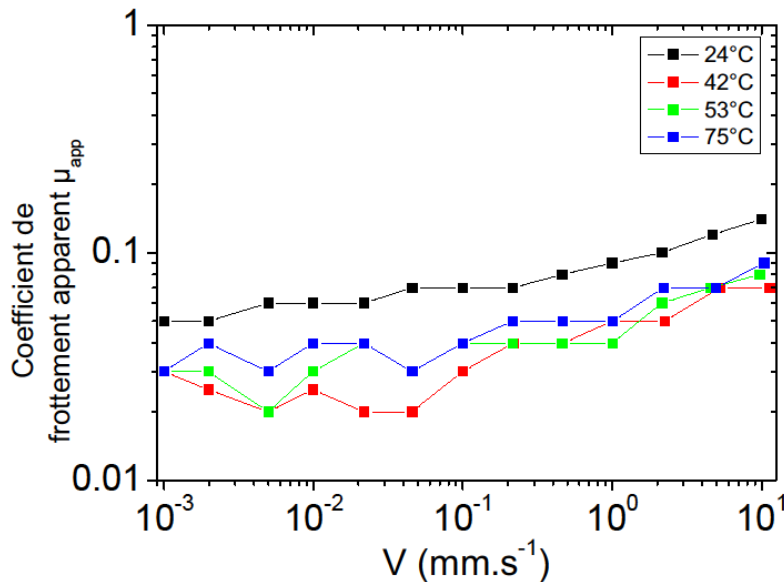


Figure 101 : Coefficient de frottement apparent en fonction de la vitesse de glissement sur une lame de verre revêtue d'une monocouche de DSPC pour quatre températures différentes ( $F_{normale}=0.5 \text{ N}$ ).

#### C.3.4.2.c. Effet de la force normale

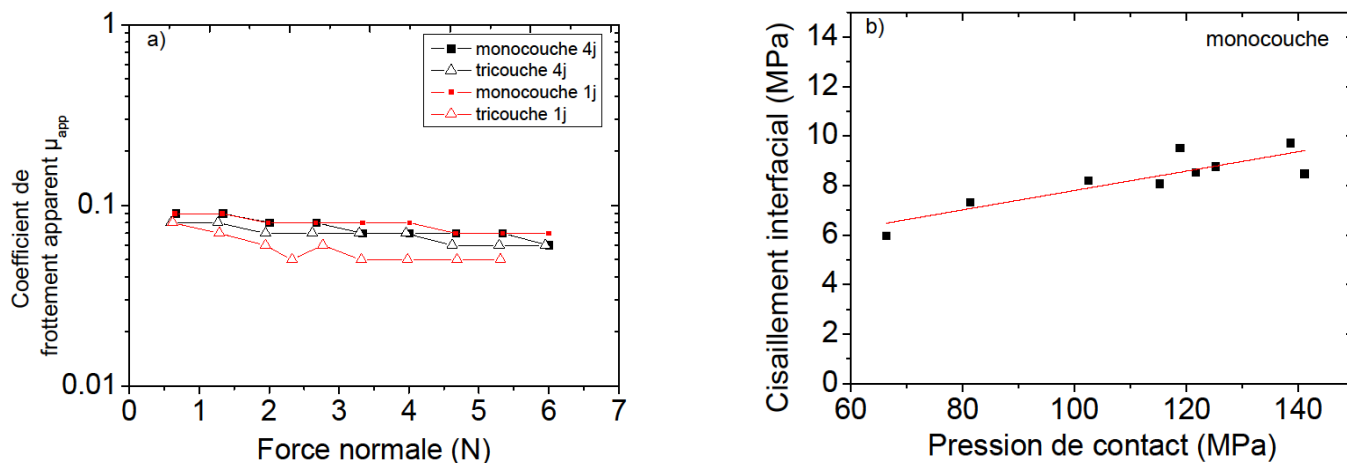
Des essais à vitesse de glissement constante ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et à force normale progressive (de  $0$  à  $6\text{N}$ ) ont été menés. La Figure 102a montre que les couches de phospholipides sont résistantes à la force imposée. Le frottement apparent diminue très légèrement avec la force normale. En ce qui concerne les différences entre les couches, les essais à force normale progressive confirment les essais à vitesse de glissement croissante (Figure 16).

Selon le modèle d'Eyring,  $\dot{\gamma} = \frac{1}{2} \frac{AkT}{\exp(E/kT)} \exp\left[\left(\frac{v_\tau \tau - v_p P}{kT}\right)\right]$

Nous pouvons donc exprimer le cisaillement  $\tau$  en fonction de la pression de contact  $p_c$  :

$$\tau = \tau_0 \ln\left(\frac{2\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) + \left(\frac{v_p}{v_\tau}\right) P \text{ avec } \eta_0 = \frac{\exp(E/kT)}{Av_\tau}$$

A température et taux de cisaillement constants (vitesse de glissement constante), le cisaillement interfacial augmente linéairement avec la pression hydrostatique que l'on considère égale à la pression de contact [275]. Cette relation est vérifiée dans le cas de nos couches de DSPC (Figure 102b).

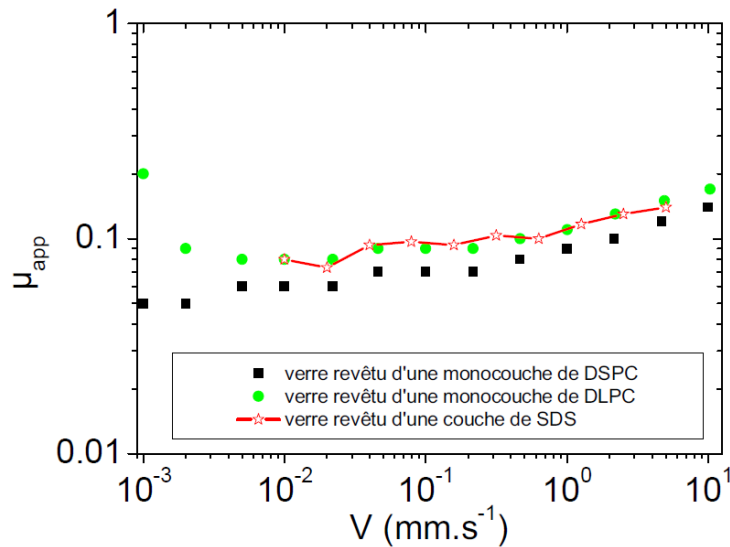


**Figure 102 : Evolution du coefficient de frottement apparent avec la force normale appliquée pour une monocouche ou une tricouche de DSPC vieilles de 1 ou 4 jours (a) et évolution linéaire du cisaillement interfacial avec la pression de contact pour une monocouche (b) ( $T=24^{\circ}\text{C}$ ,  $F_{normale}=0.5\text{ N}$ )**

La régression linéaire ( $R^2=0.71$ ) donne une pente ( $v_p/v_\tau$ ) égale à 0.04. Le volume d'activation en cisaillement étant connu, une valeur du volume d'activation en pression est obtenue,  $v_p=0.12\text{ nm}^3$ . Ce volume d'activation est associé à l'augmentation locale en volume, à un emplacement stratégique dans le réseau, qui permet nécessairement le mouvement moléculaire. Les valeurs sont en accord avec les valeurs trouvées par Briscoe et Evans [265] sur des acides stéariques et béhéniques.

#### C.3.4.2.d. Effet de longueur de chaîne carbonée et comparaison avec une couche de SDS

Afin d'examiner l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la réponse en frottement et de se rapprocher de la structure du SDS, des phospholipides à chaîne carbonée comprenant 12 carbones ont été déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett. Une légère augmentation de frottement est visible dans le cas de phospholipides à chaînes carbonée plus courte (figure 19). Un essai sur lame de verre revêtue d'une couche de SDS déposé par ( $500\mu\text{L}$  d'une solution de  $10^{-1}\text{ M}$ ) montre que les valeurs de frottement obtenues sur couches de SDS sont très proches des valeurs obtenues sur une monocouche de DLPC.



**Figure 103 :** Evolution du frottement apparent avec la vitesse de glissement pour une lame de verre revêtue d'une monocouche de DLPC, DSPC et d'une couche de SDS (vitesse de glissement allant de 0.01 à 5 mm.s<sup>-1</sup>, force normale de 0.5N, T=24°C)

### C.3.5. Conclusion

Des couches ultra-minces (quelques nanomètres) de tensioactifs ont été déposées sur des substrats de rigidité connue. Deux types de couches ont été obtenus. La première concerne des dépôts de SDS en couche désorganisée et hétérogène. Le deuxième type de couche concerne des couches moléculaires de phospholipides organisées en monocouche ou tri-couche compactes. Les essais de frottement ont clairement démontré la capacité lubrifiante de ces fines couches sur des substrats solides, pouvant réduire le frottement apparent de près d'une décade. L'analogie avec les résultats obtenus sur film de latex prouve qu'en présence de tensioactif, une couche de l'ordre de quelques nanomètres existe en surface des films de latex et réduit considérablement le cisaillement interfacial. Sur les revêtements de phospholipides, la loi d'Eyring a permis de démontrer que le cisaillement interfacial augmente avec la pression de contact et la vitesse de glissement. Les transitions de phase de ces composés ne sont pas visibles en frottement même si une légère baisse du coefficient est obtenue lorsque la température augmente. Une étude plus approfondie sur l'influence du substrat pourrait être menée en se dirigeant progressivement vers des substrats plus mous de type époxy pour se rapprocher des conditions des couches créées sur films de latex. Pour se faire il faudrait d'abord contrôler au mieux les méthodes de dépôts et les quantités déposées.

## C.4. Latex nanocomposites acrylique/argile

---

### C.4.1. Introduction

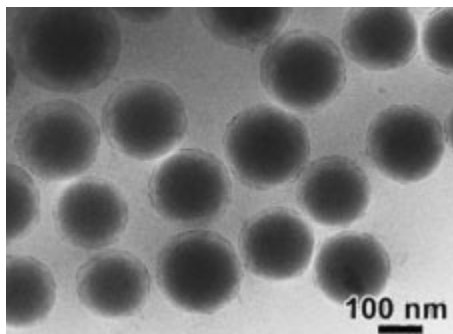
Ce chapitre est dédié aux résultats concernant les latex à matrice acrylique et à renforts argileux. Après nous être intéressés aux nanocomposites polymère/argile de façon générale dans la première partie de ce manuscrit, nous nous attardons à présent sur leurs propriétés tribologiques. Une brève revue bibliographique sera effectuée et les principaux résultats seront présentés. Les latex synthétisés par deux voies bien différentes dans le Laboratoire de Chimie des Procédés de Polymérisation de Lyon (LCPP) ont été testés. Nous tenterons de relier les propriétés volumiques et tribologiques aux types de microstructures attendues.

#### C.4.1.1. *Revue bibliographique*

##### C.4.1.1.a. Synthèse par émulsion

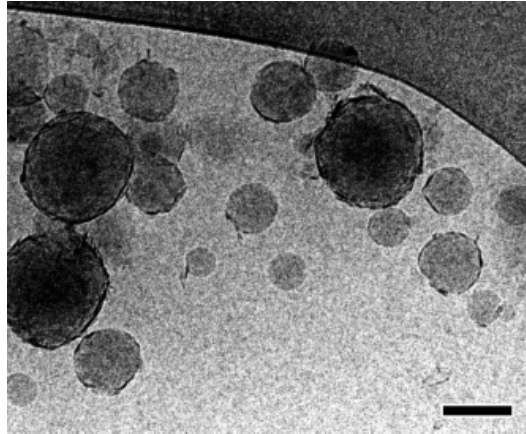
Avec l'intérêt croissant porté à la nouvelle classe des matériaux nanocomposites, de nombreuses études ont été menées sur l'incorporation de charges argileuses dans les latex. Dans l'eau, la plupart des argiles forment des suspensions colloïdales pouvant être utilisées dans les réactions de polymérisation en émulsion. De plus, la faible dimension des renforts est a priori propice à l'amélioration des films issus de latex nanocomposites (excellent état de surface, meilleures propriétés mécaniques et transparence).

Jang, Lee et Noh ont décrit la synthèse de nanocomposites à matrice polystyrène ou polystyrène acrylonitrile et renfort montmorillonite (Na-MMT), PS-Na-MMT [116], PSAN-Na-MMT [276, 277]. Ils ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec le taux de MMT correspondant à une structure intercalée après confirmation par microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction aux rayons-X. Choi et al. ont obtenu des latex nanocomposites à matrice PMMA et à renforts Na-MMT [278], à matrice ABS et à renforts de Montmorillonite ou de laponite [279] ou à matrice de PS [280]. Herrera-Negrete et al. [281] ont travaillé sur l'élaboration de latex P(BuA-co-S) à renforts laponite préalablement fonctionnalisée par des alkoxy-silanes vinyliques. Cette stratégie a également permis [282] de synthétiser des nanoparticules composites à cœur PS stabilisées par des feuillet de laponite comme le montre la Figure 104.



**Figure 104 : Image cryo-TEM de particules sphériques de latex à cœur PS stabilisé par 10 wt% de feuillet de laponite. [282]**

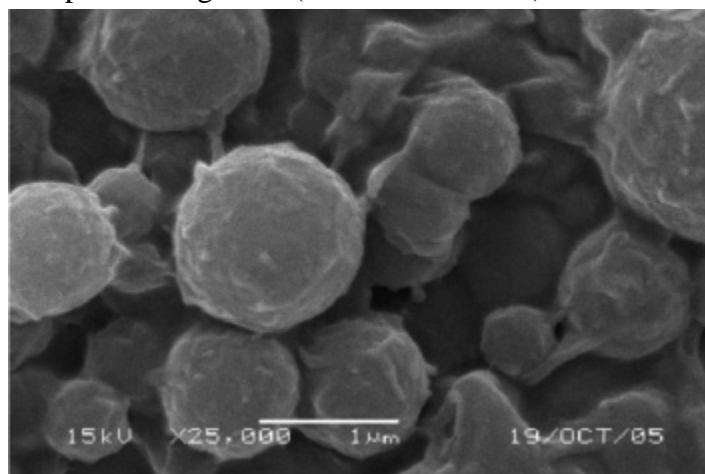
Toujours sur des matrices BuA/S, Herrera-Negrete et al. [283, 284] ont montré l'obtention de nanoparticules de latex à « armures » de laponite obtenues par polymérisation en émulsion et échange cationique à l'aide de dihydro chlorure azo bis amidino propane ou AIBA comme le démontre la Figure 105.



*Figure 105 : Image cryo-TEM de particules nanocomposite polymère/Laponite modifiée obtenues par polymérisation en émulsion. [283, 284]*

Voorn et al. [285] ont montré la possibilité d'encapsuler des feuillets d'argile modifiée dans des particules de latex de PMMA par polymérisation en émulsion sans tensioactif. Après modification par des agents de couplages de type silane ou titanate, les argiles incorporées au latex ont conduit à différentes morphologies.

Les émulsions Pickering peuvent également être utilisées pour la production de latex nanocomposites. Le précédent auteur [286] en a montré l'utilisation sur des émulsions aqueuses inverses d'acrylamide (AAM) ou de 2-hydroxyéthyl méthacrylate dans le cyclohexane comme l'illustre la Figure 106. Cependant le taux de solide obtenu était assez bas (5%) et la taille des particules grande (de 700 à 1000 nm).



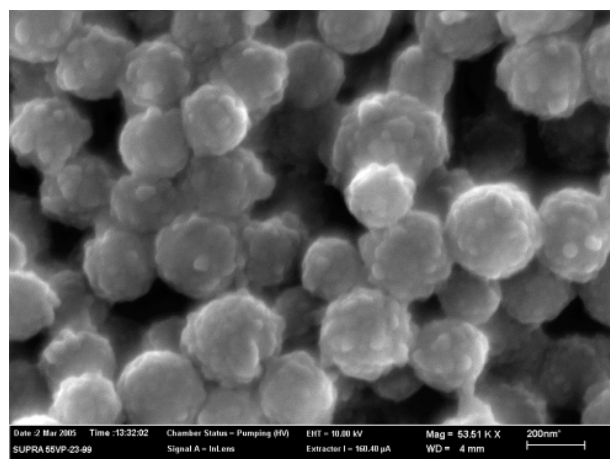
*Figure 106 : Image SEM, d'une particule de latex PAAm stabilisée par des feuillets de Cloisite 20A (0.49%wt) [286].*



Dans les années 2000, Binks et al. [287] ont utilisé des disques de laponite pour stabiliser des émulsions stables de toluène dans l'eau à partir de dispersions de laponite. Wang et al. [288] ont établi une comparaison entre les différentes méthodes de synthèse de latex nanocomposites à renforts argileux. Ils ont montré que la modification de l'argile à l'aide de groupements chimiques réactifs tels que des doubles liaisons mène à des structures de type exfoliée. Le procédé de synthèse demeure une étape clé pour la structure finale du nanocomposite. La polymérisation en solution produit en général des structures intercalées alors que l'émulsion, la polymérisation en masse ou en suspension peuvent conduire à des structures exfoliées ou intercalées ou un mélange des deux selon le traitement organique des charges.

#### C.4.1.1.b. Synthèse par mini-émulsion

La miniémulsion est une méthode puissante et adaptée à la production de systèmes nanocomposites comme l'ont montré Antonietti et Landfester [289]. Zu Putlitz [290] a été le premier à mettre en évidence la synthèse de particules de latex de polystyrène stabilisées par un tensioactif cationique en présence de silicate de magnésium synthétique. Les feuillets de silicates couvrent quasi-totalement la surface des nanoparticules de polymère. Plus tard, Sun et al. [291] synthétisent des latex nanocomposite PS/laponite par miniémulsion contenant jusque 5% de laponite. Les particules obtenues sont deux à trois fois plus grosses et moins régulières que les particules sans charge. Cauvin et al. [122] ont décrit la stabilisation de particules de polystyrène par des disques de Laponite via miniémulsion de Pickering sans ajout de tensioactif. Un latex de polystyrène « armuré » de laponite a été obtenu avec des particules nanocomposites de l'ordre de 145 nm (Figure 107) mais avec un taux de solide faible (5%).



*Figure 107 : Image de microscopie électronique à balayage (en émission de champs) des particules nanocomposites obtenus par Cauvin et al. [122].*

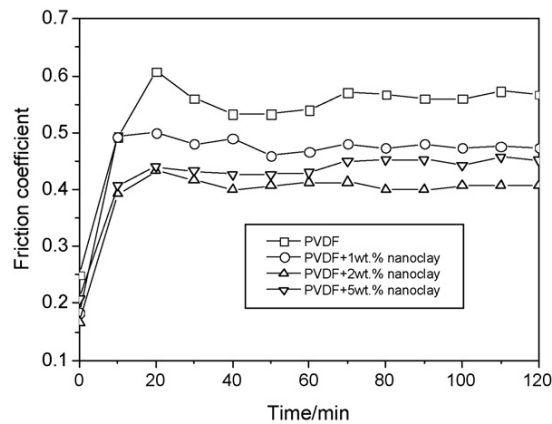
Dans la même équipe, Bon et Colver [292] ont étendu ce concept à une plus grande variété de monomère comme le méthacrylate de butyl ou l'acrylate d'octyl. Une comparaison de cinétique entre la miniémulsion et la polymérisation en masse a été réalisée dans le cas du styrène et a montré des effets de compartimentalisation de la miniémulsion. De plus, cette dernière présente l'inconvénient d'inhiber ou de retarder la conversion de monomère. Tong et Deng [293, 294] ont travaillé sur des nanocomposites à matrice PS à renforts saponite [293, 294]. Une fois de plus les auteurs insistent sur les effets de la modification de l'argile sur la stabilité de la miniémulsion et sur la distribution finale des particules de latex. Les analyses de microscopie électronique en transmission montrent le piégeage de quelques feuillet de saponite [293] à l'intérieur des particules de latex mais la grosse majorité se trouvent à la surface des particules. Récemment les travaux de Moraes et al. [295, 296] sur la synthèse de latex hybrides de Poly(S-co-BuA)-MMT par polymérisation en miniémulsion ont montré une bonne stabilité et aucune perturbation de la cinétique de polymérisation. Les essais d'analyse dynamique thermo-mécanique (DMTA) ont indiqué une amélioration des propriétés mécaniques mais les images MET ont cependant montré l'existence de zones d'agrégats de Montmorillonite (tactoïdes). Toujours avec de la Montmorillonite, Diaconu et al. [297, 298] ont synthétisés des latex à matrice BuA/MMA à structures partiellement exfoliées et à taux de solide assez élevé (30%). Enfin, Bouanani et al. [299] ont démontré qu'il était possible d'encapsuler des feuillets de MMT dans des particules de latex à base de polysiloxane.

Il est à noter que de nouvelles techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ont été récemment utilisées pour la production de latex nanocomposites du fait de la possibilité de contrôle de la taille des chaînes de polymères et de leur distribution. Nous citerons par exemple les travaux de Samankande par RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) [300, 301].

#### C.4.1.1.c. Propriétés de frottement, usure et rayure des nanocomposites polymères

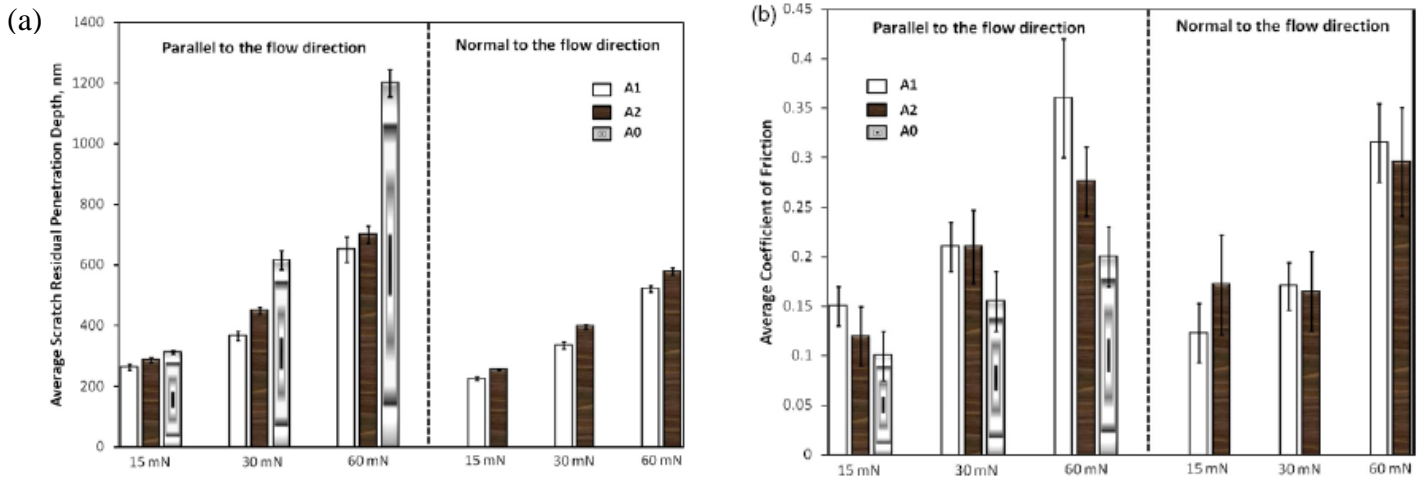
Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de cette thèse, les nanocomposites polymère/argile présentent un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques. Après avoir cité de nombreux exemples de renforcement volumique, nous nous intéresserons à présent aux propriétés tribologiques. Récemment, des travaux ont montré que la présence d'argile augmentait significativement les propriétés d'usure/rayure/frottement de certains polymères comme le polyester [302] ou le polyamide [303]. Jawahar et al. [302] ont montré à l'aide d'un tribomètre pion sur disque que les essais sur nanocomposites conduisent à une réduction de 35% du coefficient de frottement, dû aux effets combinés du troisième corps créé par les débris et les feuillets d'argile et de la formation d'un film de transfert sur le pion. Peng et al. [304] ont utilisé un tribomètre "block-on-ring", pour démontrer qu'un faible pourcentage (1 à 2%) de feuillet d'argile améliore les propriétés tribologiques comparées au poly(vinylidene fluoride) (PVDF) pur (Figure 108).

L'argile agit comme renforçant et augmente la résistance à la charge normale, ce qui entraîne une diminution de la déformation plastique.



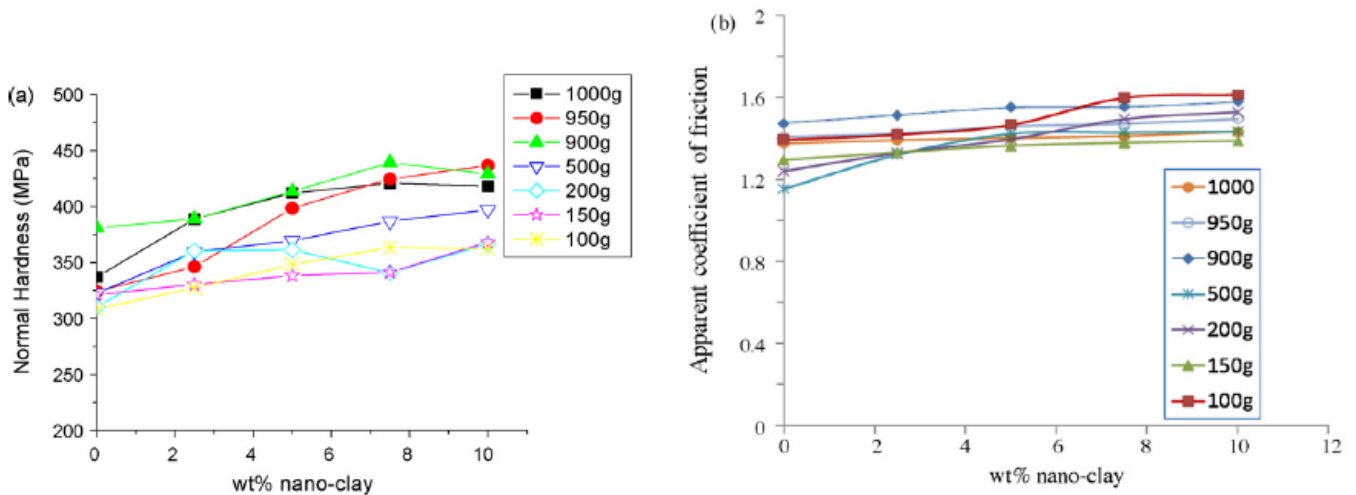
**Figure 108 : Variation du coefficient de frottement avec le temps de glissement pour du PVDF pur et ses nanocomposites (charge: 150N, vitesse de glissement: 0.42 m/s). [304]**

Carrion et al. [305] ont prouvé que l'addition de nanoparticules d'argile provoque une légère augmentation de la dureté de polycarbonate (PC). Ils montrèrent également une diminution de 88% du coefficient de frottement et une réduction de l'usure de deux ordres de grandeurs. Ces performances exceptionnelles sont attribuées à l'homogénéité de la dispersion qui empêche la dégradation et l'ablation des chaînes de polymères. Jia et al [306] ont étudié les propriétés mécaniques et tribologiques des résine époxy nanocomposites modifiées par différents types de charges. La résine contenant des charges de type  $\text{SiO}_2$  a le coefficient de frottement moyen le plus bas et celle contenant de la MMT, le taux d'usure le plus faible. Une étude sur l'usure a été faite par Arias et al. [307] sur des nanocomposites PEO/Laponite. Les auteurs montrèrent que les films contenant 5% de laponite subissent une perte de poids plus faible et donc possèdent une résistance à l'usure plus importante lors de tests tribologiques. Xiang et al. [308] ont montré avec un tribomètre que l'incorporation de particules ultrafine de kaolin dans du PTFE provoquent une augmentation du coefficient de frottement et une augmentation de la résistance à la rayure alors que Lai et al. [309] ne trouvèrent aucune différence sur le coefficient de frottement mais une réduction du taux d'usure suite à l'ajout de nano-attapulgite traitée thermiquement. Très récemment, Dasari et al. [310-314] ont étudié les propriétés de rayure et d'usure de nanocomposites polymère/argile. Avec un dispositif de nano-rayure, ils ont fourni de nouvelles interprétations sur la nature du processus de nano-rayure à une échelle nanoscopique. D'importantes questions ont été soulevées sur la relation entre la profondeur de pénétration et la déformation du matériau ainsi que sur les dégâts laissés à l'arrière de la pointe en glissement. En étudiant ces phénomènes sur le polyamide 6 [313], les auteurs ont montré par des mesures de profondeur de rayure résiduelle que l'addition de nano-argile exfoliée améliore la résistance à la rayure. Cependant, la présence de ces charges entraîne la formation de fissures fragiles et l'augmentation du frottement (Figure 109). Ils montrèrent également des différences de coefficient de frottement selon la charge imposée ce qui suggère des différences de niveaux de déformation sur les films testés.



**Figure 109 :** (a) Profondeur de pénétration résiduelle moyenne sur un Polyamide pur A0 et deux nanocomposites (A1 et A2) à différentes charges parallèles et normales à la direction d'injection par moulage via des indenteurs sphériques de 20 $\mu$ m. (b) Coefficient de frottement moyen à différentes charges parallèles et normales à la direction d'injection par moulage via des indenteurs sphériques de 20 $\mu$ m.

Sinha et al. [315] ont mesuré le frottement à l'aide d'un appareil de rayure spécifique. Une faible augmentation du frottement a été observée dans le cas de nanocomposites polyamide 6-argile (indenteur conique en acier, dans des conditions de grandes déformations et à vitesse fixe) (figure 7). Ils ont toutefois montré que la dureté de rayure (reliée à la largeur de sillon) diminuait. A l'inverse la force tangentielle et la dureté normale augmentent elle même reliée à la profondeur d'enfoncement de la pointe, prouvant le renforcement volumique de la matrice par les nano-argiles.



**Figure 110 :** (a) Comparaison de dureté normale pour différents taux de nano-argiles en fonction de la charge normale appliquée. (b) Coefficient de frottement apparent (force tangentielle/force normale) en fonction de la charge normale pour différents taux de nano-argiles. Essais réalisés avec un indenteur conique sur des nanocomposites à matrices polyamide.

Yuan et al. [316] ont tenté de comprendre le processus de résistance à la rayure de deux systèmes nanocomposites composés d'une matrice ductile (Polyéthylène) ou moins ductile (Polypropylène PP). Les micro et nano-rayures ont montré que la résistance à la rayure suit l'ordre suivant: PP-nanoargile > PP > PE-nanoargile > PE. L'incorporation de charge diminue la sensibilité de la matrice polymère aux micro et nano-déformations. Ceci est attribué à l'augmentation de la cristallinité et de la recouvrance élastique. Cette augmentation du régime élastique est dû à la fois à l'augmentation du module d'Young et du seuil de plasticité qui retardent la plasticité.

Nous avons vu que l'interprétation des résultats d'essais tribologiques reste difficile. Les nano-charge n'améliorent pas systématiquement les propriétés d'usure/rayure comme le souligne très bien Dasari et al. [314] dans son excellent article de revue contenant quelques centaines de références dédié à ce sujet. De plus, de nombreuses études se font à l'échelle macroscopique (tribomètre classique) ou directement nanoscopique. Dans la littérature peu d'appareils possèdent la vision in-situ permettant d'avoir accès à l'observation de l'aire de contact entre l'indenteur et le film. De par la complexité d'interprétation, l'influence d'une charge nanométrique dans des films de polymères à caractère viscoélastique concernent peu d'études. Il était donc intéressant de tenter de réaliser des essais une nouvelle gamme de latex nanocomposites à renforts argileux à l'aide du Micro-Visio-Scratch.

#### *C.4.1.2. Résultats*

Plusieurs échantillons ont été envoyés par le Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation de Lyon. Les deux voies de synthèse sont détaillées dans la partie B.

##### *C.4.1.2.a. Traction et DMTA*

Les essais de DMTA et de traction confirment les travaux de Faucheu et al. [202, 317], partenaires du projet. Les latex synthétisés via la voie de synthèse 1 montrent un renforcement volumique beaucoup plus important que les films issus de la voie de synthèse 2. Ces différences de comportement sont visibles dans l'augmentation nette du module d'Young et la forte diminution de l'amplitude du facteur de perte  $\tan \delta$  lors des essais de tribologie ( Figure 111, Figure 112 et Figure 113).

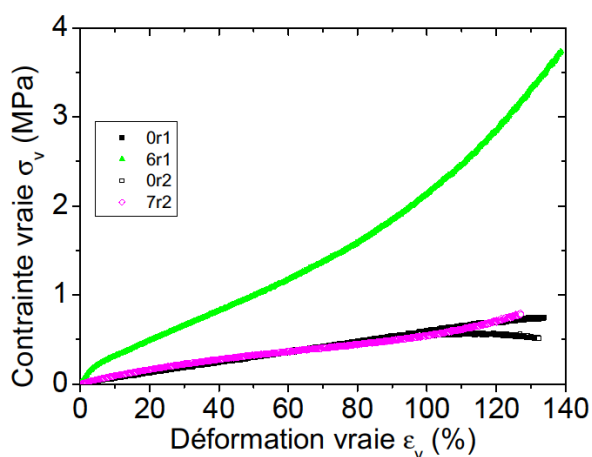


Figure 111 : Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour les nanocomposites pour les voies de synthèse 1 et 2 et modules d'Young correspondants. Essais réalisés à 50°C avec une vitesse de traction de 0,1 mm.s<sup>-1</sup>

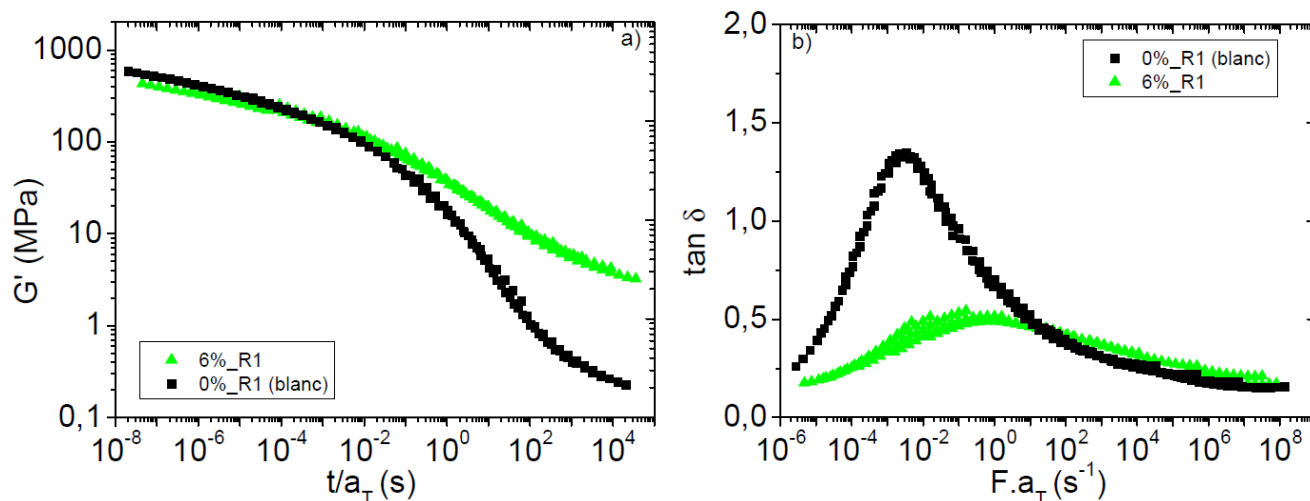
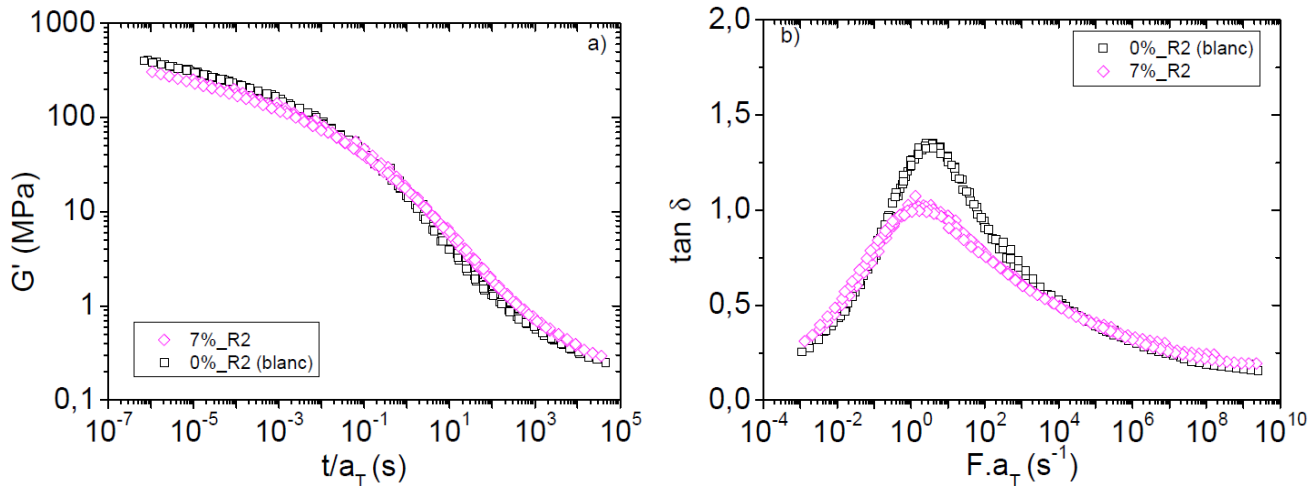


Figure 112 : Courbes maîtresses obtenues par analyse mécanique dynamique (DMTA) à une température référence de 30°C pour la voie 1, module de stockage en torsion (a) et facteur de perte (b).



**Figure 113 : Courbes maîtresses obtenues par analyse mécanique dynamique (DMTA) à une température référence de 30°C pour la voie 2, module de stockage en torsion (a) et facteur de perte (b).**

*Les valeurs de module et d'énergies d'activation sont calculées et résumées dans le*

Tableau 19. Les énergies d'activation des deux échantillons composites ont des énergies légèrement inférieures aux échantillons sans argile. Les valeurs des quatre échantillons sont dans le même ordre de grandeur (autour de  $310 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

	<b>Module d'Young (MPa) 50°C</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>
<b>0R1</b>	$0.50 \pm 0.04$	$331 \pm 10$
<b>6R1</b>	$5.8 \pm 0.1$	$305 \pm 2$
<b>0R2</b>	$0.9 \pm 0.2$	$312 \pm 2$
<b>7R2</b>	$1.2 \pm 0.1$	$302 \pm 2$

**Tableau 19 : Résumé des données des essais volumiques pour les différents échantillons.**

#### C.4.1.2.b. Frottement

Les températures choisies pour réaliser ces essais permettant la construction de courbes maîtresses sont -50, -30, -10, +10, +30, +50 °C pour les latex synthétisés par la voie 1 et -30, -10, +10, +30, +50, +70°C pour les latex synthétisés par la voie 2. La température de référence choisie pour les deux voies de synthèse est de +30°C. Les températures de transition vitreuse ont été obtenues par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et résumées dans le Tableau 20.

	Tg (°C) (DSC)
<b>0%_R1</b>	15.9
<b>3%_R1</b>	12.0
<b>6%_R1</b>	8.3
<b>0%_R2</b>	16.3
<b>3%_R2</b>	18.9
<b>7%_R2</b>	15.8

**Tableau 20 : Températures de transition vitreuse obtenues par DSC pour les différents échantillons.**

Il est à noter que les plages de transitions sont assez larges (-40°C à +40°C) et peuvent entraîner des erreurs dans le calcul des Tg. Les latex synthétisés via la voie de synthèse 1 montrent une diminution notable de température de transition vitreuse avec l'augmentation du taux de laponite. Pour les latex obtenus via la voie de synthèse 2, aucune tendance ne peut être décrite malgré une augmentation de près de 3.5°C pour l'échantillon contenant 3% de laponite. L'évolution de la Tg dans les nanocomposites est un sujet qui suscite les débats. Pour certains auteurs, la baisse de Tg peut être attribuée à l'augmentation de la mobilité des chaînes de polymère provenant des interactions spécifiques à proximité des disques de laponite. Zilg et al. [318] ont mis en évidence une diminution de Tg sur des nanocomposites époxy-argile modifiée. Becker et al. [319] ont attribué la baisse de Tg à une réduction locale de la densité de réticulation aux alentours des charges sur des systèmes epoxy/argile. A l'inverse, des auteurs observent une augmentation de la Tg à l'ajout de charge, attribuée cette fois-ci à une diminution de mobilité des chaînes au voisinage des feuilletts [320-322].

Pour la construction des courbes maîtresses en frottement, un décalage vertical pour les températures de 50 et 30°C ont été nécessaires afin d'obtenir des courbes présentables. Aucune conclusion concernant l'amplitude du coefficient ne pourra être faite. Les latex ont été dialysés afin d'étudier au mieux les effets de microstructure. Les films issus des latex synthétisés par la voie 2 n'étant pas de bonne qualité et surtout opaques (Figure 15), les courbes maîtresses seront interprétées avec nuance

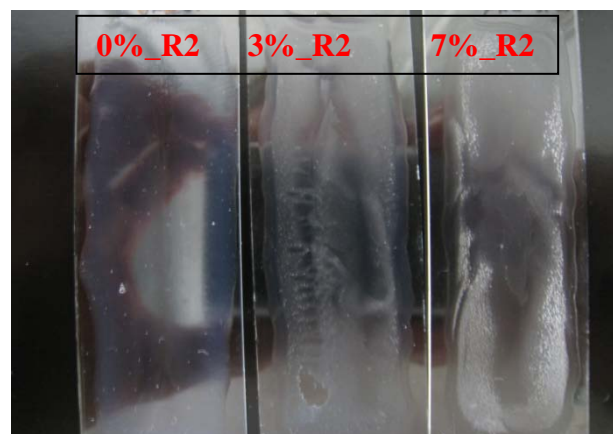




Figure 114 : Photographie des films issus des latex synthétisés par la voie 2.

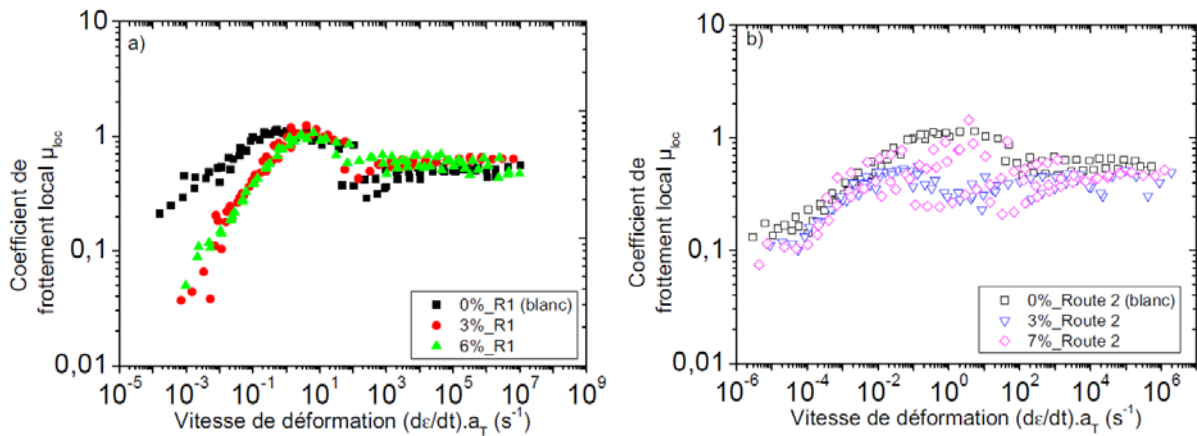


Figure 115 : Courbes maîtresses de frottement local pour les latex synthétisés via la voie 1 (a) et via la voie 2 (b) (température de référence=30°C,  $F_{normale}=0.5N$ ).

*La*

Figure 115 a) montre une nette diminution de frottement pour des températures supérieures à la  $T_g$  (c'est-à-dire pour des vitesses de déformation faibles) lorsque l'argile est présente dans le film. Aucune différence significative n'est observable entre les échantillons contenant 3 et 6% d'argile. Le pic de frottement semble également être décalé vers les vitesses de déformation plus grandes, correspondant à des températures de transitions vitreuses plus petites. Ces résultats sont en accord avec les mesures de  $T_g$  par DSC. En ce qui concerne la voie de synthèse 2, les courbes obtenues sont de très mauvaise qualité et aucune tendance ne se dégage, suite à la mauvaise qualité des films.

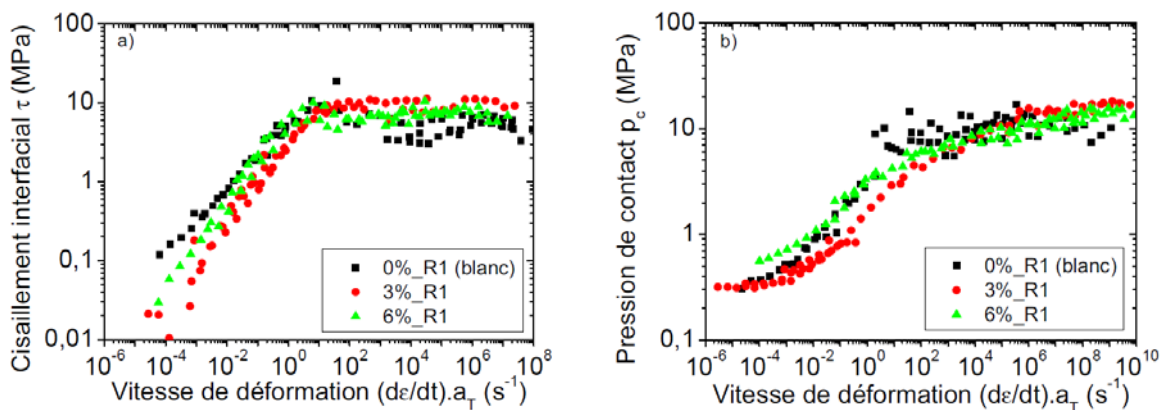
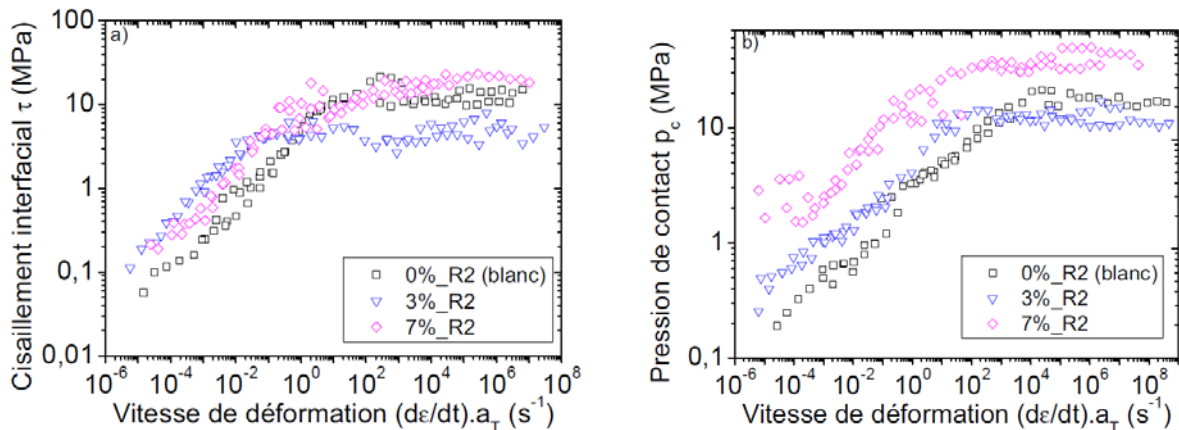


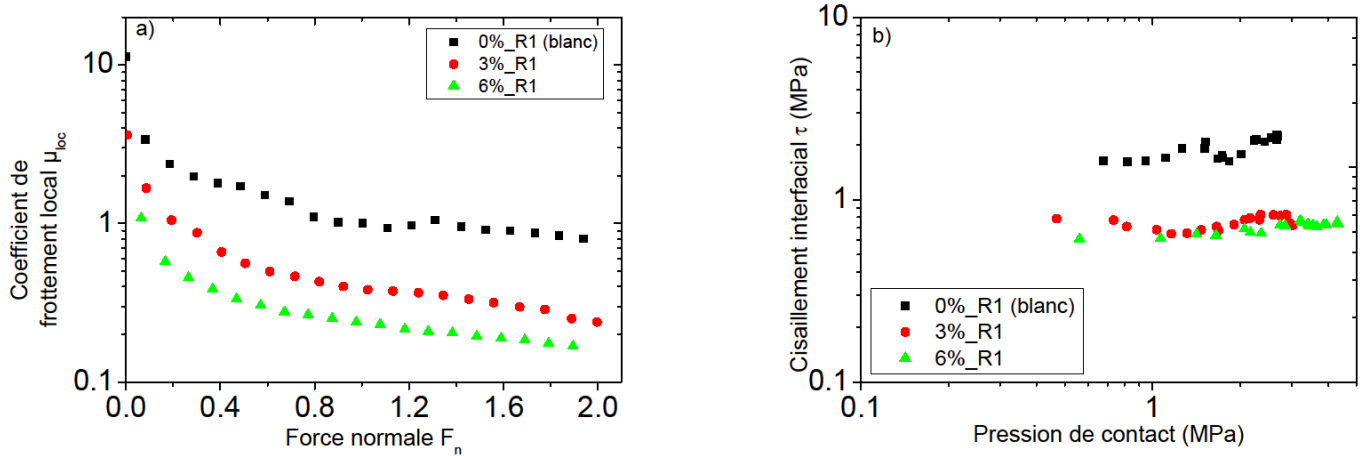
Figure 116 : Courbes maîtresses de cisaillement interfacial (a) et de pression de contact (b) pour les latex synthétisés via la voie 1 (température de référence=30°C,  $F_{normale}=0.5N$ ).

Les courbes de pression de contact et de cisaillement pour la voie de synthèse 1 sont représentées sur la Figure 116. Elles présentent l'évolution typique décrite dans le premier chapitre. Concernant la pression de contact, le renforcement volumique est visible que pour l'échantillon contenant 6% de laponite et à des vitesses de cisaillement faibles. De plus, une légère baisse de cisaillement interfaciale s'observe pour les films issus de latex naocomposites. Pour la voie de synthèse 2 (Figure 117), les différences de cisaillement et de pression sont, selon nous, plus liées à sous estimation de l'aire de contact qu'à un effet de microstructure.

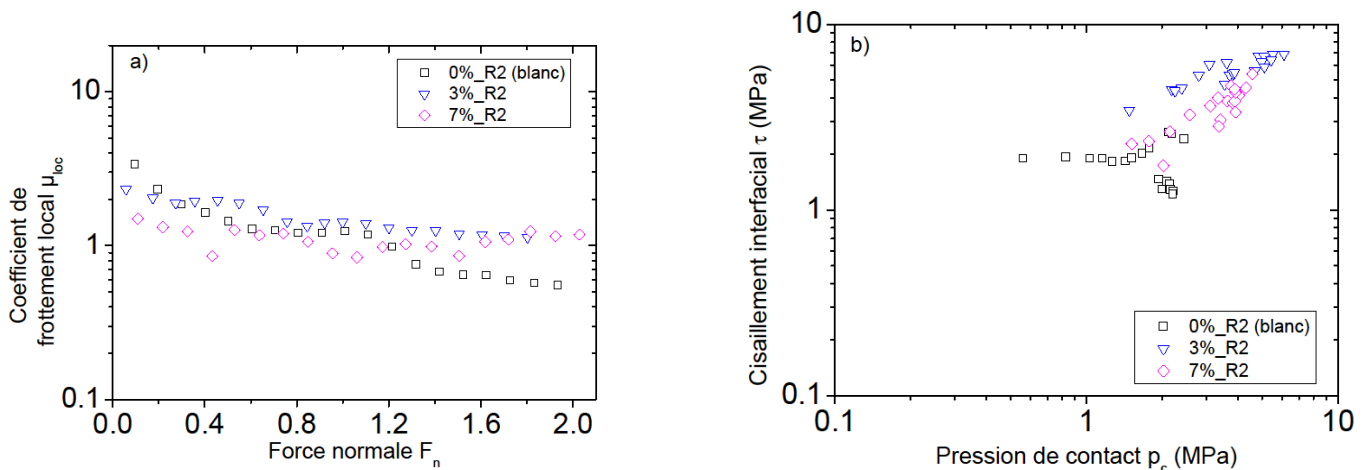


**Figure 117 : Courbes mâtresses de cisaillement interfacial (a) et de pression de contact pour les latex synthétisés via la voie 2 (b) ( température de référence=30°C,  $F_{normale}=0.5N$ ).**

Des tests à vitesse de glissement constante et à force normale progressive ont été réalisés à 32°C. Pour ces essais les latex n'ont pas été dialysés. Une diminution du frottement local avec la force normale est observée sur les films polymères. Ce comportement a été mis en évidence par Rees [59] et peut être expliqué par la déformation élastique progressive des aspérités de surface. Une différence de comportement mécanique entre les deux séries de films est mise en évidence. Les essais sur films issus de la voie de synthèse 1 présentent une diminution du coefficient de frottement en présence d'argile due aux effets combinés d'une baisse de cisaillement et d'augmentation de pression de contact (Figure 118a et Figure 118b). Pour les systèmes issus de la voie de synthèse 2, on constate une augmentation du cisaillement interfacial et de la pression de contact (Figure 119b).

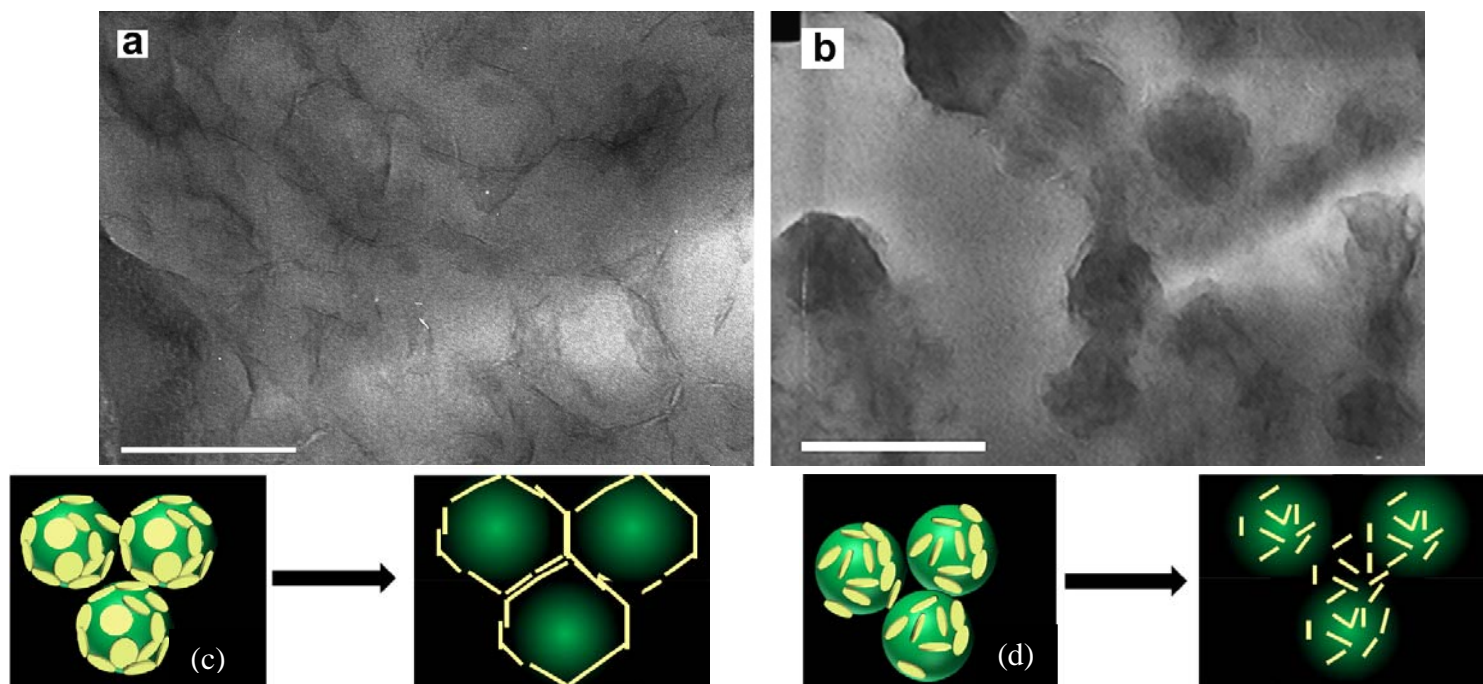


**Figure 118 :** (a) Evolution du frottement local en fonction de la force normale pour un essai à vitesse de glissement constante, et (b) évolution du cisaillement interfacial en fonction de la pression de contact pour un essai en force normale progressive pour les films issus de la voie de synthèse 1 (température=32°C).



**Figure 119 :** (a) Evolution du frottement local en fonction de la force normale pour un essai à vitesse de glissement constante, et (b) évolution du cisaillement interfacial en fonction de la pression de contact pour un essai en force normale progressive pour les films issus de la voie de synthèse 2 (température=32°C).

On aurait pu s'attendre à ce que la présence de disques de laponite à la surface des particules de latex provoque un effet de lubrification et soit à l'origine d'une baisse de frottement. La voie de synthèse 1 permet la formation de films nanocomposites présentant une microstructure en « nid d'abeille » avec plus ou moins de contact entre les disques exfoliés de laponite. Les microstructures des films ont été confirmées par des images TEM réalisées par des partenaires du projet (Figure 120). A l'inverse la voie de synthèse 2 entraîne la formation de films à structure dispersée avec des disques de laponite répartis au sein de la matrice polymère avec la présence d'agrégats.



*Figure 120 : Images TEM d'un échantillon contenant 10% de laponite par la voie de synthèse 1 (a) et contenant 5% de laponite synthétisés via la voie 2 (b) réalisées par Faucheu et al. [317] et schéma des structures des nanoparticules et des films composite en résultant pour la voie de synthèse 1 (c) et 2 (d).*

---

#### C.4.2. Conclusion

Concernant les propriétés mécaniques en volume, il a été montré que l'incorporation de charge de type argileuse renforce significativement les films en volume. L'amélioration dépend des paramètres de synthèse et de l'état de dispersion des charges à l'intérieur du film. Le contrôle de la dispersion est directement relié aux modifications chimiques effectuées ou non sur les phyllosilicates ajoutées ainsi qu'aux conditions de polymérisations.

Concernant les propriétés tribologiques, l'effet de renfort volumique est peu visible pour la voie de synthèse 1 et la mauvaise qualité des films obtenus à partir des latex de la voie de synthèse 2 ne permettent malheureusement pas de conclure sur l'influence de la microstructure malgré les nettes différences mises en évidence sur nos courbes.

## C.5. Latex nanocomposites acrylique/oxyde de cerium

---

### C.5.1. Introduction et revue bibliographique

Nous l'avons déjà évoqué plusieurs fois, les matériaux composites organiques-inorganiques ont suscité des nombreux travaux de recherche durant ces dernières années. Ces matériaux combinent les propriétés des particules inorganiques (dureté mécanique, module et stabilité thermique) aux propriétés de flexibilité et processabilité de la matrice polymère organique. Les oxydes métalliques constituent une classe importante de matériaux inorganiques de par leurs propriétés magnétiques, électroniques et optiques [323-325]. Parmi ces oxydes, les particules colloïdales d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$ , sont largement utilisées dans diverses applications en catalyse [326-329] ou en optique [330]. Les oxydes de cérium ont une grande stabilité thermique ce qui en fait un bon candidat pour les composites céramiques [331, 332] ou les revêtements [333]. La capacité des particules solides à s'adsorber fortement aux interfaces liquide-liquide a été décrite pour la première fois par Ramsden [148] et plus tard par Pickering [147] comme nous l'avons décrit dans la Partie A. Ce type d'émulsions stabilisées est utilisé dans diverses applications telles que l'alimentaire, les peintures, les cosmétiques ou la récupération de pétrole brut [149, 334]. Cette stabilité résulte de la création de couches cohésives de particules et de la formation de ponts de particules lorsque les gouttelettes sont peu recouvertes [335].

Afin d'élaborer ces particules de polymère nanocomposites, les monomères peuvent être émulsionnés en solution aqueuse et stabilisées par les nanoparticules inorganiques. Par exemple, Bon et al. [121] ont utilisé le procédé de polymérisation en émulsion pour synthétiser des particules hybrides de type polymère/argile ou polymère/silice. Armes et Schmid [336-339] ont préparé diverses hybrides colloïdaux structurés, structures en framboise « raspberry like », hybrides polymère/ $\text{SiO}_2$  cœur/écorce ou écorce/cœur par polymérisation en émulsion en présence d'un sol minéral pré-formé.

Ces mêmes auteurs ont préparé un large éventail de particules nanocomposites par copolymérisation de différents monomères vinyliques en présence d'un sol aqueux de particules de silice ultrafines [340-346]. La présence de comonomère auxiliaire 4VP (4-vinylpyridine) assure la forte interaction entre les copolymères de vinyle et la surface acide des particules de silice, résultant en une méthode de synthèse de particules stables et sans tensioactif.

Luna-Xavier et al. [347] ont synthétisé des nanocomposites poly(méthacrylate de méthyle)-silice (PMMA- $\text{SiO}_2$ ) par polymérisation en émulsion en présence d'un surfactant non ionique. Le succès de cette méthode réside dans l'adsorption électrostatique, soit de l'amorceur cationique (AIBA) soit des groupements terminaux cationiques des chaînes de polymère sur le sol de silice anionique. Chen et al. [348] ont produit des nanocomposites PMMA- $\text{SiO}_2$  structurés en framboise et des systèmes hybrides polyuréthane / silice [127, 137] en utilisant le 1-vinylimidazole comme comonomère auxiliaire. D'autres techniques peuvent être employées pour créer des nanoparticules hybrides.

Par exemple, Bourgeat-Lami et al. [349, 350] ont montré la possibilité d'encapsuler des particules de silice d'un diamètre compris entre 13 et 629 nm au sein de particules de polystyrène par polymérisation, en présence d'un stabilisant de type poly (N-vinylpyrrolidone) ou copolymère à bloc poly-(oxyde d'éthylène-co-poly-styrène) dans une solution aqueuse d'éthanol. L'encapsulation ne se produit que lorsque les particules de silice sont fonctionnalisées en surface par greffage de 3 - (triméthoxysilyl) propyl méthacrylate (MPS) avant la polymérisation. Les particules composites résultantes contiennent des quantités variables de particules de silice qui dépend de la taille initiale de sol de silice. Par la suite, des argiles (laponite) organo-modifiés ont été utilisées comme semence de polymérisation en émulsion afin de synthétiser différents colloïdes nanocomposites où les feuillets d'argile étaient répartis à la surfaces des particules [283, 284, 351]. Ces particules hybrides offrent la possibilité de former des films nanocomposites à structure ordonnée à l'échelle nanométrique. Pour des températures de dépôts supérieures à la température de transition vitreuse, les particules de polymère se déforment pour remplir tout l'espace disponible, créant ainsi une structure en nid d'abeille formée par les particules inorganiques.

L'oxyde de cérium peut être considéré comme un excellent candidat pour répondre aux besoins du domaine des revêtements qui doit utiliser des produits de haute qualité en particulier en termes d'esthétique et de durabilité. Les nanoparticules d'oxyde de cérium, correctement dispersées dans des formulations de revêtement, peuvent combiner les avantages des absorbeurs UV organiques avec celles des additifs minéraux [352].

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, il est intéressant de noter que dans le cas de particules de taille micrométrique, un taux de charge élevé (typiquement supérieur à 20% en volume) est généralement nécessaire pour apporter un renforcement. En revanche, il est possible que cela nuise à certaines propriétés importantes de la matrice polymère, comme l'apparence, la densité ou les propriétés de vieillissement. Par conséquent, on cherche de plus en plus à obtenir un composite avec des performances améliorées à faible concentration en particules renforçantes. Les nanocomposites nouvellement développés sont de bons candidats, notamment de par leur grande surface spécifique capable d'augmenter les interactions entre les nanoparticules et la matrice.

En tribologie, plusieurs facteurs ont une influence sur le comportement en frottement des polymères composites. La taille des particules, leur morphologie et la fraction sont les plus connus. Beaucoup de travaux ont été mené sur des particules de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ . Chang et al. [353, 354] ont étudié la résistance à l'usure du polyétheréthercétone (PEEK) et du polyéther-imide (PEI) renforcés par des petites fibres de carbone, des paillettes de graphite, et des particules submicroniques de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnS}$ . Les coefficients de frottement et taux d'usure des composites diminuent en présence de charges pour les deux polymères. Gebhard et al. [355] ont prouvé que le polyamide 4-6 chargé (contenant ce même type de charge micro-et nano) possède des propriétés tribologiques meilleures en termes d'usure et de frottement par rapport au polyamide 4-6 pur. Shao et al. [356] ont comparé les propriétés d'usure d'un copolymère PPESK (Poly (Ether phtalazinone Sulfone cétone)) renforcé avec des micro- ( $\approx 75 \mu\text{m}$ ) et nano- ( $\approx 40 \text{nm}$ ) particules de  $\text{TiO}_2$ . Lors du frottement d'une bille d'acier (vitesse de glissement de 0,43 m / s, charge 200 N, et durée de 1,5 h). Le coefficient de frottement diminue rapidement lorsque les nano particules de- $\text{TiO}_2$  sont ajoutés à 1% volumique. Un taux supérieur à 1% provoque cependant une augmentation du coefficient de frottement. Les auteurs ont attribué ce résultat à la qualité de dispersion de la charge. Shi et al. [357] ont étudié la résistance à l'usure en glissement de nanocomposites époxy/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les coefficients de frottement et taux d'usure de l'époxy pure sont assez élevés lors du frottement contre un disque en acier pendant 3 h à une vitesse de glissement de 0,4 m / s et une pression de 3 MPa.

Lorsque des particules nanométriques de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont incorporées, des réductions significatives d'usure et de frottement sont visibles dans des conditions identiques de test, même pour un faible taux de charge (0,27% en volume). Les caractéristiques de frottement et d'usure du PTFE chargé par des particules nanométriques de  $\text{ZnO}$  ont été étudiées par Li et al. [358]. Il a été démontré que le coefficient de frottement des nanocomposites est le même que celui du PTFE pur, même avec un fort taux de charge. Cependant le volume d'usure a été considérablement diminué. Par ailleurs Shi et al. [359] ont étudié le comportement d'usure d'époxy contenant des particules de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  se sont avérées très efficaces pour abaisser les taux de frottement et d'usure. Dans d'autres cas, il a été montré qu'avec la présence de charges de silice ou d'oxyde titane de taille micro ou nanoscopiques, la profondeur de rayure sur des composites thermoplastiques et thermodurcissables était réduite de 50% par rapport aux matrices polymères pures [360, 361]. Wang et Lim [362, 363] ont montré que la résistance à la rayure des revêtements de polymère est fortement dépendante de leur dureté (elle-même proportionnelle au taux de particules de carbure de tungstène incorporées). Wong et al. [364] ont fait des tests de rayure sur des systèmes à base de polypropylène pour prouver que l'incorporation de particules de carbonate de calcium augmente la résistance à la rayure du polymère. Dans une autre étude [365], il a été démontré que les charges de wollastonite ajoutées dans une matrice copolymère éthylène-propylène provoquent une augmentation du module élastique (de 1,1 à 2,3 GPa) et une diminution de la profondeur de rayure résiduelle (de 160 à 120  $\mu\text{m}$ ) face à la rayure. Nous l'avons vu, la présence de particules inorganiques améliore les propriétés mécaniques volumique et de ce fait la dureté d'un revêtement (pression de contact). Nous nous proposons d'étudier ce que deviennent les propriétés en friction lors d'un contact dynamique d'un frotteur hémisphérique sur des films contenant différents pourcentages d'oxyde de cérium.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, d'étudier la synthèse d'un nouveau type de nanocomposites. Nous utiliserons des particules d'oxyde de cérium comme stabilisants solides lors de la polymérisation en émulsion en absence de surfactant. Dans notre cas, des latex poly (acrylate de butyle-co-méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) ont été synthétisés avec différentes quantités d'oxyde de cérium. Dans un second temps, le comportement mécanique des couches minces ( $\approx 90 \mu\text{m}$ ) et des films épais ( $\approx 1 \text{ mm}$ ) obtenus à partir des latex nanocomposites seront étudiés. Nous examinerons la façon dont la quantité de charge influence sur les propriétés mécaniques et tribologiques.

## C.5.2. Partie expérimentale

### C.5.2.1. Préparation du sol de $\text{CeO}_2$

Des solutions stables de nanoparticules d'oxyde de cérium peuvent être obtenues avec un diamètre de 7 nm et un taux de solide de l'ordre de 20% en poids grâce à la synthèse basée sur la précipitation d'un sel de  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{NO}_3^-$ )<sub>4</sub> à pH acide. Un précipité de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{HNO}_3$ )<sub>0,5</sub> ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>4</sub> est obtenu et se redisperse spontanément dans l'eau pour produire une solution colloïdale stable, de couleur jaune, pour une gamme de pH allant de 0,5 à 2,5. Les monocristallites d'oxyde de cérium chargés positivement ont une forme ellipsoïdale, une densité de  $6,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et une surface spécifique de  $220 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Leur surface est composée de groupe hydroxyles liés à des groupes nitrates, autour de laquelle gravitent des contre-ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{H}^+$ .

### C.5.2.2. Polymérisation en émulsion de latex nanocomposite polyacrylate/CeO<sub>2</sub>

Bien que les nanoparticules présentent une composition chimique connue et que la taille des nanoparticules est compatible avec l'obtention d'un revêtement transparent, il est encore nécessaire d'atteindre un bon état de compatibilité entre ces nanoparticules d'oxyde de cérium et les particules de polymères. Les particules d'oxyde de cérium n'ont pas tendance à se localiser à la surface des gouttelettes de monomère. En prenant en compte l'affinité des particules d'oxyde de cérium avec les composants carboxyliques, l'idée est d'introduire un agent complexant hydrophile ou co-monomère dans la phase organique afin d'améliorer l'affinité avec les particules d'oxyde de cérium. L'acide méthacrylique (MA) est capable de former des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques avec les groupes hydroxyles des particules d'oxyde de cérium, qui vont avoir tendance à se situer à l'interface des gouttelettes de monomères. La complexation de nanoparticules d'oxyde de cérium par l'acide méthacrylique permet leur localisation à l'interface monomère / eau et la stabilisation de l'émulsion. La polymérisation a été effectuée dans un réacteur de 500 ml équipé d'une arrivée et une sortie d'azote, d'un condenseur et d'un agitateur mécanique. Les monomères, méthacrylate de méthyle, acrylate de butyle et acide méthacrylique ont été utilisés tel quel sans purification. L'azobis (isobutyramide di-chlorhydrate) (AIBA) a été utilisé comme amorceur de polymérisation et l'eau distillée comme milieu de polymérisation. Les monomères (20% en poids par rapport à l'eau) sont mélangés à l'eau et au sol de CeO<sub>2</sub> (0-35% en poids par rapport aux monomères) à une température de 70°C sous une agitation mécanique de 300 tr / min. La composition en monomères est de 60% d'acrylate de butyle et 40% de méthylacrylate de méthyle. L'acide méthacrylique est utilisé comme co-stabilisant. Le taux optimal a été trouvé en étudiant l'évolution de la taille des particules, une concentration en acide méthacrylique de 1,86 μmol.m<sup>-2</sup> a été trouvée pour obtenir la taille des particules minimum.

La masse d'acide acrylique est obtenu par la formule suivante :

$$m_{MA} = \frac{C_{MA} \times SA_{CeO_2} \times M_{MA} \times m_{CeO_2}}{10^6}$$

, avec  $SA_{CeO_2}$ , la surface spécifique de l'oxyde de cérium égale à 220 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>,  $M_{MA}$  la masse moléculaire d'acide méthacrylique et  $m_{CeO_2}$  la masse d'oxyde de cérium. L'initiateur est d'abord dissout dans l'eau puis mis sous atmosphère d'azote de même que le mélange dans le réacteur principal 30 min. L'amorceur est alors injecté et la polymérisation commence. La réaction a lieu à 70 ° C pendant 3 heures. Passé ce délai, des latex nanocomposites poly (acrylate de butyle-co-méthacrylate de méthyle-co- acide méthacrylique)/oxyde de cérium sont obtenus. La Figure 121 montre le principe de synthèse et le Tableau 21 présente les différentes proportions utilisées pour chaque latex.



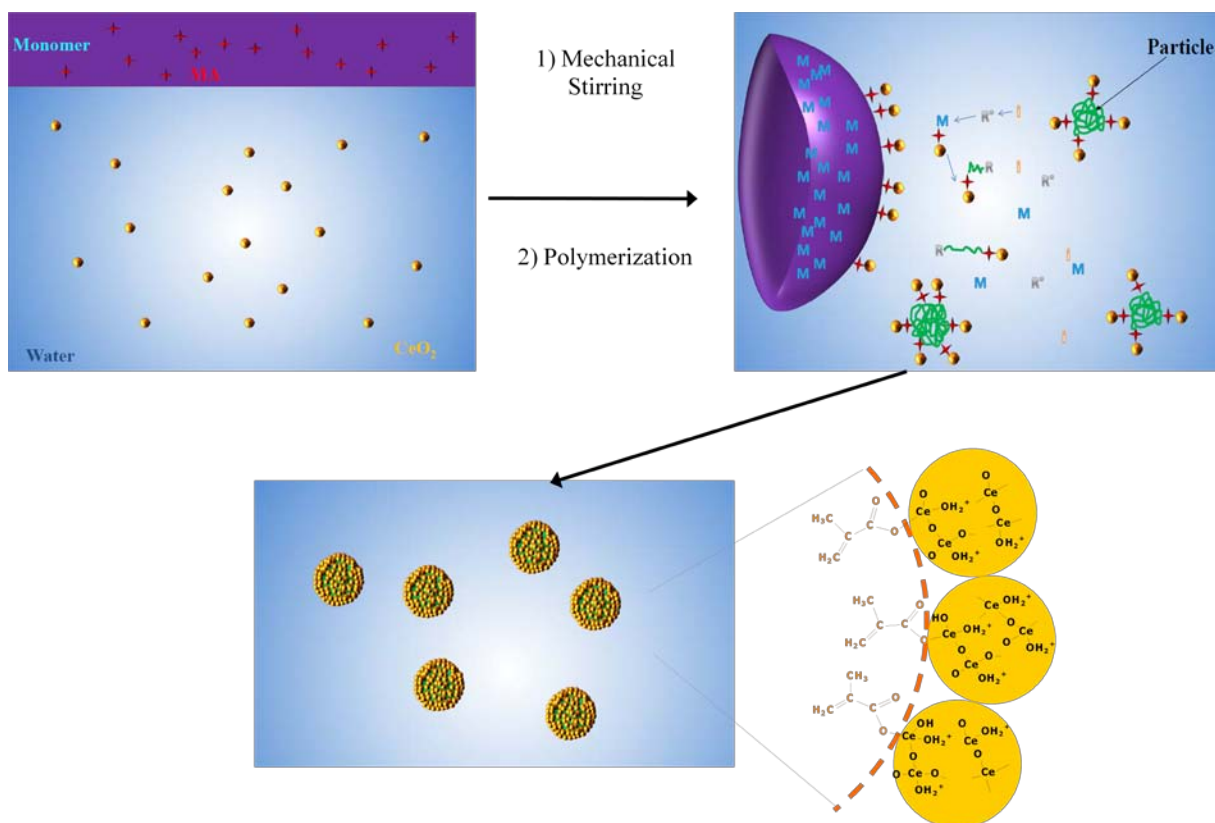


Figure 121 : Schéma de la synthèse de nanoparticules nanocomposites polymère/  $\text{CeO}_2$ .

	BuA (g)	MMA (g)	MA (g)	Eau (g)	Sol $\text{CeO}_2$ (g)	$\text{CeO}_2$ (g)	AIBA (g)	CTAB (g)	% $\text{CeO}_2$ (p.r.m.)
<b>L35</b>	11.9	7.9	0.24	100.14	34.71	7.0	0.2		34.89
<b>L25</b>	12.03	8.02	0.18	99.89	25.14	5.0	0.2		24.95
<b>L15</b>	12.01	8.02	0.11	100.11	15.09	3.0	0.2		14.99
<b>L5</b>	11.99	7.99	0.03	100.10	5.02	1.0	0.2		5.00
<b>L2.5</b>	12.0	7.99	0.02	100.04	2.51	0.5	0.2		2.50
<b>L0_CTAB</b>	11.98	8.02	0.15	100.01	0	0	0.2	0.12	/
<b>L0</b>	11.99	8.01	0.15	100.06	0	0	0.2		/

Tableau 21 : Composition des différents latex polyacrylate/ $\text{CeO}_2$ .

### C.5.2.3. Etude cinétique

Un suivi du taux de solide et la taille des particules a été mené durant la polymérisation. La conversion et le taux de solide sont déterminés par gravimétrie. La taille des particules a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière en utilisant un Zetasizer Malvern 1000HS. Le

nombre total de nanoparticules d'oxyde de cérium peut être calculé par l'expression :

$$N_{CeO_2} = \frac{6 \times m_{CeO_2}}{\pi \times \rho_{CeO_2} \times d_{CeO_2}^3}, \text{ avec } m_{CeO_2}, \text{ la masse d'oxyde de cérium (g), } \rho_{CeO_2} \text{ leur densité en}$$

(g.cm<sup>-3</sup>) et  $d_{CeO_2}$  la taille des particules de cérium (en cm). La même expression peut être utilisée pour calculer le nombre de particules nanocomposites de polymères :

$$N_{nano} = \frac{6 \times m_{nano}}{\pi \times \rho_{nano} \times D_p^3} = \frac{6 \times (m_{pol} + m_{CeO_2})}{\pi \times \rho_{nano} \times D_p^3}$$

avec  $m_{pol} = \frac{m_{monomer} \times Conversion}{100}$  en g/L (la conversion à un temps  $t$  exprimée en %) et  $D_p$  la

taille des particules au temps  $t$  (cm).

Une estimation de  $\rho_{nano}$  est faite avec les fractions volumiques  $f_{pol}$  and  $f_{CeO_2}$  par l'expression:

$$\rho_{nano} = \frac{1}{\left(\frac{f_{CeO_2}}{\rho_{CeO_2}}\right) + \left(\frac{f_{pol}}{\rho_{pol}}\right)}$$

$$\text{avec } f_{CeO_2} = \frac{m_{CeO_2}}{m_{CeO_2} + m_{monomer} + m_{pol}} \text{ et } f_{pol} = \frac{m_{pol}}{m_{CeO_2} + m_{pol}}$$

Le nombre de nanoparticules de polymère sans oxyde de cérium est exprimé par :

$$N_{pol} = \frac{6 \times m_{pol}}{\pi \times \rho_{pol} \times D_p^3}$$

Le rapport entre la quantité de particules d'oxyde de cérium et de particules de polymères est alors déduit. Une estimation de la couverture des particules de polymères par les nanoparticules d'oxyde de cérium peut être faite :

$$SC_{CeO_2} = \frac{N_{CeO_2} \times A_{CeO_2}}{N_{pol} \times A_{pol}} = \frac{N_{CeO_2} \times \pi \left(\frac{d_{CeO_2}}{2}\right)^2}{N_{pol} \times D_p^2} \text{ où } A_{CeO_2} \text{ désigne la surface couverte par une}$$

particule d'oxyde de cérium et  $A_{pol}$  est la surface spécifique d'une particule de polymère.

### C.5.3. Résultats

#### C.5.3.1. Caractérisation et cinétique

Le Tableau 22 résume les résultats de la caractérisation des échantillons. Le taux de solide est d'environ 20% pour tous les échantillons, la taille finale des particules nanocomposites varie entre 200 et 280 nm. Il est à noter que les particules sont de taille inférieure pour des taux d'oxyde de cérium élevés et que l'indice de polydispersité est bon pour tous les latex, sauf pour L0 qui correspond à un latex non stabilisé.

	Taux de solide (%)	Taille de particules (nm)	Polydispersité (%)	Conversion finale (%)	Tg (°C) (DSC)
<b>L35</b>	21.4	208.4	4.1	94.6	12.3
<b>L25</b>	22.2	214.1	2.7	100	17.0
<b>L15</b>	20.4	228	4.0	100	15.4
<b>L5</b>	18.5	278.8	4.2	100	17.6
<b>L2.5</b>	18.7	264.4	5.1	100	1.4
<b>L0_CTAB</b>	16.8	66	6	99.5	5.5
<b>L0</b>	17.9	751.5	72.4	100	3.2

*Tableau 22 : caractérisation finale des latex.*

Les latex nanocomposites déposés sur lame de verre conduisent à des films parfaitement lisses, transparents, et sans défauts majeurs après filmification. Une couleur jaune de plus en plus prononcée est observée avec l'augmentation des nanoparticules d'oxyde de cérium. Les nanoparticules ne diffusant pas la lumière, le revêtement reste transparent et garde la couleur du sol. Cette transparence est une condition importante pour l'industrie de revêtement. Le film L0\_CTAB montre une très forte hétérogénéité de surface et des zones de très faible épaisseur. Ce phénomène peut provenir de la ségrégation verticale entre les particules chargées et neutres au cours de la formation de film comme l'a montré l'équipe de Johannsmann [68, 69]. Le film L0 montre une opacité prononcée qui reflète clairement l'instabilité du latex et la polydispersité des particules. La mauvaise qualité de ces films ne nous a pas permis de les utiliser en tant que référence pour les essais de frottement. C'est pourquoi nous avons utilisé un film issu d'un latex copolymère BuA/MMA/AA en proportion (58/38/1) synthétisé par polymérisation en émulsion (SDS comme tensioactif et persulfate de potassium comme amorceur). La taille de particules est de 105 nm, le taux de solide de 20% et la température de transition vitreuse de 4,4 ° C. Plus de détails sont donnés dans la référence [244] et dans le chapitre 1. Ce latex est dialysé pour éviter toute migration de surfactant lors de la formation de film. Le pH est ajusté à 2 après la dialyse. Les latex nanocomposites ont également un pH de 2 après synthèse. Ce film sera appelé B0.

En ce qui concerne la polymérisation, il apparaît clairement qu'une augmentation du taux de CeO<sub>2</sub> réduit de façon inattendue la vitesse de polymérisation dans nos systèmes (Figure 122a). Pour la taille des particules (Figure 122b), l'augmentation de la quantité de CeO<sub>2</sub> provoque une légère diminution de la taille des particules. Ceci s'explique par l'augmentation du taux de couverture des particules de polymère par les nanoparticules d'oxyde de cérium. Si l'on compare à l'échantillon L0 pour lequel les particules sont grosses et polydisperses, la stabilité des particules nanocomposites est clairement démontrée en présence de nanoparticules CeO<sub>2</sub>. Les particules de polymères obtenues par émulsion classique avec un agent tensioactif de type CTAB ont une taille de particule de 70 nm alors que les particules de latex hybrides sont trois fois plus grandes. Cette différence est attribuée à la différence de stabilisation et à la contribution de la couronne de particules inorganiques.

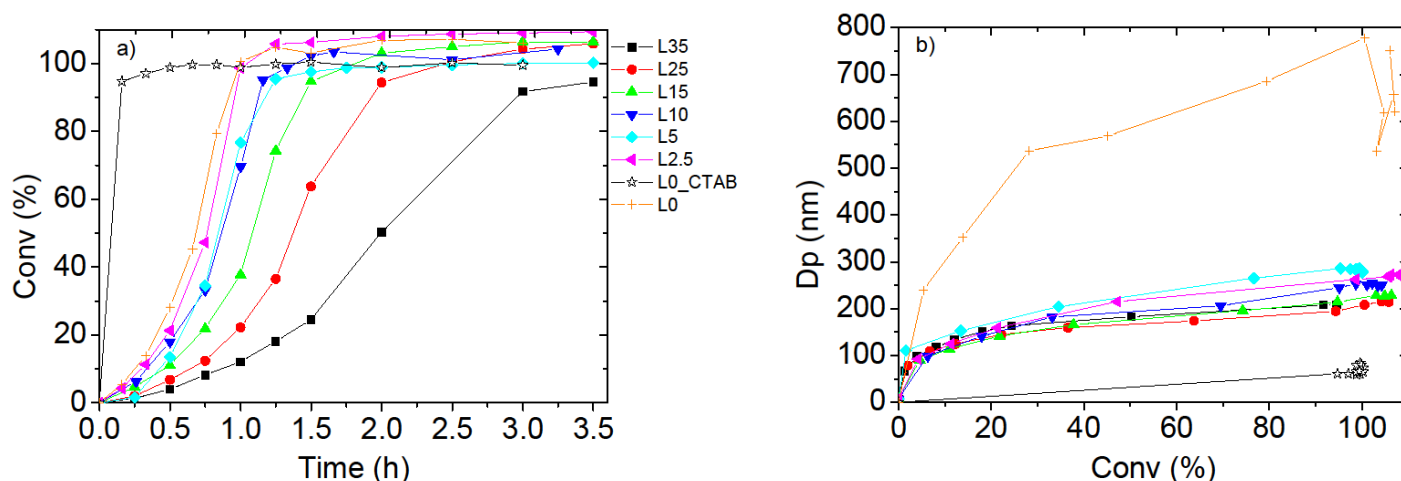


Figure 122 : Conversion en fonction du temps de réaction (a) et taille des particules en fonction de la conversion (b)

Le taux de couverture de surface des particules de polymères par les particules d'oxyde de cérium a été estimé (Figure 123). Une augmentation linéaire est observée avec le taux d'oxyde de cérium. La couverture de la surface atteint 40% pour une quantité d'oxyde de cérium de 35%. De façon surprenante, une faible couverture de surface est suffisante pour assurer la stabilité des particules de polymère. Tous les latex sont stables (pas de démixtion après plusieurs jours), sauf L0 qui montre une séparation de phase très rapide.

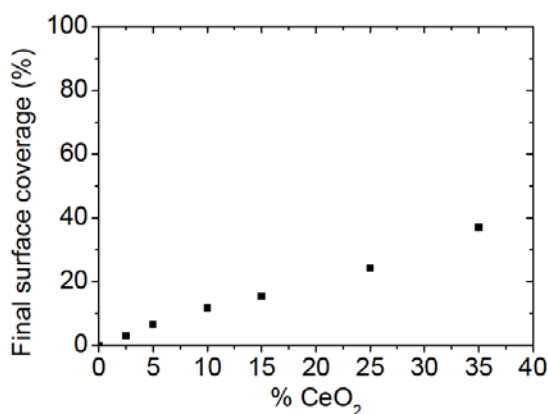
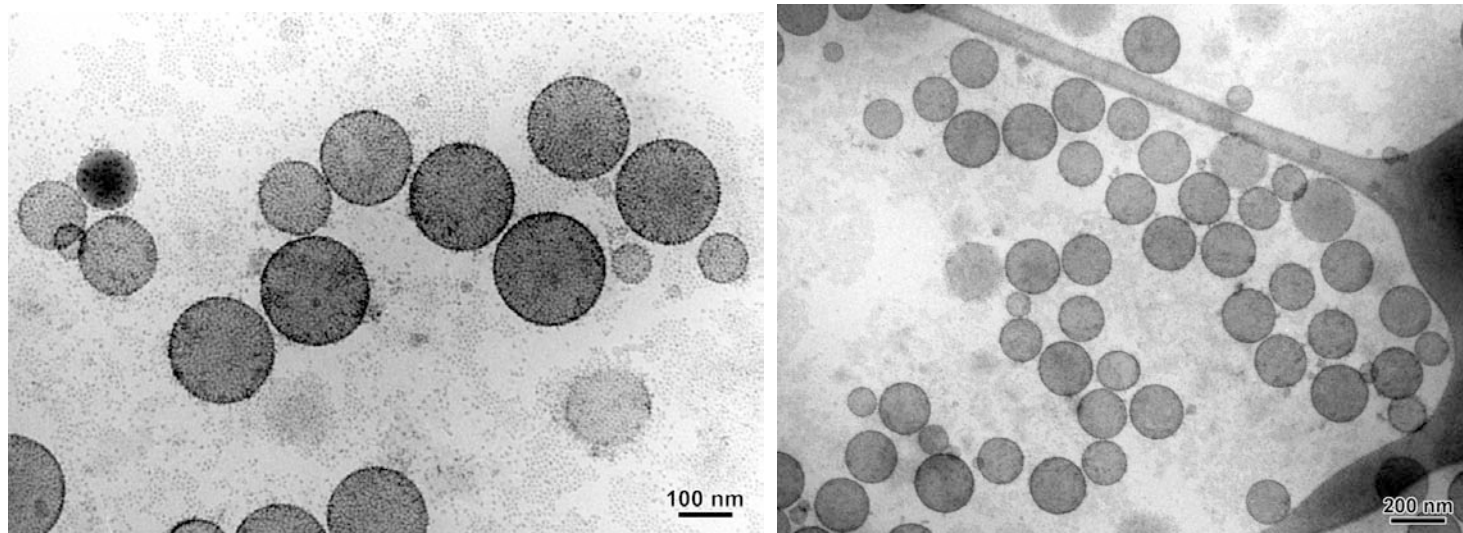


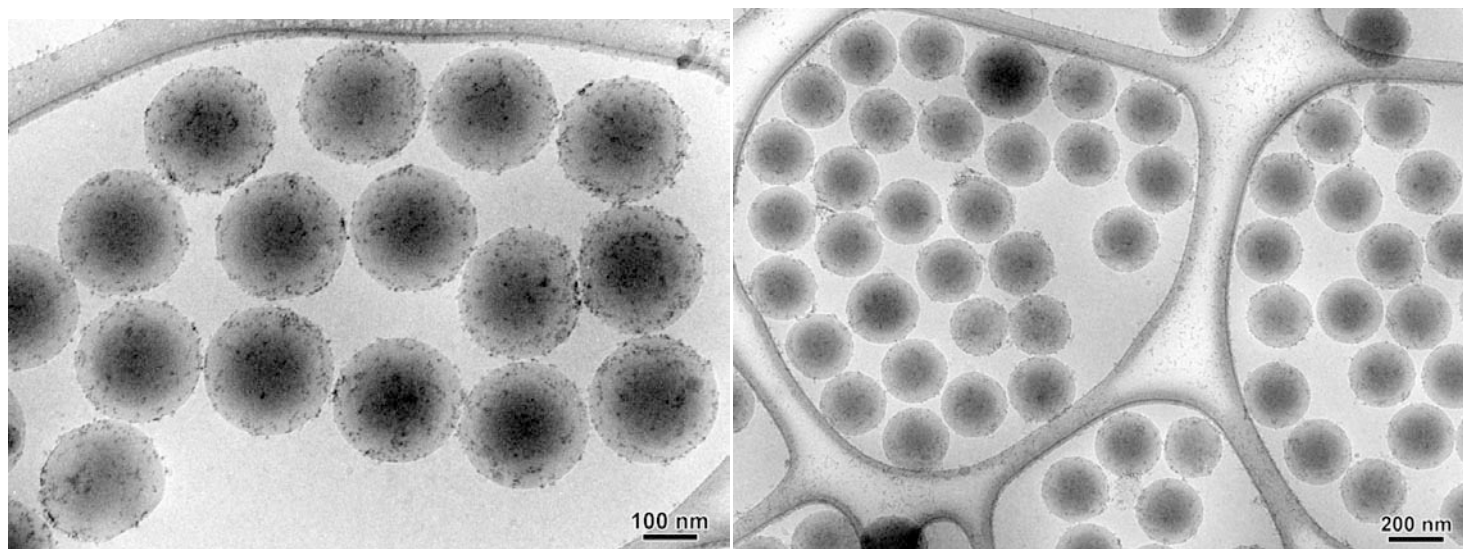
Figure 123 : Taux de couverture final en fonction du pourcentage d'oxyde de cérium.

### C.5.3.2. Cryo-TEM

La cryo-microscopie électronique à balayage (Cryo-TEM) a été utilisée pour étudier la morphologie des particules composites polymère/CeO<sub>2</sub>. La microscopie classique (TEM) n'a pu être utilisée du fait de la coalescence des particules sur la grille d'analyse TEM.



*Figure 124 : Images Cryo-TEM des particules nanocomposites synthétisées, taux d'oxyde de cérium =35%*



*Figure 125 : Images Cryo-TEM des particules nanocomposites synthétisées, taux d'oxyde de cérium =2.5%*

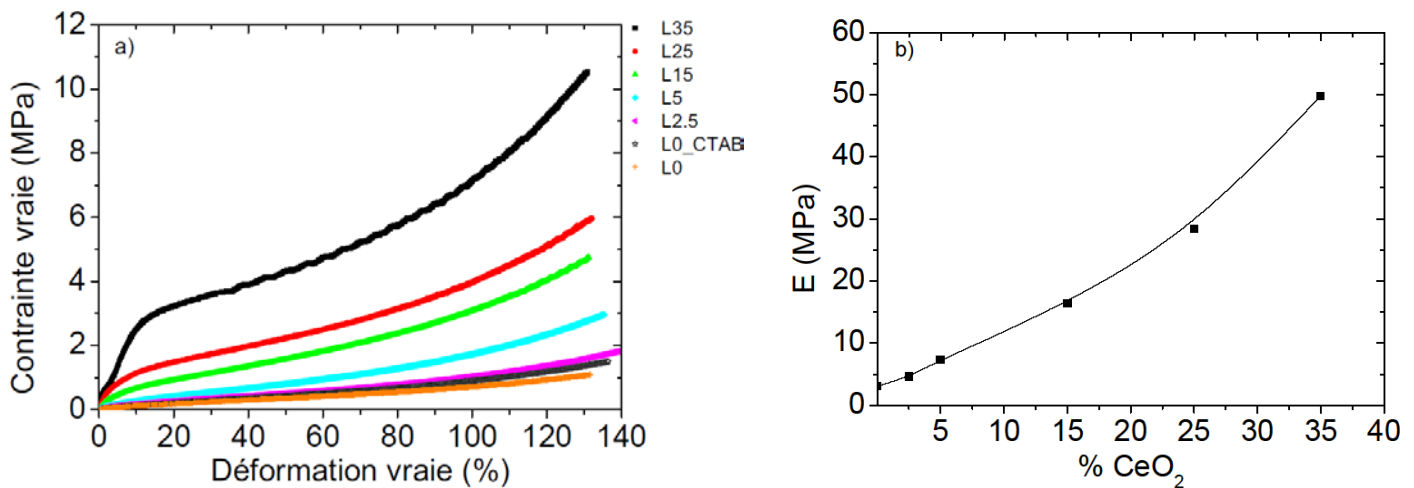
*Les Figure 124et*

Figure 125 montrent les particules de latex nanocomposite contenant 35% en poids (figure 5) et 2,5 en poids de CeO<sub>2</sub> (figure 6). Les particules riches en oxyde de cérium ont un diamètre de l'ordre de 140 à 200 nm et une majorité de particules à 200 nm. Ces caractéristiques sont

en accord avec la valeur moyenne de 208 nm mesurée par diffusion de lumière. Pour l'échantillon à 2,5% de CeO<sub>2</sub> les particules ont un diamètre de 250 nm, résultat à nouveau en accord avec la valeur moyenne de 264 nm mesurée par diffusion de lumière. Des points foncés sont observés à la surface des particules de polymère. Ils correspondent à des nanoparticules de CeO<sub>2</sub> pour lesquelles le contraste en diffraction est plus fort (densité électronique du Ce). Toutes les particules d'oxyde de cérium sont individuelles et souvent fixées aux particules de polymère. Pour le taux élevé en oxyde de cérium, on distingue cependant un nombre non négligeable de particules en suspension dans le latex. Ces images des particules de polymère montrent le parfait accord avec l'estimation du taux de couverture de surface final obtenu avec des mesures DLS (Figure 122).

### *C.5.3.3. Analyse mécanique dynamique*

La Figure 126 montre les propriétés de traction des films issus latex nanocomposite. Sur la figure 5 (a), nous observons que la contrainte vraie augmente avec la quantité de CeO<sub>2</sub> ce qui montre l'efficacité du renforcement. Aux faibles déformations, une rupture de pente apparaît aux alentours de 10% de déformation vraie. Cette rupture est d'autant plus prononcée que le taux d'oxyde de cérium augmente. Aux plus grandes déformations (environ 90%), il semble qu'un phénomène d'écrouissage se produise. Il est en corrélation avec la forte augmentation du module de Young. Cela a déjà été observé par Oberdisse [366] qui a étudié les propriétés rhéologiques des films de nanolatex renforcés à la silice au moyen d'expériences de déformation uniaxiale. Bien que la déformation à la rupture n'ait pu être testé, il semblerait que l'extensibilité du film de nanolatex pur est conservée ce qui a tendance à conduire à une amélioration de la ténacité. Une augmentation de module plus d'un ordre de grandeur est observée pour le taux le plus grand de nanoparticules dures d'oxyde de cérium (Figure 126b). Cette augmentation est attribuable à la disponibilité d'une plus grande surface interfaciale par rapport à leur homologue macro ou micro-échelle. Habituellement, la capacité des interfaces composites à transférer la déformation élastique dépend de la rigidité de l'interface et de la force d'adhésion statique des nanoparticules sur les particules de polymère. Dans notre cas, la complexation des particules d'oxyde de cérium par l'acide méthacrylique est responsable des fortes interactions entre les charges inorganiques et la matrice. Cette augmentation de force d'interaction interfaciale a été démontrée par Rong et al. qui ont étudié les propriétés mécaniques de polypropylène chargé de nano-SiO<sub>2</sub> [367] et nano-CaCO<sub>3</sub> [368]. Ils ont montré la faisabilité de la polymérisation par greffage, via un procédé d'irradiation, afin de modifier les nanoparticules dans un premier temps, puis les particules de polymère à partir des nanoparticules traitées. Une faible quantité de nanoparticules modifiées (typiquement moins de 3% en volume) peut améliorer le module, la résistance, la ténacité de la matrice polymère. Une telle amélioration des propriétés ne peut guère être observée dans les composites classiques composés de micro-renforts. Aux plus forts taux d'oxyde de cérium, le taux de couverture de surface élevée peut favoriser la formation d'une structure en réseau ordonné.



**Figure 126 : Courbes de traction (contrainte-déformation) pour des films nanocomposites (a) et module d'Young obtenus par régression linéaire aux faibles déformations (b) ( $T=30^{\circ}\text{C}$ ).**

Les modules dynamiques en cisaillement ( $G'$ ,  $G''$ ) des films nanocomposites épais (1 mm) ont été mesurés en fonction de la température (Figure 127). La réponse élastique des films est fortement influencée par la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium. L'augmentation du pourcentage en oxyde de cérium conduit à: (i) une augmentation significative du module de cisaillement dans la zone caoutchoutique, accompagnée d'une diminution de l'amplitude du pic de relaxation principale lié à la transition vitreuse  $T_g$ ; (ii) une translation du pic vers les températures plus faibles avec la présence d'oxyde de cérium. Il est à noter que dans la zone vitreuse, le module de cisaillement diminue légèrement avec le taux de nanoparticules inorganiques. Cela est principalement dû à la différence de propriétés mécaniques entre la charge et la matrice entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. L'augmentation du module peut être attribuée à l'introduction des sphères dures dans la matrice polymère. Le décalage de la relaxation  $\alpha$  vers les plus basses températures est attribué par plusieurs auteurs à une augmentation de la mobilité moléculaire du polymère au voisinage de la surface de la charge [369]. Le décalage de température de ce pic peut être également dû à un effet de couplage mécanique particulier entre les trois phases en présence, les particules d'oxyde de cérium, les chaînes de polymère liées aux particules et les chaînes de polymère non liées. Pour des faibles taux de particules minérales, la fraction volumique de la charge n'est pas suffisante pour créer des liaisons entre les nanoparticules d'oxyde. Le comportement viscoélastique reste donc inchangé. Pour les taux supérieurs à 15%, un réseau de percolation se crée grâce à la formation de cluster de nanoparticules se fixant l'une à l'autre par les liaisons hydrogènes entre les groupements méthacryliques complexants.

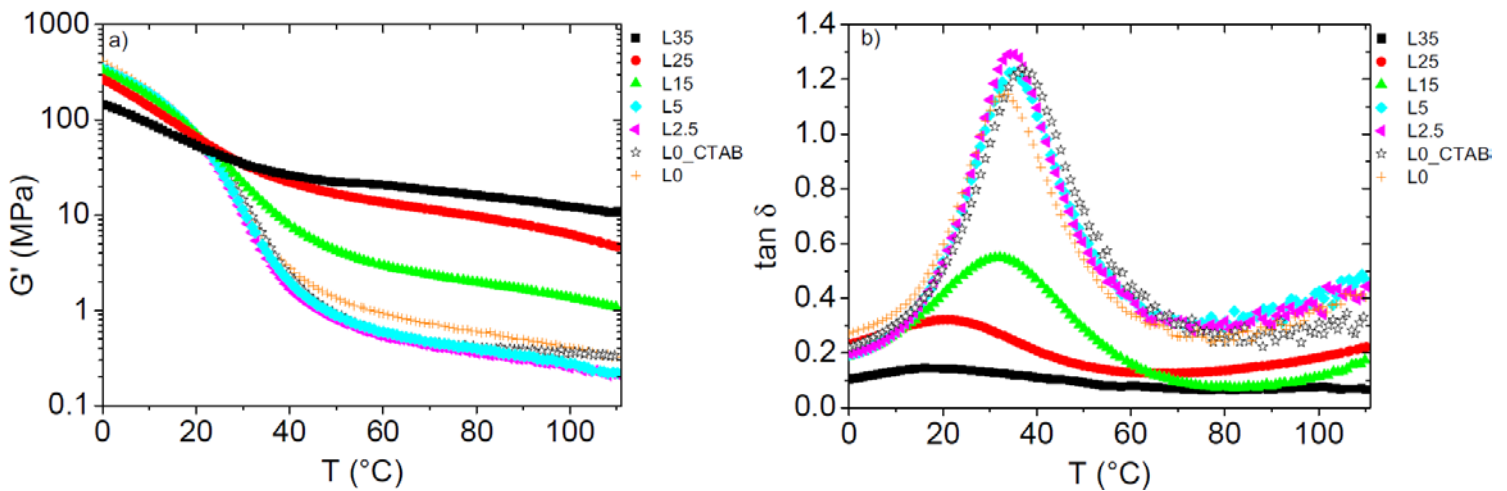
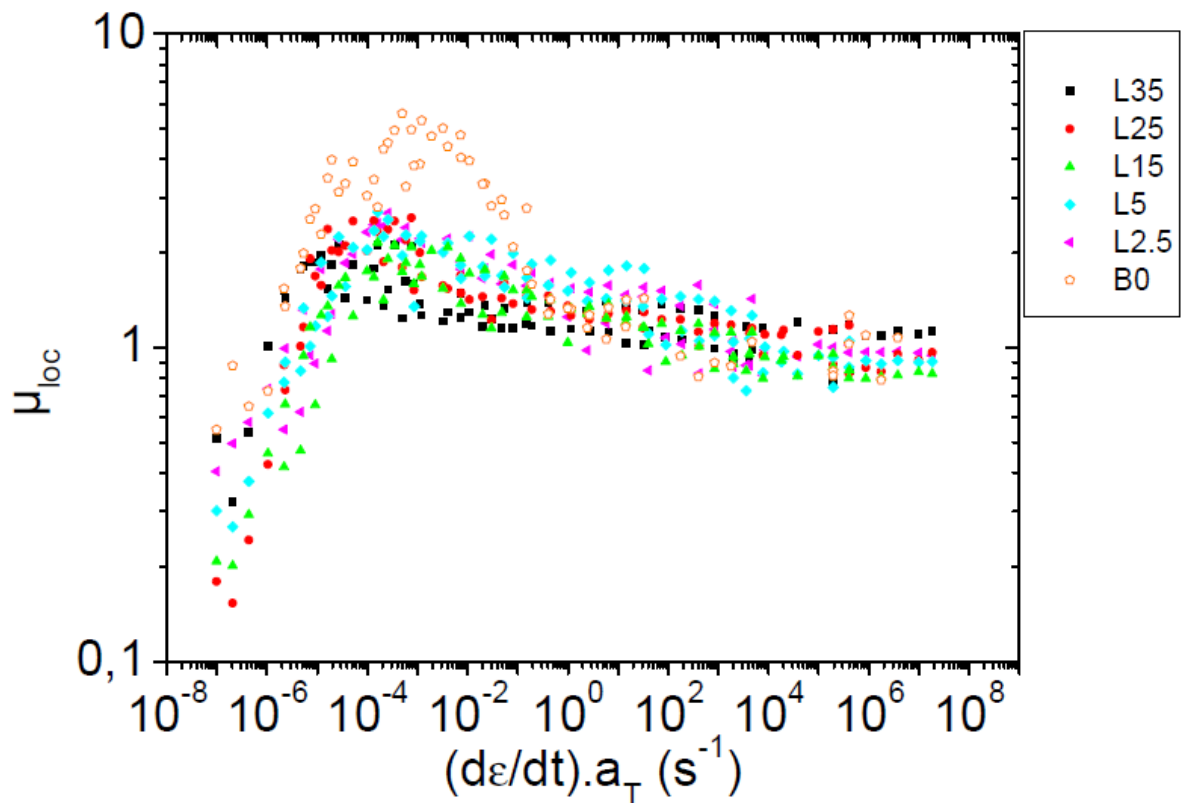


Figure 127 : Module en cisaillement  $G'$  (a) et facteur de perte (b) pour les films nanocomposites (déformation=1%).

#### C.5.3.4. Expérience en frottement

Nous avons vu que l'ajout de nanoparticules rigides d'oxyde de cérium améliore considérablement les propriétés mécaniques des films épais. Il est intéressant, à présent, d'examiner l'influence de ces nanoparticules rigides sur les propriétés de frottement. La Figure 128 montre la courbe maîtresse en frottement pour une pointe sphérique en acier glissant sur des films issus de latex contenant différents pourcentages d'oxyde de cérium (température de référence de 10 ° C, force normale égale à 0,5N). Les courbes montrent la même forme, typique du frottement sur polymère avec un pic correspondant au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Aucune différence significative concernant l'amplitude du pic de frottement n'est visible lorsque le taux d'oxyde passe de 5 à 35%, mais une importante réduction de l'amplitude est visible si l'on compare les échantillons chargés et le film de latex polyacrylique pur.

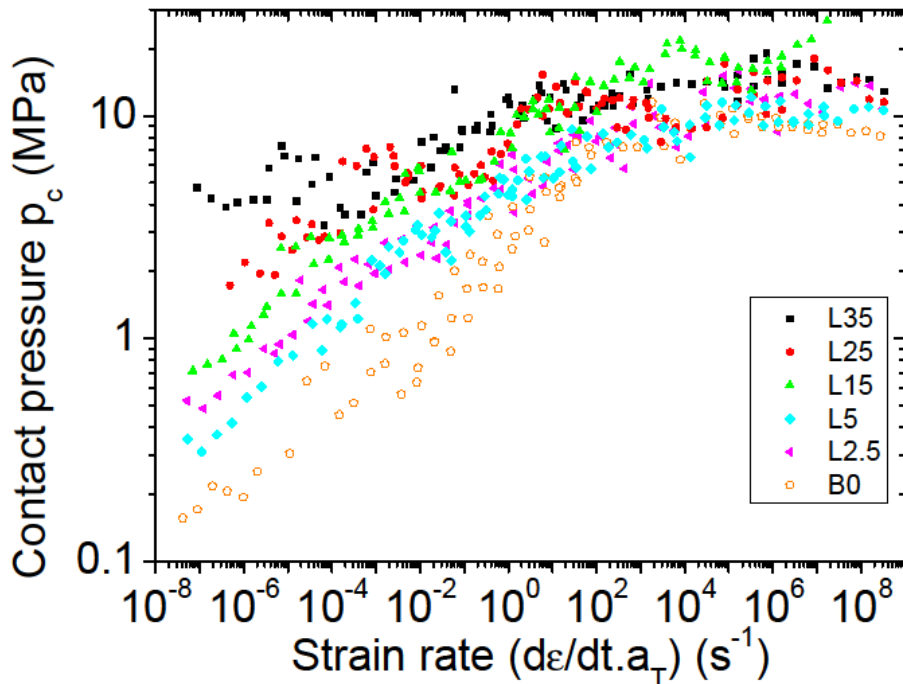




*Figure 128 : Courbe maîtresse en frottement pour les films minces issus de latex nanocomposites et pour un film issu de latex polyacrylique pur à une température de référence de 10°C.*

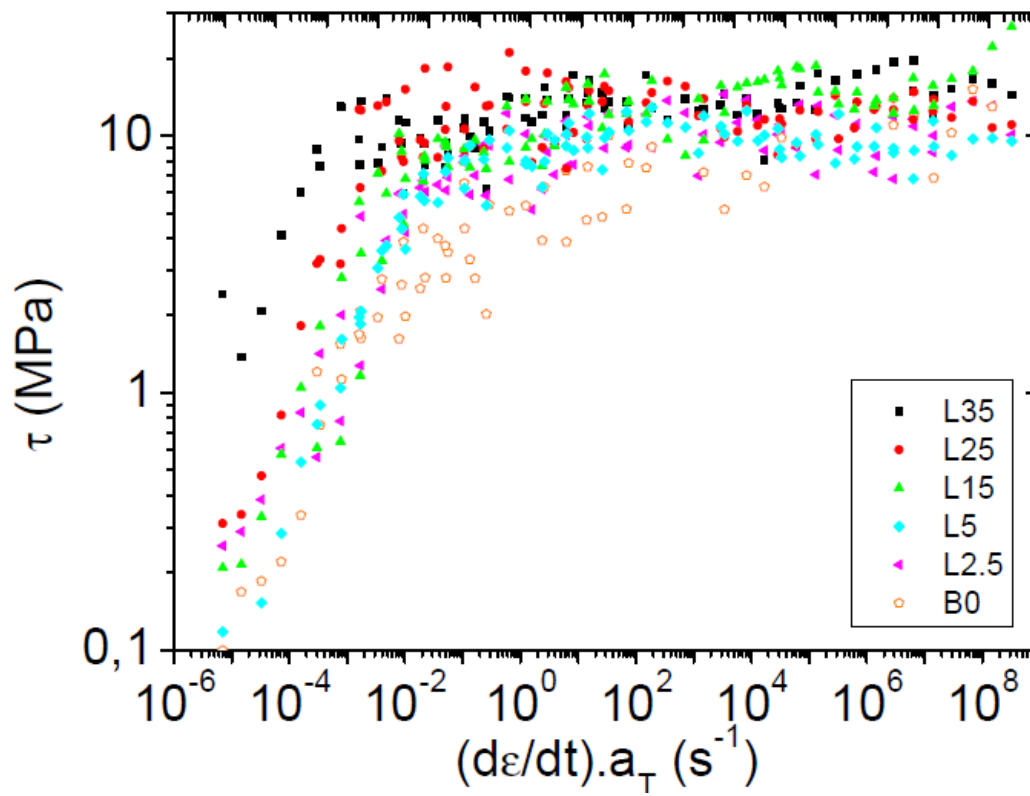
*Les courbes maîtresses en pression de contact (*

Figure 129) reflètent le même comportement que les essais en volume et sont en total accord avec les essais de traction. Elles se décomposent en deux parties, la première où le logarithme de la pression augmente linéairement avec le logarithme de la vitesse de déformation et une deuxième partie où elle se stabilise et atteint une valeur plateau. L'augmentation de pression de contact est synonyme d'une amélioration de la résistance à la rayure par un caractère renforçant amené par les nanoparticules d'oxyde de cérium. Ce renforcement est d'autant plus prononcé à l'état caoutchoutique (vitesse de déformation en dessous de  $10 \text{ s}^{-1}$ ).

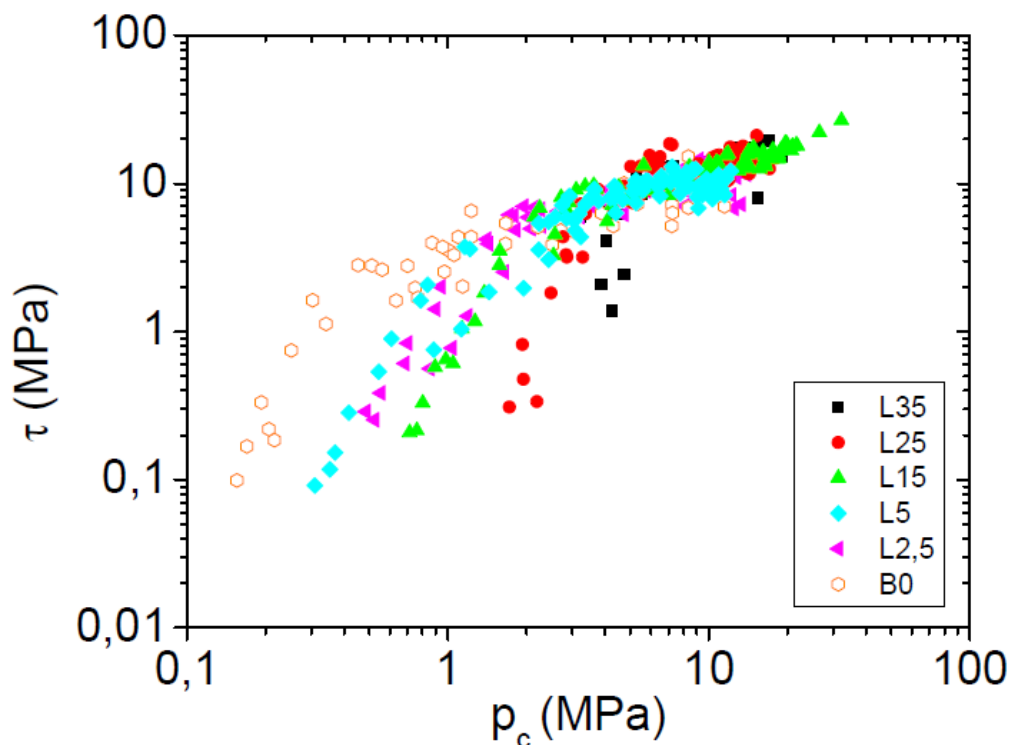


*Figure 129 : Courbes maîtresses en pression de contact pour les films minces issus de latex nanocomposites et pour un film issu de latex polyacrylique pur à une température de référence de 10°C.*

Une forme commune est observée pour les courbes maîtresses de contrainte en cisaillement Figure 130, une augmentation linéaire suivie d'un plateau. Un fort décalage est observé lorsque le taux d'oxyde de cérium augmente. L'origine du décalage horizontal est différente de celui attribué à la transition vitreuse. En effet, ces courbes reflètent plus la microstructure formée par les nanoparticules d'oxyde de cérium. Pour des forts taux en nanoparticules, le cisaillement atteint un plateau pour des vitesses de déformation beaucoup plus faibles ce qui peut prouver un glissement de la bille d'acier sur un réseau de nanoparticules solides. La force nécessaire à cisailier le film augmente avec le taux d'oxyde de cérium présent dans le film. La Figure 131 représente le cisaillement interfacial en fonction de la pression de contact. Une nette rupture de pente est visible pour tous les échantillons, il correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. L'état vitreux se distingue par le fait que l'ensemble des courbes se regroupent en un faisceau. L'augmentation de la dureté des films en fonction du taux d'oxyde de cérium est visible par la translation des courbes vers les pressions plus grandes. On constate également une augmentation du taux de cisaillement avant la rupture de pente.

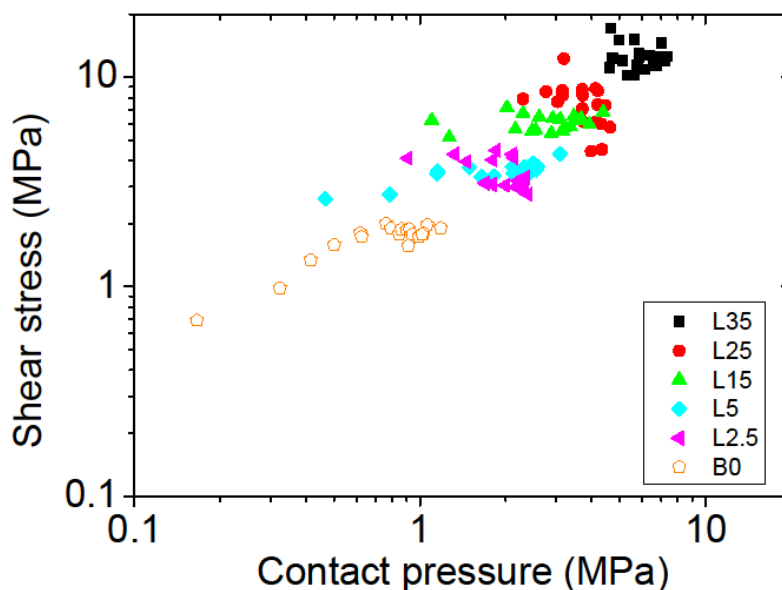


**Figure 130 :** Courbes maîtresses en cisaillement pour les films minces issus de latex nanocomposites et pour un film issu de latex polyacrylique pur à une température de référence de 10°C.



**Figure 131 : Courbes maîtresses du cisaillement en fonction de la pression de contact pour les films minces issus de latex nanocomposites et pour un film issu de latex polyacrylique pur.**

Des tests à force normale progressive de 0 à 2N ont été réalisés à une vitesse de glissement de  $0,05 \text{ mm.s}^{-1}$  et une température de  $30 \text{ ° C} \pm 1$ . La Figure 132 met l'accent sur l'évolution de la contrainte de cisaillement avec la pression de contact pour les films nanocomposites et le film issu de polyacrylate pur. On distingue de façon nette à la fois l'augmentation de la pression de contact et de la contrainte de cisaillement lorsque le taux d'oxyde de cérium augmente.



**Figure 132 : Courbe de cisaillement interfacial en fonction de la pression de contact pour des tests en augmentation progressive de charge normale pour différents taux en  $CeO_2$ .**

Selon le principe de superposition temps-température, des courbes d'Arrhenius peuvent être obtenues en traçant les facteurs de glissement (courbes de pression de contact) en fonction de  $1/T$  (K). Cela a été fait pour des températures en dessous de la température de transition vitreuse. Le Table 23 montre le résultat de ces régressions linéaires. Malgré de grandes incertitudes, l'énergie d'activation est plus élevée dans le cas de films nanocomposites.

	Activation energy (kJ/mol)	Correlation coefficient
<b>L35</b>	$175.4 \pm 11$	0.98476
<b>L25</b>	$164.5 \pm 14$	0.96961
<b>L15</b>	$156.0 \pm 21$	0.93347
<b>L5</b>	$174.6 \pm 30$	0.89111
<b>L2.5</b>	$165.8 \pm 16$	0.96139
<b>B0</b>	$150.0 \pm 15$	0.94928

**Table 23 : Energies d'activation calculées à partir des courbes en pression de contact pour les différents films.**

#### C.5.4. Conclusion

Grâce à un procédé de polymérisation en émulsion de Pickering, des particules composites CeO<sub>2</sub>/polyacrylate de taille nanométrique ont été synthétisées en utilisant l'acide méthacrylique comme co-monomère. Il a été démontré que les nanoparticules CeO<sub>2</sub> agissent comme agent tensioactif dans la polymérisation et parviennent à stabiliser efficacement les particules hybrides organiques/inorganiques même pour un taux faible en oxyde. L'influence notable sur le comportement cinétique a également été démontrée.

Par ailleurs, la complexation de l'oxyde de cérium par l'acide méthacrylique contribue à fournir des matériaux nanocomposites avec de bonnes performances mécaniques. De fortes interactions interfaciales entre les particules dures d'oxyde de cérium et la matrice polymère sont responsables de cette bonne résistance mécanique. Pour les propriétés en volume, la matrice organique est fortement modifiée par la présence de nanoparticules d'oxyde de cérium, une très forte augmentation (d'un facteur vingt) des valeurs de module de Young est observée lorsque 35% de CeO<sub>2</sub> est incorporée lors de la polymérisation. Pour les films plus minces, la résistance à la rayure est nettement améliorée par l'oxyde de cérium. La pression de contact est en accord avec le comportement sur films plus épais.

# D. Conclusion et perspectives

---

## Conclusion

---

Pour suivre les directives européennes concernant l'utilisation de solvants et la réduction d'émission de COV (Composés Organiques Volatils) dans le domaine des liants, l'alternative latex (dispersion colloïdales aqueuses de particules de polymère) est favorisée. Cependant, les propriétés de ces films restent inférieures aux films dits « solution ». Il est donc nécessaire d'améliorer la compréhension des mécanismes de séchage et les propriétés finales des films issus de latex. Notre démarche a été d'analyser le comportement tribologique lors du frottement d'une bille sur films issus de latex et de le relier aux essais classiques en volume. L'esprit de ce mémoire était donc de relater un travail à la croisée entre la mécanique et la physico-chimie.

**Concernant le comportement tribologique sur films issus de latex acryliques modèles**, les essais de frottement réalisés à plusieurs températures sur des films minces confinés ( $\approx 90 \mu\text{m}$ ) ont permis la construction de courbes maîtresses par le principe d'équivalence temps-température. Nous avons montré que le passage de la température de transition vitreuse en glissement est marqué par l'existence d'un pic qui culmine à une amplitude importante de 6. Les courbes maîtresses de frottement local et de pression de contact ont été tracées en fonction d'une longueur caractéristique égale à  $V/2a$  avec  $V$  la vitesse de glissement et  $a$  le rayon de contact. Après conversion des fréquences angulaires en vitesses de déformation, on se rend compte que les courbes maîtresses en pression de contact sont en parfaite accord avec les courbes maîtresses en module obtenues par analyse dynamique thermo-mécanique. Nous disposons donc d'un outil efficace de caractérisation rhéologique sur films minces. De la même manière, nous avons pu comparer les positions des pics des courbes maîtresses de frottement à celles des facteurs de perte en volume. Cette comparaison a permis de démontrer la concordance des phénomènes de dissipation viscoélastique dans les deux cas et a soulevé la question du choix de la longueur caractéristique. Les travaux de Solar [370] et Charrault [40] avaient émis l'hypothèse de choisir une longueur caractéristique plus représentative  $V/h$  ou  $h$  correspondrait à l'épaisseur d'une fine couche cisailée sous l'indenteur soumise à de forts taux de cisaillement. Dans notre cas il s'est avéré que le pic de  $\tan\delta$  correspond à la position du pic de frottement lorsque la vitesse de glissement est divisée par la largeur de contact.

**Concernant les propriétés physico-chimiques** des films issus de latex acryliques, différents effets ont été mis en évidence via les essais de frottement menés durant ce projet.

Sur les **systèmes modèles** P(BuA-co-MMA-co-AA) synthétisés à l'Institut Charles Sadron, il a été montré que **le taux d'acide acrylique et le pH** des latex influencent fortement les propriétés de frottement. La contribution des interactions ioniques présentes dans les latex à pH basique est plus importante que celle des liaisons hydrogènes à pH acide.

D'autre part, nous avons prouvé que **les molécules tensioactives** (SDS) agissent comme un lubrifiant et entraîne une chute importante du cisaillement interfacial. La pression de contact qu'exerce le frotteur sur les films de latex n'est, quant à elle, que très peu perturbée. La



distribution du tensioactif lors de la formation de film conduit à la migration de molécules à la surface. En revanche lorsque le taux en tensioactif présent dans le latex augmente, un effet de renforcement volumique a été observé et démontré par des essais de traction et d'analyse dynamique thermo-mécanique. Il est possible que le tensioactif s'accumule sous forme d'agrégats au sein du film. Les cristallites formées sont susceptibles de former un réseau responsable à la fois d'une augmentation du module et d'une plus grande fragilité des films.

Pour mieux comprendre l'influence du tensioactif lors des essais de frottement, une des solutions proposées a été de mettre en place l'étude **de couches modèles de molécules tensioactives déposées sur substrats solides**. Les essais en frottement sur couches nanométriques de SDS déposées sur lame de verre par spin-coating ont permis de relier l'épaisseur des couches à la baisse de cisaillement interfacial et ont montré que le revêtement d'une couche nanométrique de molécules sur une lame de verre permet de réduire d'une décade la valeur du frottement. L'effet lubrifiant semble provenir de la structure adoptée par les molécules de tensioactifs plutôt que de l'épaisseur de la couche. Pour contrecarrer l'hétérogénéité des couches de SDS, des molécules amphiphiles de type phospholipide ont été déposées via la technique de Langmuir-Blodgett afin d'obtenir des films moléculaires reconnus pour leur bonne organisation. Une baisse de frottement identique à celle observée sur les films de molécules de tensioactifs a été mise en évidence.

Sur les **systèmes nanocomposites polymère/argile**, l'incorporation de charge argileuse renforce significativement les films en volume (résultat déjà clairement démontré par les partenaires du projet NAPOLEON). Cette amélioration de propriété dépend de la voie de synthèse suivie et de l'état de dispersion des charges à l'intérieur du film. Concernant les propriétés tribologiques, l'effet de renfort volumique est peu visible pour la voie de synthèse 1 et la mauvaise qualité des films obtenus à partir des latex de la voie de synthèse 2 ne permettent malheureusement pas de conclure sur l'influence de la microstructure.

Enfin, sur les **systèmes nanocomposites polymère/CeO<sub>2</sub>**, synthétisés par polymérisation en émulsion de Pickering au Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation de Lyon, nous avons prouvé que des particules de polymères peuvent être stabilisées par des particules inorganiques sans ajout de tensioactif. Un fort renforcement volumique a été mis en évidence à la fois par les essais volumiques classiques et par les valeurs de pression de contact lors d'essais en frottement. La présence de particules d'oxyde de cérium dans les films entraîne donc une nette amélioration de résistance à la rayure.

## Perspectives

---

Les différents essais en frottement ont démontré qu'il était possible d'obtenir des courbes maîtresses sur des films polymères à caractère viscoélastique. Une **des perspectives en mécanique du contact** serait de travailler sur la question de la longueur caractéristique pour le frottement. Nous avons montré la correspondance des essais volumiques avec la longueur caractéristique  $V/2a$  alors que nos films minces sont dans une situation de confinement. Il serait utile de faire varier l'épaisseur des films jusqu'au film massif et d'observer le décalage du pic de frottement. Dans notre cas, la définition  $V/h$  entraîne un décalage des pics de plus d'une décade vers les vitesses de déformation plus grandes soit un décalage vers une température de transition vitreuse plus grande. Ce résultat est contradictoire avec les travaux de Gacoin [371]. Ces derniers montrent la possibilité de mesurer le module viscoélastique de cisaillement de la couche à partir de sollicitations cycliques de petites amplitudes. Cette méthode inclut la prise en compte du couplage mécanique entre la couche et le substrat. Une augmentation de la  $T_g$  est observée lorsque la pression de contact augmente (augmentation du confinement entre la bille et le substrat). Ceci met en évidence l'existence d'une couche cisailée ayant des propriétés mécaniques différentes de celle du polymère en volume comme l'ont également supposé les travaux de Solar [370]. En outre, la poursuite de ce sujet requière des travaux dans l'une des directions suivantes ; L'étude du frottement à des échelles de force plus faibles. Ceci pourrait être fait grâce au nanoindenteur récemment acquis par l'équipe Mécanique des Polymères de l'Institut Charles Sadron et pourrait rendre compte des phénomènes adhésifs. Des essais volumiques dynamique en compression complèteraient la gamme des résultats en donnant la position d'un nouveau pic de facteur de perte et aideraient à interpréter les résultats en frottement et à discuter de la pertinence du choix de la longueur caractéristique (vitesse de déformation). Enfin il serait pertinent d'étudier les propriétés tribologiques sur films « solution » et de les comparer à nos résultats.

Concernant **les perspectives en physico-chimique**, plusieurs questions sur le rôle des tensioactifs des films minces de polymère restent ouvertes. L'idée serait de séparer les contributions du tensioactif dans le volume et à la surface en contact direct avec le corps en mouvement afin de définir l'importance respective des processus dissipatifs spécifiques. Pour ce faire, un dépôt de monocouche bien définie de molécules sur un film de latex sec (lui-même reposant sur lame de verre) pourrait être envisagé par la technique de Langmuir-Blodgett afin d'étudier l'influence de la structure et de la quantité de tensioactifs sur la résistance au cisaillement. Une autre possibilité serait de varier la nature des tensioactifs (zwitterioniques, non-ioniques, variation de longueur de chaîne carbonée) post-ajoutés dans les latex. Enfin des études de JKR et/ou de tack pourraient quantifier la perte d'adhésion liée à la migration de tensioactif et aideraient à la compréhension des résultats en frottement. Toutes ces questions sont liées au problème général et vaste de la répartition des tensioactifs dans les films de latex, elle-même dépendante des mécanismes de séchage. Pour l'étude d'une hétérogénéité de structure type charge

## E. Annexes

---

Ces annexes détaillent la synthèse des latex standards ainsi que les résultats obtenus sur les latex nanocomposites en provenance des autres laboratoires (Ulm et San Sebastien). Il a été décidé de les faire figurer en annexe car malheureusement les résultats ne nous ont pas paru assez clairs notamment en frottement. Concernant les propriétés volumiques les essais de traction et de DMTA montrent clairement l'effet de l'ajout d'argile, résultats déjà nettement démontré par les partenaires du projet européen (thèse de J. Faucheu, V. Mellon, G. Diaconu, E. Schreiber, R. Ruggerone). Ces résultats n'ont pas pu être reliés aux résultats de frottement du fait principalement de la mauvaise aptitude à former des films homogènes et à la forte présence de tensioactifs dans les latex. La purification par dialyse provoque une déstabilisation de ces latex et n'est donc pas possible. La présence de tensioactif provoque également de forte perturbation à la surface et des valeurs de frottement et de cisaillement difficiles à interpréter. Cependant les mesures de pression de contact ont permis de confirmer les effets de charges argileuses sur les propriétés de renforcement volumiques. Une liste des abréviations principalement utilisées figure également dans cette partie.

## E.1. Annexe 1 : Mode opératoire pour la synthèse des latex standards

Les proportions en réactifs utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène BuA/MMA/AA (59.5%/39.5%/1%) de diamètre égal à 100 nm sont données dans la Figure 133. Les proportions en monomères peuvent être adaptées, selon la composition visée. Ainsi, le même mode opératoire a été suivi pour la synthèse de latex BuA/AA (99%/1%), MMA/AA (99%/1%), MMA (100%) et PS (100%).

<i>Réactifs</i>	<i>Masse (g)</i>
<b>Réacteur d'addition, préparation de la préémulsion</b>	
Eau	228,0
Dodecyl Sulfate de Sodium (SDS)	2,5
Acrylate de butyle (BuA)	71,1
Méthacrylate de méthyle (MMA)	47,1
Acide acrylique (AA)	1,2
<b>Réacteur principal</b>	
Eau	100
SDS	0,5
Persulfate d'ammonium* (via pousse seringue)	0,9
Préémulsion* (via pompe)	35
<b>Pousse seringue</b>	
Eau	50
Persulfate d'ammonium	2,3

\* Réactifs ajoutés quand la température du réacteur principal a atteint 75°C

**Figure 133 : Proportions des différents réactifs utilisés pour la synthèse de latex acryliques homogènes 100nm BuA/MMA/AA (59.5%/39.5%/1%).**

La pré-émulsion est agitée pendant au moins 30 minutes avant le début de la réaction à 400 tr/min. En cours de réaction, la vitesse d'agitation est diminuée car de la mousse se forme à la surface de la pré-émulsion. Le milieu réactionnel, dans le réacteur principal, est chauffé à 75°C sous flux d'azote et agité à une vitesse de 250 tr/min. En début de synthèse, 0.9 g de persulfate d'ammonium et 35 g de pré-émulsion prélevée dans le réacteur d'addition, sont introduits dans le réacteur principal. Un pic endothermique suivi d'un pic exothermique sont observés. Quand la température du milieu réactionnel revient à une valeur stable, la préémulsion est ajoutée à partir du réacteur d'addition grâce à une pompe à membrane. Le débit de la pompe est réglé de façon à ce que l'ajout dure pendant 3 heures ½. Simultanément la solution de persulfate d'ammonium est ajoutée à un débit de 4.3 mL/h, réglé à partir du pousse-seringue.

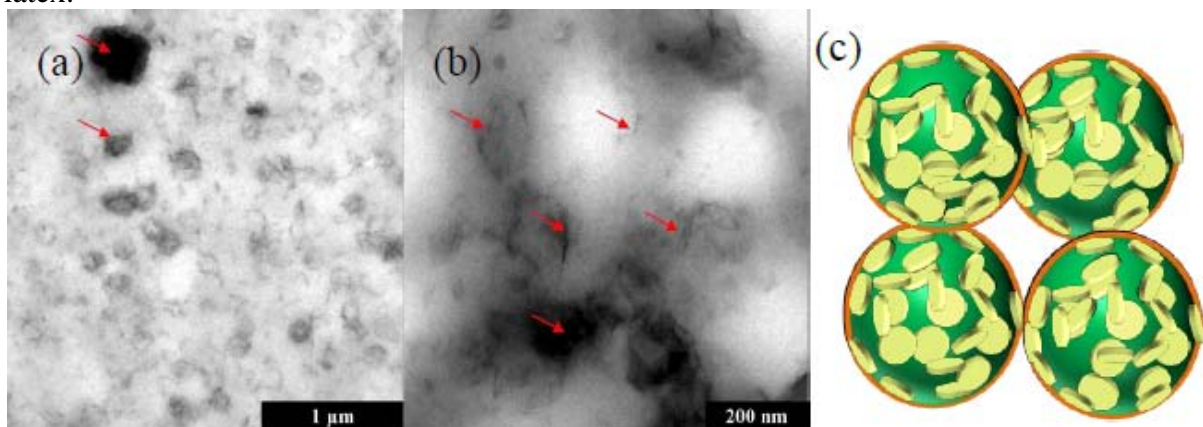
Après 3 heures d'ajouts la température est augmentée à 79°C, puis 15 minutes plus tard à 82°C. Le traitement thermique à 82°C dure au moins une heure.

## E.2. Annexe 2: Résultats sur les latex nanocomposites acryliques/argile du laboratoire d'ULM :

### E.2.1. Synthèse

Deux latex ont été synthétisés à l'Institute of Organic Chemistry III d'Ulm. Les détails de ces synthèses se trouvent dans les travaux de Schreiber et al. [372]. Le premier latex comporte 7% de laponite (Big5) et le deuxième correspond à la même matrice sans laponite (Big5\_Ref). La laponite est d'abord traitée pour la rendre hydrophobe par addition de DDAB dans l'eau puis mélangée durant 4 jours. Après filtration, la laponite est redispersée dans un mélange d'eau et d'éthanol pendant 2 jours. Après filtration et séchage, la laponite hydrophobe est obtenue. Pour la synthèse, la laponite hydrophobe est ensuite redispersée avec 10 en poids de Lutensol AT50 puis combiné à la miniémulsion de monomère (mélange monomère + eau + hydrophobe + Lutensol AT50).

La réaction de polymérisation montre grâce à un calorimètre que 100% de conversion sont atteints au bout de 4 heures. Les images de microscopie électronique à transmission (TEM) (Figure 134 (a) et (b)) montrent des agrégats et des feuilletts individuels désordonnés. La structure comporte donc des zones intercalées constituées par des agrégats et des zones exfoliées. Les disques de laponite semblent se situer à la fois autour et à l'intérieur des particules comme l'illustre la Figure 134 (c). Le tableau 6 présente les caractéristiques de ces latex.



**Figure 134 : Images TEM d'un film issu de l'échantillon Big5 (a) 1µm et (b) 200 nm. La vue globale montre de grands agrégats de disques de laponite et la vue zoomée permet de distinguer des disques individuels. (c) Représentation schématique de la morphologie des particules nanocomposites polymère/laponite synthétisées au laboratoire d'Ulm.**

Latex	Argile (%)*	Taille de particules	Taux de solide	Polydispersité
Big5_Ref	0	228	19.6	5.1
Big5	7	140	18.5	5.0

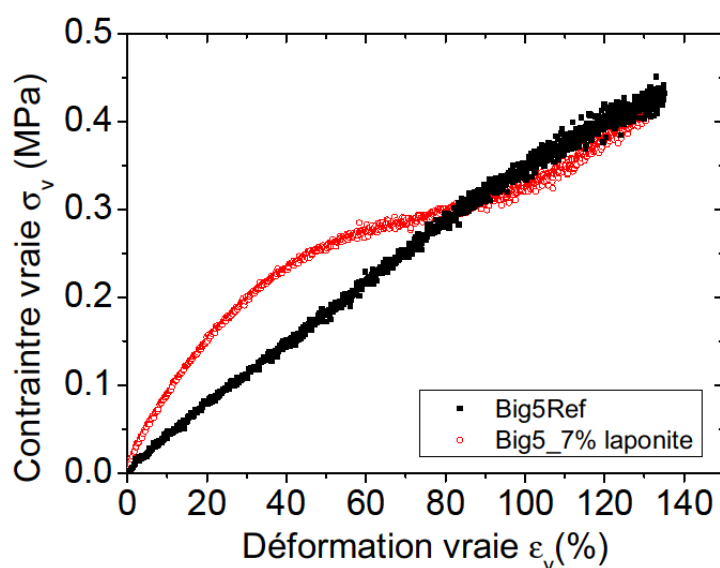
\* en pourcentage massique par rapport au monomère BuA+MMA

**Tableau 24 : Caractéristiques physico-chimiques des latex nanocomposites d'Ulm.**

Deux échantillons ont été fournis par le laboratoire « Institut de Chimie Organique III, chimie macromoléculaire et matériaux organique » de l'Université de Ulm. Un échantillon comporte 7% de laponite dans une matrice polymère BuA/MMA (50 : 50). Le deuxième échantillon correspond à l'échantillon blanc (sans laponite)

### E.2.2. Traction et DMTA

Des essais de traction et de DMTA ont été menés sur des films épais. Les essais de traction ont été réalisés à 50°C à une vitesse de traction de 0.1 mm.s<sup>-1</sup> (Figure 135). Le module d'Young du film nanocomposite (1.5±0.3 MPa) est six fois supérieur à celui du film de polymère pur (0.26±0.03MPa). Un net effet de renforcement est observé, comme attendu.



**Figure 135 : Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour les deux films Big5\_Ref (polymère pur) et Big5\_7% laponite à 50°C et modules d'Young correspondants.**

Les essais de DMTA confirment l'amélioration des propriétés mécaniques en volume. Il est à noter que l'amplitude du facteur de perte est diminuée d'un facteur 2. Un décalage d'une demi-décade vers les fréquences plus faibles est également observé. Les énergies d'activation correspondantes sont calculées, une valeur de 398 ± 14 kJ.mol<sup>-1</sup> est obtenue pour le film polymère pur et une valeur de 369 ± 15 kJ.mol<sup>-1</sup> pour le film nanocomposite.

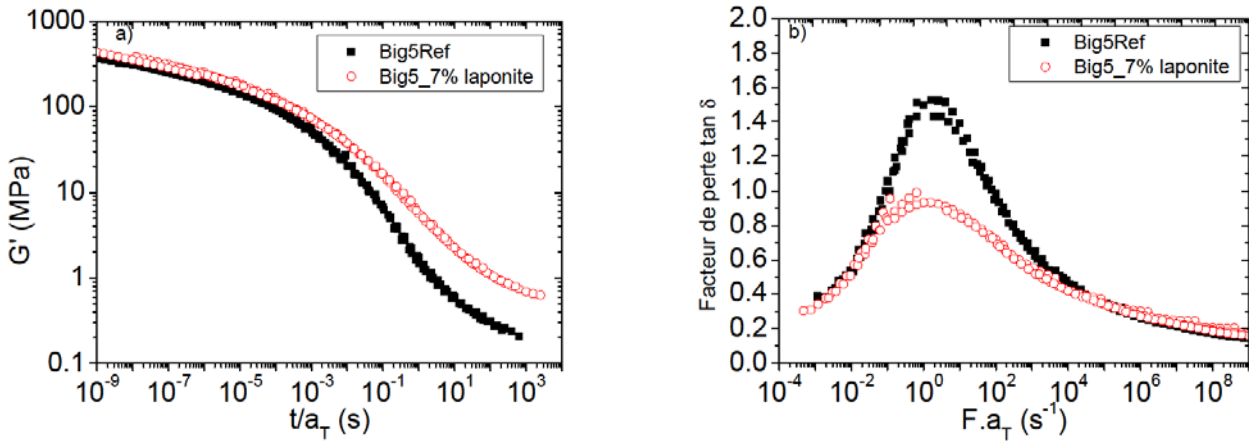
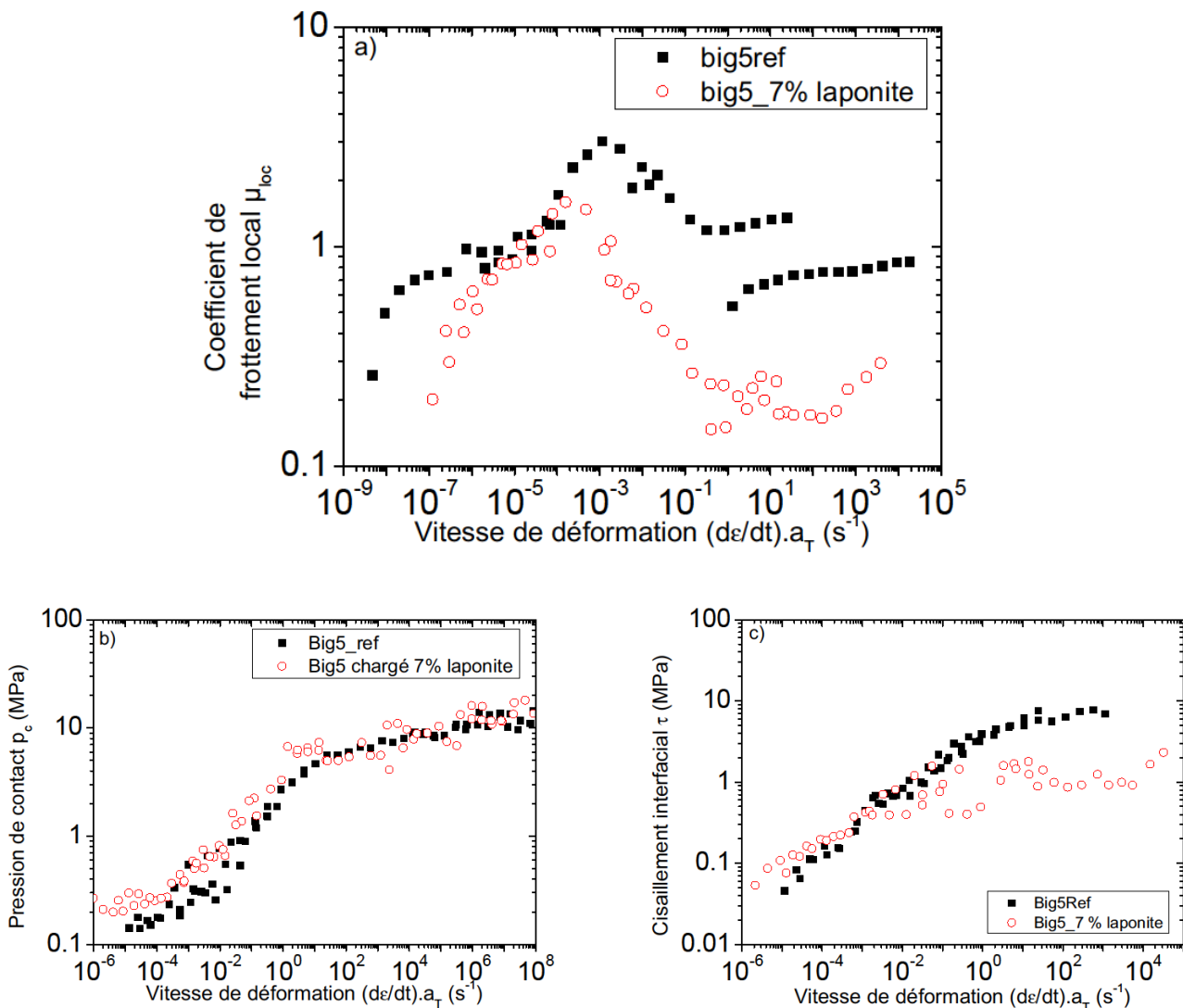


Figure 136 : Facteur de perte (a) et module de conservation en torsion (b) des films.

### E.2.3. Frottement

Des courbes maîtresses de frottement ont été construites. Les températures choisies pour réaliser ces essais permettant la construction de courbes maîtresses sont  $-30$ ,  $-10$ ,  $+10$ ,  $+30$ ,  $+50$  et  $+70^\circ\text{C}$ . La température de référence choisie est de  $+30^\circ\text{C}$ , température proche des températures de transitions vitreuses obtenues par DSC ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) des deux échantillons ( $23.9^\circ\text{C}$  pour Big5 et  $21.7^\circ\text{C}$  pour Big5\_Ref).

Afin d'obtenir de beaux films, les latex n'ont pas été dialysés. De ce fait, les essais aux faibles températures qui sont très sensibles à la migration d'espèces à la surface peuvent être perturbés par la présence de tensioactifs, monomères résiduels, ou sels d'amorceur) ayant migrés à la surface lors de la formation de film.



**Figure 137 : Courbe maîtresse de frottement (a) de pression de contact (b) et de scission (c) à une température de référence de 30°C pour le film polymère pur (Big5ref) et pour le film nanocomposite Big5\_7% laponite.**

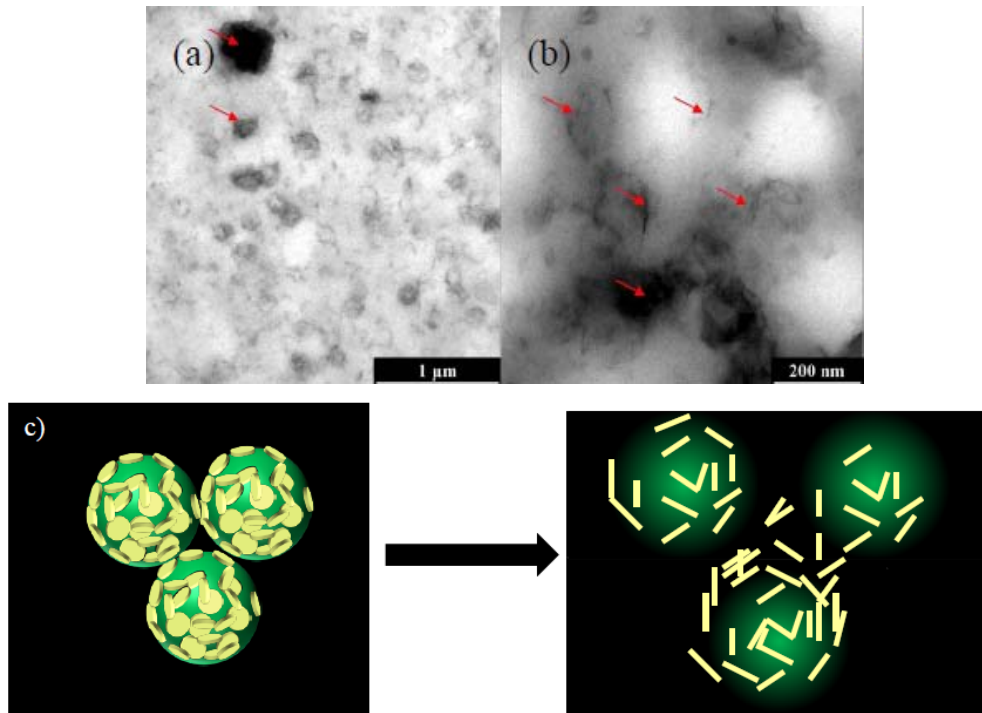
Le coefficient de frottement obtenu sur le film comportant 7% de laponite est globalement inférieur à celui obtenu sur le film polymère pur. L'amplitude du pic est réduite d'un facteur deux et un décalage d'une décade vers les plus faibles vitesses de déformation est observé pour le film composite. La forte réduction pour les vitesses de déformation plus grandes s'explique par une éventuelle migration de tensioactif à la surface des films. En effet, la quantité de tensioactif est plus importante dans le cas de la synthèse du nanocomposite que dans le cas du blanc.

Les courbes de pression de contact montrent une augmentation de la pression de contact pour le latex comprenant 7% de laponite. Cette augmentation est plus prononcée pour des faibles vitesses de déformation correspondant à l'état caoutchoutique des films. Après la rupture de pente aux alentours de  $5 s^{-1}$ , les courbes sont quasiment superposées (état vitreux). Les énergies d'activation calculées à partir des courbes de pression de contact sont de 188 kJ/mol ( $\pm 31$ ) pour le film polymère pur Big5\_ref et de 189 kJ/mol ( $\pm 14$ ) pour le film comprenant 7% de laponite.



Une légère hausse du cisaillement est observée pour les faibles vitesses de déformation sur le film nanocomposite. Pour des vitesses de déformation supérieures à  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  une baisse est observée. Cette baisse de cisaillement est attribuée soit à une migration éventuelle de tensioactif à la surface du film (en quantité plus importante lors de la synthèse) ou à la contribution des disques de laponite qui peuvent induire un effet lubrifiant en surface.

La microstructure attendue pour le film nanocomposite est représentée par la figure 11. Les images TEM ont été réalisées par E. Schreiber [372], partenaire du projet. On s'attend à une structure partiellement exfoliée qui présente des zones d'agrégats. Les disques se situant à la fois à l'intérieur et à la surface des particules de polymères, quelques contacts entre disques de laponite peuvent être créés entraînant un renfort important.



**Figure 138 : Images TEM de l'échantillon Big5 (a) 1 μm et (b) 200 nm. La vue globale montre de grands agrégats de disques de laponite et la vue zoomée permet de distinguer des disques individuels [372]. (c) Représentation schématique de la morphologie des particules nanocomposites polymère/laponite synthétisées au laboratoire d'Ulm.**

## E.3. Annexe 3 : Résultats sur les latex nanocomposites acrylique/argile du laboratoire de San Sebastian

---

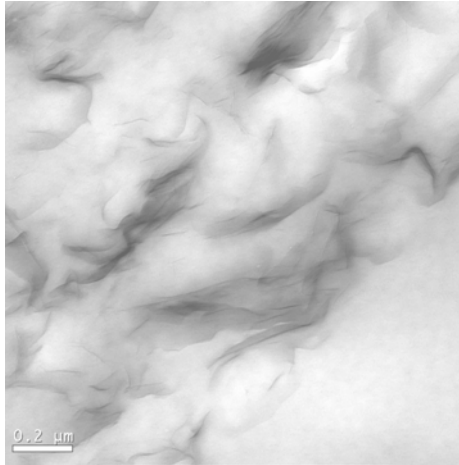
### E.3.1. Synthèse

Plusieurs latex ont été fournis par la laboratoire POLYMAT de l'Université du Pays-Basque. Deux procédés de synthèse ont été testés, l'émulsion (LNP1, AbepNa4, Abeps4) et la mini-émulsion (LNP3 et LNP 4).

Ces latex composites ont été synthétisés au laboratoire POLYMAT (Institut des Matériaux Polymères de l'Université du Pays Basque), partenaire du projet Napoleon, de plus amples détails sont trouvés dans les travaux de G. Diaconu [373]. Deux argiles différentes ont été utilisées : la montmorillonite (Southern Clay Products Inc. Texas/USA), qui est une argile naturelle et la Cloisite® 30B (Southern Clay Products Inc. Texas/USA), qui est une montmorillonite naturelle modifiée avec un ammonium quaternaire. Deux types de polymérisation ont été mis en œuvre, l'émulsion pour la Montmorillonite et la mini-émulsion pour la Cloisite.

#### E.3.1.1. Emulsion

Le latex composite contenant la montmorillonite naturelle (Na-MMT) correspond à la référence LNP2 et contient 3% d'argile par rapport à la masse de polymère. Ce latex a été synthétisé par polymérisation en émulsion classique en procédé semi-continu selon le mode opératoire suivant. Une semence de particules, constituées de BuA et de MMA dans des proportions égales, est d'abord préparée. L'argile a d'abord été modifiée par le 2-méthacryloyloxy ether hexadyl dimethyl ammonium bromide. Puis la Na-MMT est ajoutée à cette semence. Le reste de monomères ainsi que l'amorceur (KPS) sont ajoutés en continu pendant la synthèse. La stabilisation du latex est assurée par le dodecyl sulfate de sodium (SDS). En fin de réaction, un traitement thermique du latex est effectué afin d'augmenter le taux de conversion. Des analyses par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sur le latex final ont montré que l'argile se trouve préférentiellement dans la phase aqueuse. Des images TEM (*Figure 139*) ont été réalisées sur des films et montrent une structure partiellement exfoliée avec des zones localement intercalées.



**Figure 139 : Image TEM de films nanocomposites LNP2**

#### **E.3.1.2. Miniémulsion**

La référence LNP3 contient 3% de Cloisite®30B par rapport à la masse de polymère et a été synthétisée par polymérisation en miniémulsion en présence de SDS comme tensioactif et d'acrylate de stéaryle comme composé hydrophobe. Cette argile a été choisie car sa modification par un ammonium quaternaire la rend plus hydrophobe et donc plus facilement dispersable dans la phase organique. Pour cette synthèse, l'argile et le co-stabilisant ont d'abord été dispersés dans le mélange de monomères (BuA/MMA 50/50). Puis ce mélange a été introduit dans une solution aqueuse de tensioactif. Après sonification, le mélange final est introduit en pied de cuve et une solution d'amorceur (système redox : t-butyle hydroperoxyde, et acide ascorbique TBHP/AsAc= 2/1) est introduite en continu pendant la polymérisation. En fin de réaction, un traitement thermique du latex est effectué afin d'augmenter le taux de conversion. L'analyse par SAXS du latex final a mis en évidence la présence de plaques d'argile à la surface des particules de latex. De même que pour les latex synthétisés par émulsion, on retrouve une structure partiellement exfoliée avec des zones localement intercalées.



**Figure 140 : Image TEM de films nanocomposites LNP3**

La Figure 141 montre la représentation schématique de la morphologie visée pour les latex synthétisés à San Sebastian.



Figure 141 : Représentation schématique de la morphologie visée de particules nanocomposites polymère/montmorillonite ou polymère/Cloisite 30B

Latex	Argile (%)*	Taille de particules (nm)	Extrait sec (%)
LNP1	/	95	≈ 40
LNP2 (instable)	3% Na-MMT	120	≈ 40
AbepSLS4	1% Na-MMT	85	≈ 30
AbepNa4	3% Na-MMT	96	≈ 30
LNP3	3% Cloisite 30B	170	≈ 40
LNP4	/	130	≈ 40

\* en pourcentage massique par rapport au monomère BuA+MMA

Tableau 25 : Caractérisations physico-chimiques des latex nanocomposites LNP

Le Tableau 25 montre les caractéristiques des échantillons synthétisés par le laboratoire d'UPV. Le latex LNP 2 n'étant pas stable (agrégats et flocs), deux autres latex ont été synthétisés avec une quantité plus importante de tensioactif et un taux de solide plus faible, l'AbepNa4 et l'AbepSLS4.

### E.3.2. Traction et DMTA

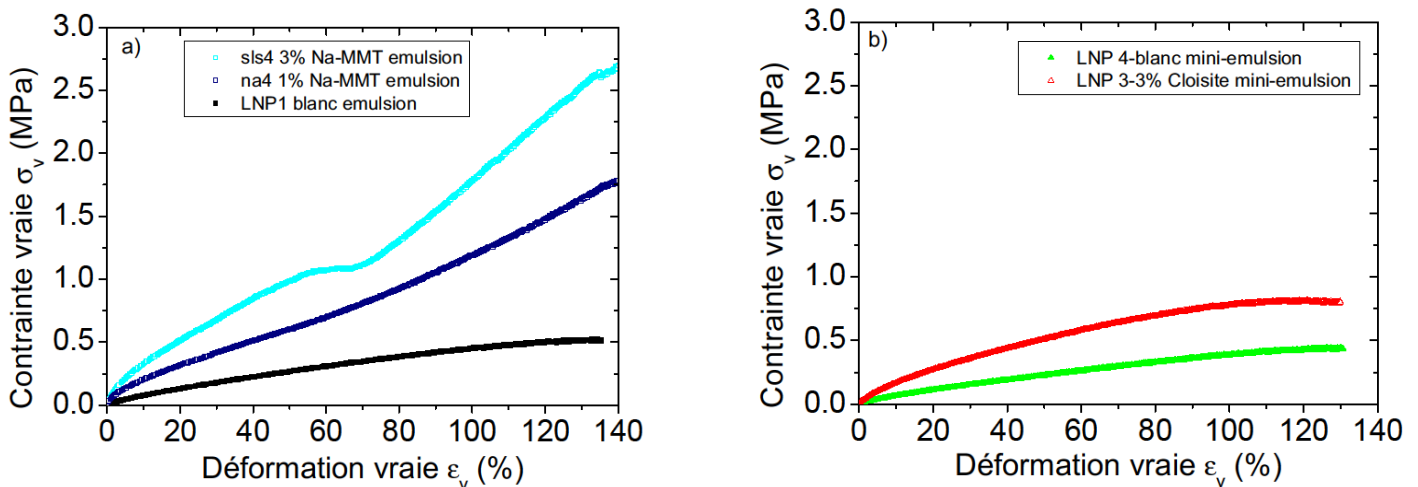


Figure 142 : Contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour les films issus des latex fournis par le laboratoire d'UPV.

	<b>E (MPa) (50°C)</b>
<b>LNP 1 (blanc)</b>	1.2±0.2
<b>Abep Na4</b>	5.2±0.8
<b>AbepSLS4</b>	7.7±0.7
<b>LNP3</b>	3.3±0.2
<b>LNP4 (blanc)</b>	1.0±0.1

Les modules obtenus sont résumés ci-dessus. Les deux procédés de synthèse des nanocomposites (polymérisation émulsion et mini-émulsion) conduisent à des films ayant un module Young supérieur au film polymère pur correspondant. Toutefois, les latex synthétisés par émulsion montrent un renforcement plus important. Ceci est confirmé par les essais de DMTA (Figure 143). Ce renforcement provenant à la fois de l'augmentation de température de transition vitreuse et de la présence de charge dans le film, il est difficile d'affirmer quel procédé de synthèse présente le meilleur résultat en terme de renforcement mécanique.

Sample	Tg(°C) (DSC)	Sample	Tg(°C) (DSC)
<b>LNP 1 (blanc)</b>	20.97	<b>LNP 4 (blanc)</b>	16.69
<b>LNP 2 (3% Na-MMT)</b>	18.71	<b>LNP 3 (3%-Cloisite)</b>	14.80
<b>AbepNa4 (1% Na-MMT)</b>	25.59		
<b>AbepSLS4 (3% Na-MMT)</b>	24.59		

Tableau 26 : Température de transition vitreuse obtenue par DSC des différents échantillons

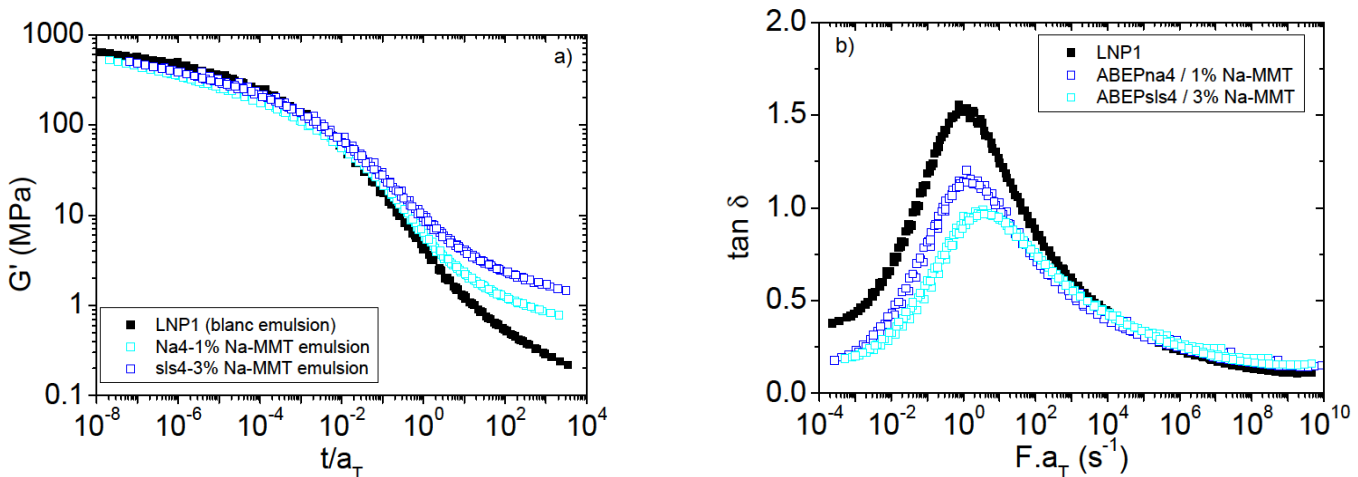
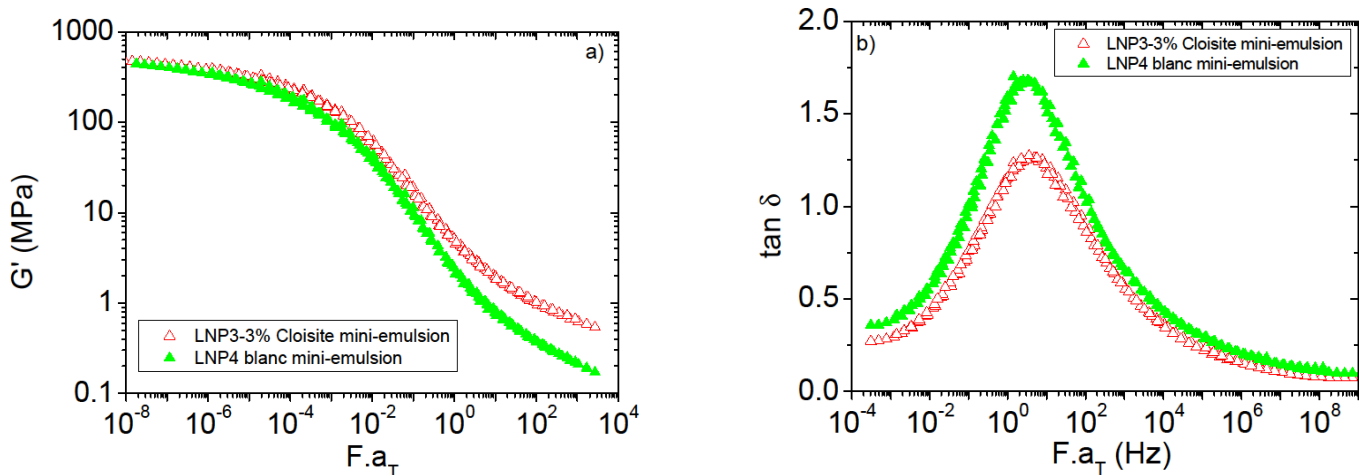


Figure 143 : Courbes maîtresses obtenues par analyse mécanique dynamique à une température de référence de 40°C pour l'échantillon LNP1 et de 50°C pour les nanocomposites.



**Figure 144 : Courbes maîtresses obtenues par analyse mécanique dynamique à une température de référence de 35°C pour les deux échantillons.**

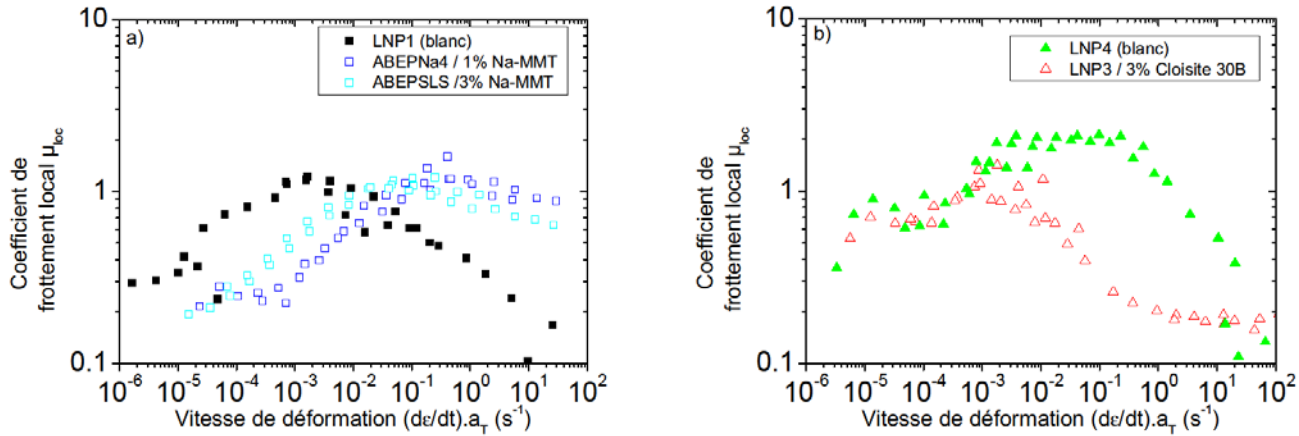
Les énergies d'activation correspondantes sont calculées. Les valeurs sont proches de 310 kJ/mol, en accord avec les systèmes produits par le laboratoire de Lyon. A taux de charge égale (3%), les latex synthétisés par émulsion montrent une baisse avec le taux de charge alors que les systèmes nanocomposites synthétisés par mini-émulsion ont une énergie d'activation supérieure au latex pur correspondant.

	<b>Ea (kJ/mol)</b>
<b>LNP1 (blanc)</b>	$321 \pm 3$
<b>AbepNa4</b>	$335 \pm 3$
<b>AbepSLS4</b>	$310 \pm 3$
<b>LNP3</b>	$323 \pm 7$
<b>LNP4 (blanc)</b>	$309 \pm 7$

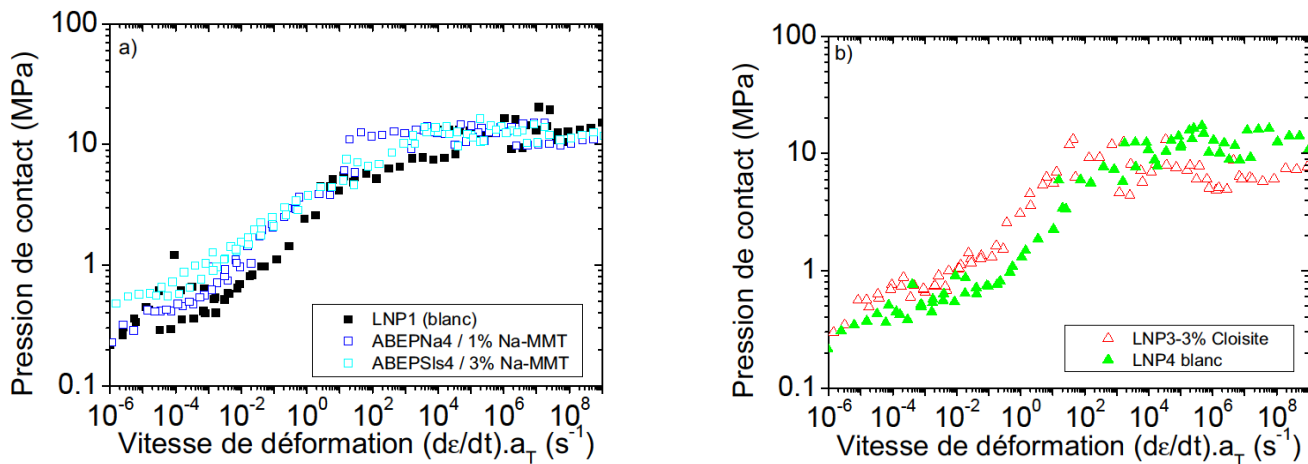
### E.3.3. Frottement

Les températures choisies pour réaliser ces essais permettant la construction de courbes maîtresses sont -30, -10, +10, +30, +50 et +70 °C.

Les courbes maîtresses en frottement ont été réalisées avec une température référence de 30°C. Sur la figure 145 (a) qui concerne les systèmes synthétisés par émulsion nous constatons clairement un décalage du pic de frottement vers les vitesses de déformations plus grandes. Une nouvelle fois, ce décalage peut s'expliquer en raison de la différence de température de transition vitreuse. Bien que décalé, le pic de frottement a une amplitude restant inchangée ( $\mu \approx 1$ ) à l'ajout de charge. Pour les films issus de latex obtenus par voie mini-émulsion, l'amplitude du pic de frottement est diminuée d'un facteur 2 et le pic de frottement est déplacé vers les plus faibles vitesses de déformation.

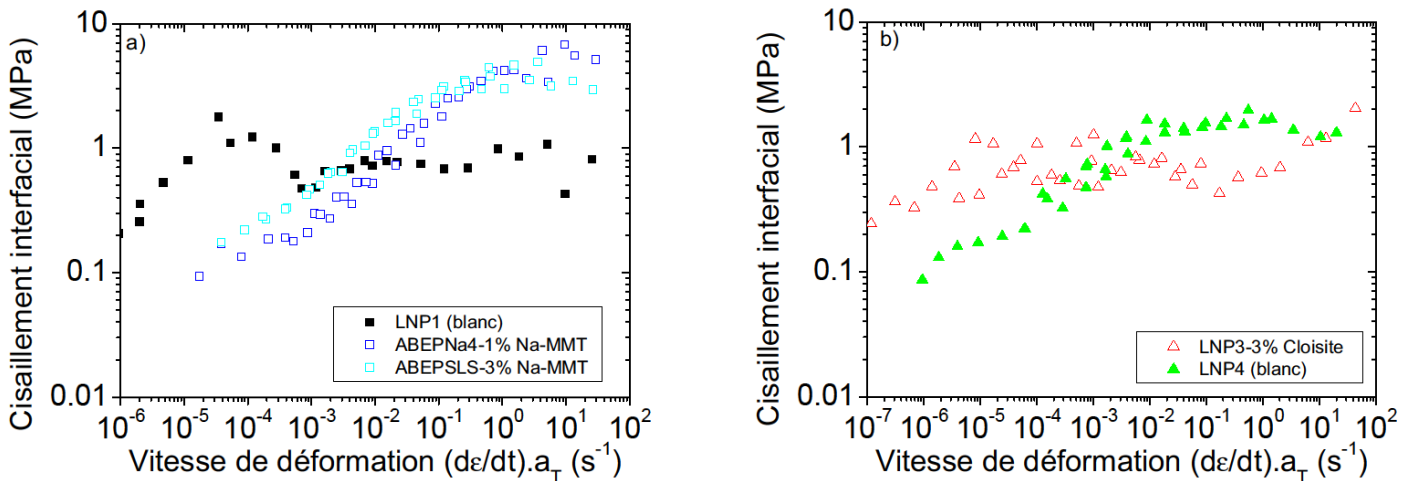


**Figure 145 : Courbes maîtresses de frottement local pour les latex synthétisés par polymérisation en émulsion (a) et en miniémulsion (b) à une température référence de 30°C.**



**Figure 146 : Courbes maîtresses de pression de contact pour les latex synthétisés par polymérisation en émulsion (a) et en miniémulsion (b) à une température référence de 30°C.**

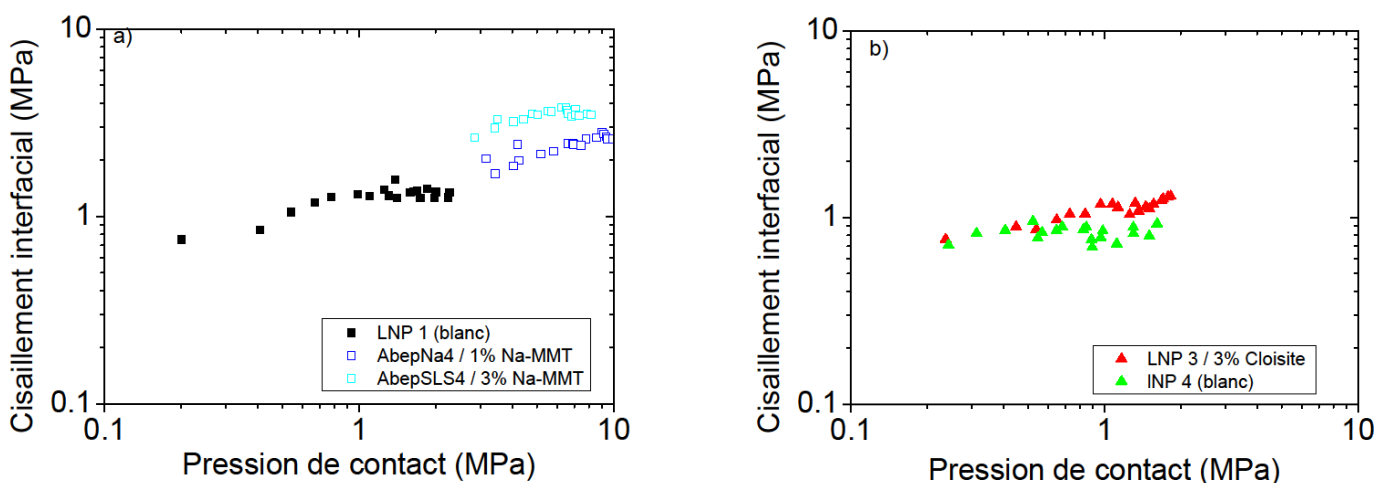
Les courbes de pression de contact montrent nettement le renforcement volumique par l'incorporation de charge inorganique. A taux de charge minérale égale (3%), les systèmes synthétisés par voie émulsion semblent présenter le renforcement le plus important. Les énergies d'activation calculées montrent une diminution d'énergie pour les systèmes comportant des charges, produits par émulsion. A l'inverse une augmentation d'énergie est observée dans le cas de la mini-émulsion. Ces résultats sont en accord avec l'évolution des valeurs trouvées sur les essais volumiques.



**Figure 147 : Courbes maîtresses de cisaillement interfacial pour les latex synthétisés par polymérisation en émulsion (a) et en miniémulsion (b) à une température référence de 30°C.**

Les données de cisaillement obtenues ne permettent pas de tirer de conclusion en termes de microstructure. En effet, des difficultés ont été rencontrées pour la construction des courbes maîtresses. En plus de cela, ces latex n'étant pas dialysés, certaines espèces de type oligomère, monomères ou tensioactifs peuvent perturber fortement ces mesures, notamment dans des températures inférieures à la  $T_g$  où les phénomènes de migration et lubrification en surface peuvent être visible. Les courbes en frottement et cisaillement interfacial sont donc limitées à une vitesse de déformation maximale égale à  $10^2 \text{ s}^{-1}$ .

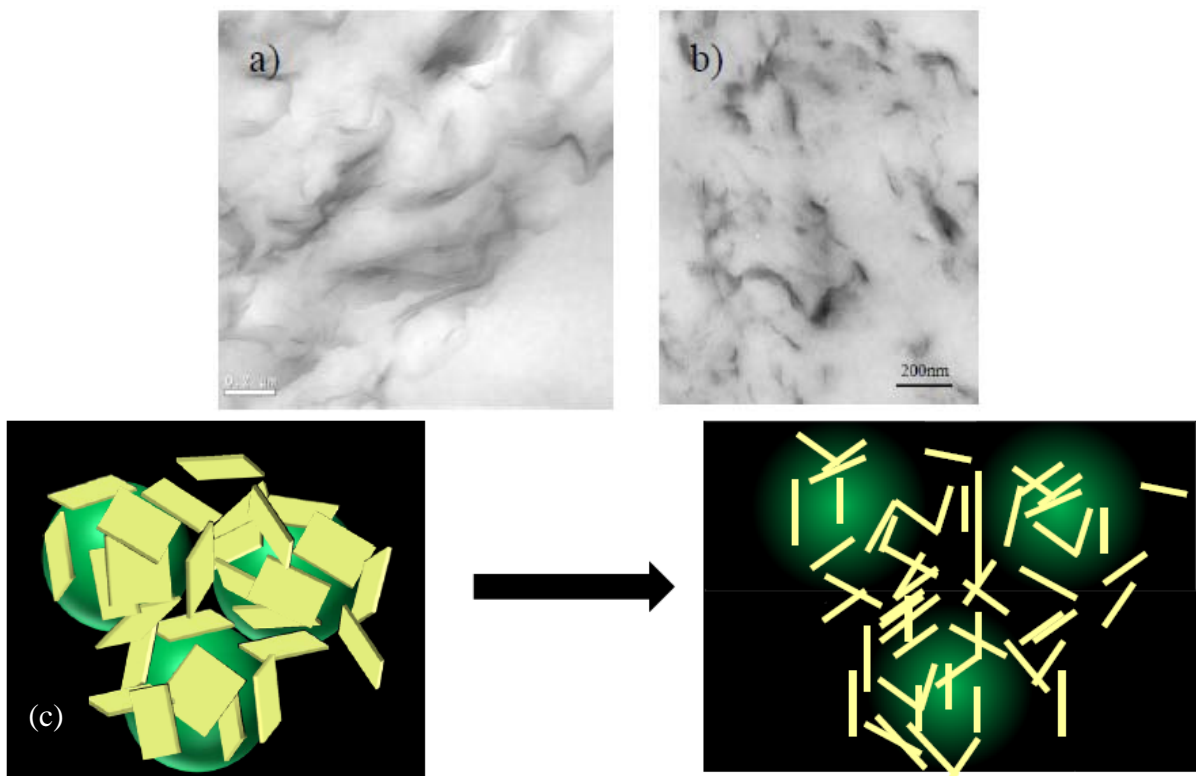
Des essais à vitesse de glissement constante et à force normale progressive ont été réalisés à 32°C. Pour les films issus de latex produits par émulsion, une nette augmentation de pression de contact est observée, ainsi qu'une augmentation de cisaillement interfacial. En ce qui concerne les systèmes obtenus par mini-émulsion, les différences entre le film polymère pur et le film nanocomposite sont moins accentuées.



**Figure 148 : Evolution du cisaillement interfacial en fonction de la pression de contact pour un essai de glissement d'une bille d'acier à température et vitesse constante, force normale progressive sur films issus de latex synthétisés par émulsion (a) et par mini-émulsion (b) avec ou sans charge argileuse.**



Les images de microscopie électronique en transmission des films ont été réalisées par les partenaires du projet [373] et montrent une structure partiellement exfoliée avec des zones localement intercalées pour les deux procédés de synthèse, émulsion (a) et mini-émulsion (b).



*Figure 149 : Image de microscopie électronique en transmission (MET) de films nanocomposites à 3% d'argile, obtenus par émulsion (a) et mini-émulsion (b), et schéma des structures des nanoparticules et des films composite en résultant (c).*

## E.4. Annexes 4 : Principales abbréviations utilisées

---

### *Physico-Chimie*

AA	Acide Acrylique
AFM	Atomic Force Microscopy
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
ACPA	Azobis cyanopentanoic acid
AIBA	2,2'-azobis (2 methylpropioamidine) hypochloride
B	Butadiène
bop	poids basé sur le poids de polymère
BuA	Butylacrylate
COV	Composés Organiques Volatils
DMTA	Dynamic Mechanical and Thermal Analysis
HR	Humidité Relative
KPS	Persulfate de Potassium
LB	Langmuir-Blodgett
MET	Microscopie électronique en transmission (TEM)
MMA	Méthacrylate de méthyle
MMT	Montmorillonite
NBR	Nitrile Butadiene Rubber
PA	Polyamide
PBuA	Polybutylacrylate
PC	Polycarbonate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEUHD	Polyéthylène Ultra Haute Densité
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PRC	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
PS	Polystyrène
PSAN	Polystryrène-acrylonitrile
PTFE	Polyéthylène Terephthalate
PVC	Polychlorure de Vinyl
S	Styrène
SFA	Surface Force Apparatus
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
TMFF	Température Minimum de Formation de Film

### *Mécanique*

$\Delta H$	Enthalpie d'activation
E <sub>a</sub>	Energie d'activation
V <sub>a</sub>	Volume d'activation
F	Force de traction
R	Rayon de bille

a	rayon de contact
S	Section éprouvette
$\sigma$	Contrainte ou contrainte vraie
$\sigma_n$	Contrainte nominale
$\varepsilon$	Déformation
$\varepsilon_n$	Déformation nominale
$l_0$	longueur initiale
H	Dureté
E	Module d'Young
$G'$	Module de cisaillement (stockage)
$G''$	Module de cisaillement (perte)
$\nu$	Coefficient de Poisson
t	Temps
T	Température
$T_r$	Température de référence
$\eta$	Viscosité
$\omega$	Fréquence angulaire ou angle de retour
$\delta$	Déphasage
$\tan \delta$	Facteur de perte
$\mu$	Coefficient de frottement
$\tau$	Contrainte de cisaillement interfacial
$p_c$	Pression de contact
$F_n$	Force normale
$F_t$	Force tangentielle
$\Delta l$	Allongement
WLF	Williams Landel Ferry
MVS	Micro-Visio-Scratch
$d\varepsilon/dt$ ou $\dot{\varepsilon}$	Vitesse de sollicitation ou vitesse de déformation

---



# Références

---

1. Daniel, J.C., Pichot, C., *Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications*. 2006: Editions Tec & Doc.
2. Harkins, W.D., *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization I*. Journal of the American Chemical Society, 1947. **69**(6): p. 1428.
3. Smith, W., V., Ewart, R. H., *Kinetics of Emulsion Polymerization*. The Journal of Chemical Physics, 1948. **16**(6): p. 592-599.
4. Fitch, R.M., Tsai, C. H., *Polymer Colloids*, 1971.
5. Hansen, F.K., Ugelstad, J., *Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1978. **16**(8): p. 1953-1979.
6. Hansen, F.K., Ugelstad, J., *Particle nucleation in emulsion polymerization. IV. Nucleation in monomer droplets*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1979. **17**(10): p. 3069-3082.
7. Hansen, F.K., Ugelstad, J., *Particle nucleation in emulsion polymerization. III. Nucleation in systems with anionic emulsifier investigated by seeded and unseeded polymerization*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1979. **17**(10): p. 3047-3067.
8. Hansen, F.K., Ugelstad, J., *Particle nucleation in emulsion polymerization. II. Nucleation in emulsifier-free systems investigated by seed polymerization*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1979. **17**(10): p. 3033-3045.
9. Feeney, P.J., Napper, D. H., Gilbert, R. G., *Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization*. Macromolecules, 1984. **17**(12): p. 2520.
10. Ugelstad, J., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets*. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1973. **11**(8): p. 503-513.
11. Charleux, B., Farcet, C., Burguiere, C., Vairon, J.-P., *Free Radical Processes in Water Dispersion: New Developments, in Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*. 2004. p. 39.
12. Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K., *Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems*. Progress in Polymer Science, 2001. **26**(10): p. 2083.
13. Asua, J.M., *Miniemulsion polymerization*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(7): p. 1283.
14. Lopez, A., Chemtob, A., Milton, J. L., Manea, M., Paulis, M., Barandiaran, M.J., Theisinger, S., Landfester, K., Hergeth, W. D., Udagama, R., McKenna, T., Simal, F., Asua, J. M., *Miniemulsification of Monomer-Resin Hybrid Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(16): p. 6289.
15. Mason, T.J., *Industrial sonochemistry: potential and practicality*. Ultrasonics, 1992. **30**(3): p. 192.
16. Ouzineb, K., Lord, C., Lesauze, N., Graillat, C., Tanguy, P. A., McKenna, T., *Homogenisation devices for the production of miniemulsions*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(9): p. 2994.

17. Farzi, G., Bourgeat-Lami, E., McKenna, T. F. L., *Miniemulsions using static mixers: A feasibility study using simple in-line static mixers*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(6): p. 3875-3881.
18. Landfester, K., *Polyreactions in Miniemulsions*. Macromolecular Rapid Communications, 2001. **22**(12): p. 896-936.
19. Distler, D., Kanig, G., *Feinstruktur von Polymeren aus wäßriger Struktur*. Colloid & Polymer Science, 1978. **256**(11): p. 1052.
20. Keddie, J.L., *Film formation of latex*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1997. **21**(3): p. 101.
21. Winnik, M.A., *Latex film formation*. Current opinion in colloid & interface science, 1997. **2**: p. 192.
22. Steward, P.A., Hearn, J., Wilkinson, M. C., *An overview of polymer latex film formation and properties*. Advances in Colloid and Interface Science, 2000. **86**(3): p. 195.
23. Keddie, J.L., and Routh, A.F., *Fundamentals of Latex film formation: Processes & properties*, ed. Springer. 2010.
24. Oudet, C., *Polymères - Structure et propriétés - Introduction*, ed. Masson. 1994, Paris.
25. Leaderman, H., *Textile materials and the time factor. I. Mechanical behavior of textile fibers and plastics*. Tex. Res., 1941. **11**: p. 171.
26. Williams, M.L., Landel, R. F., Ferry, J. D., *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 1955. **77**: p. 3701.
27. Georges, J.M., *Frottement, usure et lubrification*. 2000, Paris: CNRS Editions, Eyrolles.
28. Rabinowicz, E., *Friction and Wear of Materials*. 1995.
29. Bowden, F.P., Tabor, D., *Friction and lubrication of solids*. 1950, Oxford: Clarendon Press.
30. Bucaille, J.L., et al., *The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: Experiments and numerical modelling*. Wear, 2006. **260**(7-8): p. 803.
31. Gauthier, C., Schirrer, R., *Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(9): p. 2121.
32. Briscoe, B.J., *Friction and wear of Polymer Composites*. 1986: Elsevier Science Publisher B.V.
33. Yoshizawa, H., Chen, Y. L., Israelachvili, J., *Fundamental mechanisms of interfacial friction. I. Relation between adhesion and friction*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(16): p. 4128.
34. Bowden, F.P., Tabor, D., J. Appl. Phys., 1966. **17**: p. 1521.
35. Bureau, L., T. Baumberger, and C. Caroli, *Non-Amontons behavior of friction in single contacts*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 2006. **19**(2): p. 163.
36. Whitten, P.G., *Friction induced plastic deformation of high polymer surfaces*. 2004, University of Wollongong: Wollongong.
37. Moore, D.F., *The friction and lubrication of elastomers*, by Desmond F. Moore. International series of monographs on materials science and technology;vv. 9. 1972, Oxford, New York: Pergamon Press.
38. Bulgin, D., Hubbard, G. D., Walters, M. H. in *Fourth Rubber Technology Conference*. London.

39. Bueche, A.M., Flom, D. G., *Surface friction and dynamic mechanical properties of polymers*. Wear, 1959. **2**(3): p. 168.
40. Charrault, E., *Analyse mécanique et physico-chimique de la relation entre frottement et adhésion*. 2007, Université Louis Pasteur: Strasbourg.
41. Israelachvili, J.N., Tabor, D., Proc. R. Soc. London, A, 1972. **331**(1584): p. 19-38.
42. Carpick, R.W., Salmeron, M., *Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy*. Chemical Reviews, 1997. **97**(4): p. 1163.
43. Wang, X.P., Tsui, O. K. C., Xiao, X., *Dynamic Study of Polymer Films by Friction Force Microscopy with Continuously Varying Load*. Langmuir, 2002. **18**(18): p. 7066.
44. Basire, C., Frétiigny, C., *Experimental Study of the Friction Regimes on Viscoelastic Materials*, in *Microstructure and Microtribology of Polymer Surfaces*. 1999, American Chemical Society: Washington, DC. p. 239.
45. Briscoe, B.J., *Fundamental of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, ed. I.L. Singer, Pollok, H. M. 1992, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. p167.
46. Kragelskii, I.V., *Friction and Wear*. 1982, Elmsford: Pergamon Press.
47. Briscoe, B.J., Pelillo, E., Sinha, S. K., Evans, P. D., *Scratching maps for polymers*. Wear, 1996. **200**(1-2): p. 137.
48. Jintang, G., *Tribochemical effects in formation of polymer transfer film*. Wear, 2000. **245**(1-2): p. 100.
49. Myshkin, N.K., Kim C. K., Petrokovets M. I., *Introduction to Tribology*. 1997.
50. Schwartz, C.J., Bahadur, S., *The role of filler deformability, filler-polymer bonding, and counterface material on the tribological behavior of polyphenylene sulfide (PPS)*. Wear, 2001. **251**(1-12): p. 1532.
51. Unal, H., Sen, U., Mimaroglu, A., *Dry sliding wear characteristics of some industrial polymers against steel counterface*. Tribology International, 2004. **37**(9): p. 727.
52. Xu, Y.M., Mellor, B. G., *The effect of fillers on the wear resistance of thermoplastic polymeric coatings*. Wear, 2001. **251**(1-12): p. 1522.
53. Briscoe, B.J., *Nano-indentation of polymeric surfaces*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(19): p. 2395.
54. Le Houérou, V., Gauthier, C., Schirrer, R., *Mechanical analysis of the blistering of a thin film deposited on a glassy polymer*. Tribology International, 2010. **43**(1-2): p. 129.
55. Fenwick, D., Ihn, K. J., Motamedi, F., Wittmann, J. C., Smith, P., *Characterization of friction-deposited polytetrafluoroethylene transfer films*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(7): p. 1151.
56. Pleskachevsky, Y.M., Smurugov, V. A., *Thermal fluctuations at PTFE friction and transfer*. Wear, 1997. **209**(1-2): p. 123.
57. Damman, P., Dosière, M., Brunel, M., Wittmann, J. C., *Nucleation and oriented growth of aromatic crystals on friction- transferred poly(tetrafluoroethylene) layers*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(20): p. 4633.
58. Shooter, K.V., Tabor, D., *The Frictional Properties of Plastics*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1952. **65**(9): p. 661.
59. Rees, B.L., Research, 1957. **10**: p. 331.
60. Schallamach, A., *The Load Dependence of Rubber Friction*. Proceedings of the Physical Society. Section B, 1952. **65**(9): p. 657.
61. Shooter, K.V., and Thomas, P. H., Research, 1949. **2**: p. 533.
62. Flom, D.G., Porile, N. T., *Friction of Teflon Sliding on Teflon*. Journal of Applied Physics, 1955. **26**(9): p. 1088.
63. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with &epsi;-*

- caprolactam*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(4): p. 983-986.
64. Sinha, S.K., Briscoe, B. J., *Polymer Tribology*. 2009.
  65. Buckley, D.H., *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*. Materials Park, ed. Elsevier. 1981.
  66. Lemaître, J., *Handbook Materials Behaviors Models*. 2001: academic press.
  67. Persson, B.N.J., *Theory of rubber friction and contact mechanics*. The Journal of Chemical Physics, 2001. **115**(8): p. 3840.
  68. Schallamach, A., *Friction and abrasion of rubber*. Wear, 1958. **1**(5): p. 384.
  69. Grosch, K.A., *The Relation between the Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1963. **274**(1356): p. 21-39.
  70. Ludema, K.C., Tabor, D., *The friction and visco-elastic properties of polymeric solids*. Wear, 1966. **9**(5): p. 329.
  71. Bui, Q.V., Ponthot, J. P., *Estimation of rubber sliding friction from asperity interaction modeling*. Wear, 2002. **252**(1-2): p. 150.
  72. Blumstein, A., *Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(7): p. 2665-2672.
  73. Blumstein, A., *Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(7): p. 2653-2664.
  74. Greenland, D.J., Quirk, J. P., Theng, B. K. G., *Influence of increasing proportions of exchangeable alkylammonium ions on the swelling of calcium montmorillonite in water*. Journal of Colloid Science, 1964. **19**(9): p. 837.
  75. Greenland, D.J., *Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite*. Journal of Colloid Science, 1963. **18**(7): p. 647.
  76. Fujiwara S., S.T., *Method for manufacturing a clay/polyamide composite*. Japanese Kokai Patent Application No. 109,998, 1976.
  77. Kojima, Y.A., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. and, *Mechanical properties of Nylon 6-clay hybrid*. Journal of Materials Research, 1993: p. 1185-1189.
  78. Yano, K., Usuki, A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. **31**(10): p. 2493-2498.
  79. Alexandre, M., Dubois, P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **28**(1-2): p. 1.
  80. Alexandre, M., Dubois, P., Sun, T., Garces, J. M., Jérôme, R., *Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties*. Polymer, 2002. **43**(8): p. 2123.
  81. Gilman, J.W., *Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 31.
  82. Gilman, J.W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S. H., *Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2000. **12**(7): p. 1866.
  83. LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. Applied Clay Science, 1999. **15**(1-2): p. 11.



84. Osman, M.A., Rupp, J. E. P., Suter, U. W., *Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(5): p. 1653.
85. Osman, M.A., Rupp, J. E. P., Suter, U. W., *Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites*. Polymer, 2005. **46**(19): p. 8202.
86. Ahmadi, S.J., Huang, Y. D., Li, W., *Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(6): p. 1919.
87. Móczó, J., Pukánszky, B., *Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008. **14**(5): p. 535.
88. Sinha Ray, S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539.
89. Yeh, J.-M., Chang, K.-C., *Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008. **14**(3): p. 275.
90. Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(12): p. 1119.
91. Schmidt, D., Shah, D., Giannelis, E.P., *New advances in polymer/layered silicate nanocomposites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(3): p. 205.
92. Giannelis, E.P., *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*. Advanced Materials, 1996. **8**(1): p. 29-35.
93. Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M., Cabane, B., Lindner, P., Diat, O., *Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering*. Physical Review E, 1997. **56**(3): p. 3281.
94. Fornes, T.D., Paul, D. R., *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. **44**(17): p. 4993.
95. Lan, T., Pinnavaia, T.J., *Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(12): p. 2216.
96. Wang, Z., Pinnavaia, T. J., *Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(12): p. 3769.
97. Wang, Z., Pinnavaia, T. J., *Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(7): p. 1820.
98. Yasmin, A., Luo, J. J., Abot, J. L., Daniel, I. M., *Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(14): p. 2415.
99. Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mülhaupt, R., *Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification*. Macromolecular Materials and Engineering, 2000. **275**(1): p. 8-17.
100. Cho, Y.G., Kamal, M.R., *Estimation of stress for separation of two platelets*. Polymer Engineering and Science, 2004. **44**(6): p. 1187-1195.
101. Hwang, W.-G., Wei, K.-H., Wu, C.-M., *Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(16): p. 5729.
102. Sheng, N., Boyce, M. C., Parks, D. M., Rutledge, G. C., Abes, J. I., Cohen, R. E., *Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle*. Polymer, 2004. **45**(2): p. 487.
103. Cho, J.W., Paul, D. R., *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*. Polymer, 2001. **42**(3): p. 1083.

104. Mehrabzadeh, M., Kamal, M.R., *Polymer-Clay Nanocomposites Based on Blends of Polyamide-6 and Polyethylene*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002. **80**(6): p. 1083-1092.
105. Renner, K., Henning, S., Móczó, J., Yang, M.S., Choi, H. J., Pukánszky, B., *Micromechanical deformation processes in PA/layered silicate nanocomposites: Correlation of structure and properties*. Polymer Engineering & Science, 2007. **47**(8): p. 1235-1245.
106. Rácz, L., Pukánszky, B., Pozsgay, A., Pukánszky, Béla, *Polyamide 6/montmorillonite nano- composites: effect of interaction on structure and properties*, in *From Colloids to Nanotechnology*. 2004. p. 96.
107. Valadares, L.F., Leite, C. A. P., Galembeck, F., *Preparation of natural rubber-montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer-platelet adhesion*. Polymer, 2006. **47**(2): p. 672.
108. Braganca, F.d., Valadares, L.F., Leite, C.A.dP. Galembeck, F., *Counterion Effect on the Morphological and Mechanical Properties of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared in an Aqueous Medium*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(13): p. 3334.
109. Gloaguen, J.M., Lefebvre, J. M., *Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(13): p. 5841.
110. Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W., *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*. Composites Part B: Engineering, 2008. **39**(6): p. 933.
111. Fu, X., Qutubuddin, S., *Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene*. Polymer, 2001. **42**(2): p. 807.
112. Ranade, A., D'Souza, N. A., Gnade, B., *Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite*. Polymer, 2002. **43**(13): p. 3759.
113. Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A., *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **67**(1): p. 87-92.
114. Meneghetti, P., Qutubuddin, S., *Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites*. Thermochemica Acta, 2006. **442**(1-2): p. 74.
115. Rao, Y.Q., John, P. M., *Mechanics of Polymer-Clay Nanocomposites*. Macromolecules, 2006. **40**(2): p. 290.
116. Noh, M.W., Lee, D.C., *Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization*. Polymer Bulletin, 1999. **42**(5): p. 619.
117. Burnside, S.D., Giannelis, E. P., *Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(9): p. 1597.
118. Shelley, J.S., Mather, P. T., DeVries, K. L., *Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites*. Polymer, 2001. **42**(13): p. 5849.
119. Patel, H., Somani, R., Bajaj, H., Jasra, R., *Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment*. Bulletin of Materials Science, 2006. **29**(2): p. 133.
120. Gloaguen, J.-M., Lefebvre, J.-M., *Nanocomposite polymères/silicates en feuillets*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2007.
121. Bon, S.A.F., Chen, T., *Pickering Stabilization as a Tool in the Fabrication of Complex Nanopatterned Silica Microcapsules*. Langmuir, 2007. **23**(19): p. 9527.
122. Cauvin, S., Colver, P. J., Bon, S. A. F., *Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes*. Macromolecules, 2005. **38**(19): p. 7887.

123. Tang, J., Wang, Y., Liu, H., Xia, Y., Schneider, B., *Effect of processing on morphological structure of polyacrylonitrile matrix nano-ZnO composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(4): p. 1053-1057.
124. Zheng, Y., Zheng, Y., Ning, R., *Effects of nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the performance of nanocomposites*. Materials Letters, 2003. **57**(19): p. 2940.
125. Kueseng, K., Jacob, K. I., *Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes*. European Polymer Journal, 2006. **42**(1): p. 220.
126. Ma, D., Hugener, T.A., Siegel, R.W., Christerson, A., Mårtensson, E., Önnby, C., Schadler, L.S., *Influence of nanoparticle surface modification on the electrical behaviour of polyethylene nanocomposites*. Nanotechnology, 2005. **16**(6): p. 724.
127. Chen, Y., Zhou, S., Yang, H., Gu, G., Wu, L., *Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(5): p. 1032-1039.
128. Zhang, M., Singh, R. P., *Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Materials Letters, 2004. **58**(3-4): p. 408.
129. Yong, V., Hahn, H. T., *Processing and properties of SiC/vinyl ester nanocomposites*. Nanotechnology, 2004. **15**(9): p. 1338.
130. Lao, S., Ho, W., Ngyuen, K., Koo, J.H., et al. *Micro Structural Analysis of Nylon 11 Nanocomposites*. in SAMPE. 2005. Seattle, WA.
131. Wu, C.L., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Friedrich, K., *Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites*. Composites Science and Technology, 2002. **62**(10-11): p. 1327.
132. Zhang, Z., Yang, J.-L., Friedrich, K., *Creep resistant polymeric nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(10): p. 3481.
133. Koo, J.H., Stretz, J., Weispenning, Z., Luo, P. and Wootan, W. *Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test*. in SAMPE Symposium. 2004. Long Beach, California.
134. Koo, J.H., Pilato, L.A. and Wissler, G.E. *Polymer Nanostructured Materials for Propulsion System*. in Conference Proceedings for AIAA-2005-3606, 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 2005. Tucson, AZ.
135. Ou, Y., Yang, F., Yu, Z.-Z., *A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(5): p. 789-795.
136. Jiang, L., Lam, Y. C., Tam, K. C., Chua, T. H., Sim, G. W., Ang, L. S., *Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate*. Polymer, 2005. **46**(1): p. 243.
137. Chen, Y., Zhou, S., Yang, H., Gu, G., Wu, L., *Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **279**(2): p. 370.
138. Lopez, L.S., B.M.K. and Hahn, H.T. *The Effect of Particles Size in Alumina Nanocomposites*. in ICCM. 2003. California.
139. Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V. K., Ashfaq, A., Jeelani, S., *Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites*. Composite Structures, 2005. **67**(1): p. 115.
140. Lin, J.-C., Chang, L. C., Nien, M. H., Ho, H. L., *Mechanical behavior of various nanoparticle filled composites at low-velocity impact*. Composite Structures, 2006. **74**(1): p. 30.
141. Avalle, M., Belingardi, G., Montanini, R., *Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram*. International Journal of Impact Engineering, 2001. **25**(5): p. 455.

142. Mahfuz, H., Rangari, V. K., Islam, M.S, Jeelani, S., *Fabrication, synthesis and mechanical characterization of nanoparticles infused polyurethane foams*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(4): p. 453.
143. Uddin, M., Mahfuz, H., Saha, M., Rangari, V.K. and Jeelani, S. *Strain Rate Effects on Nanophased Polyurethane Foams*. in *International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*. 2004.
144. Mahfuz, H., Islam, M.S., Rangari, V. K., Saha, M. C., Jeelani, S., *Response of sandwich composites with nanophased cores under flexural loading*. Composites Part B: Engineering, 2004. **35**(6-8): p. 543.
145. Mahfuz, H., Thomas, T., Rangari, V. K., Jeelani, S., *On the dynamic response of sandwich composites and their core materials*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(14): p. 2465.
146. Schmitt, V., Arditty, S., Giermanska-Kahn, J., Leal-Calderon, F. *Les émulsions de Pickering*. in *Formulation cosmétique: Matières premières, concepts et procédés innovants*. 2004: Société Française de Chimie N°12.
147. Pickering, S.U., *Emulsions*. J. Chem. Soc., 1907. **91**: p. 2001-2021.
148. Ramsden, W., *The separation of solid materials on the surface of solutions and suspensions. Observations concerning surface diaphragms, foam blisters, emulsions and mechanical coagulation*. Proc Roy Soc, 1903. **72**: p. 156-164.
149. Binks, B.P., *Particles as surfactants-similarities and differences*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002. **7**(1-2): p. 21.
150. Aveyard, R., Binks, B. P., Clint, J. H., *Emulsions stabilised solely by colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **100-102**: p. 503.
151. Binks, B.P., Lumsdon, S. O., *Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size*. Langmuir, 2001. **17**(15): p. 4540.
152. He, Y., Yu, X., *Preparation of silica nanoparticle-armored polyaniline microspheres in a Pickering emulsion*. Materials Letters, 2007. **61**(10): p. 2071.
153. Arditty, S., Schmitt, V., Giermanska-Kahn, J., Leal-Calderon, F., *Materials based on solid-stabilized emulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(2): p. 659.
154. Xiao, Q., Tan, X., Ji, L., Xue, J., *Preparation and characterization of polyaniline/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites via a novel Pickering emulsion route*. Synthetic Metals, 2007. **157**(18-20): p. 784.
155. Liu, Y., Chen, X., Wang, R., Xin, J. H., *Polymer microspheres stabilized by titania nanoparticles*. Materials Letters, 2006. **60**(29-30): p. 3731.
156. He, Y., *Preparation and modification of ZnO microspheres using a Pickering emulsion as template*. Materials Letters, 2005. **59**(1): p. 114.
157. He, Y., Yu, X., Zhao, X., *Synthesis of hollow CuS nanostructured microspheres with novel surface morphologies*. Materials Letters, 2007. **61**(14-15): p. 3014.
158. He, Y., *Preparation of polyaniline microspheres with nanostructured surfaces by a solids-stabilized emulsion*. Materials Letters, 2005. **59**(17): p. 2133.
159. He, Y., *MgO nanostructured microspheres synthesized by an interfacial reaction in a solid-stabilized emulsion*. Materials Letters, 2006. **60**(29-30): p. 3511.
160. Dinsmore, A.D., Hsu, M.F., Nikolaidis, M.G., Marquez, M., Bausch, A.R., Weitz, D.A., *Colloidosomes: selectively permeable capsules composed of colloidal particles*. Science, 2002. **298**: p. 1006-1009.
161. Mellon, V., *Synthesis and characterization of waterborne polymer/laponite nanocomposite latexes through miniemulsion polymerization*. 2009, Université Claude Bernard - Lyon 1: Lyon.

162. Gauthier, C., Lafaye, S., Schirrer, R., *Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis*. Tribology International, 2001. **34**(7): p. 469.
163. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients*. Tribology International, 2005. **38**(2): p. 113.
164. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(19): p. 6441.
165. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *Analyzing friction and scratch tests without in situ observation*. Wear, 2008. **265**(5-6): p. 664.
166. McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in Polymers Solids*. 1991, New York: John Wiley & Sons.
167. Rougier, P., Barquins, M., Courtel, R., *Mechanisms of the sliding wear of rubber*. Wear, 1977. **43**(1): p. 141.
168. Barquins, M., *Adherence, friction and wear of rubber-like materials*. Wear, 1992. **158**(1-2): p. 87.
169. Barquins, M., *Friction and wear of rubber-like materials*. Wear, 1993. **160**(1): p. 1.
170. Barquins, M., Courtel, R., Maugis, D., *Friction on stretched rubber*. Wear, 1976. **38**(2): p. 385.
171. Barquins, M., Courtel, R., *Rubber friction and the rheology of viscoelastic contact*. Wear, 1975. **32**(2): p. 133.
172. Barquins, M., Maugis, D., Blouet, J., Courtel, R., *Contact area of a ball rolling on an adhesive viscoelastic material*. Wear, 1978. **51**(2): p. 375.
173. Bouissou, S., Petit, J. P., Barquins, M., *Normal load, slip rate and roughness influence on the polymethylmethacrylate dynamics of sliding 1. Stable sliding to stick-slip transition*. Wear, 1998. **214**(2): p. 156.
174. Barquins, M., *Energy dissipation in schallamach waves*. Wear, 1983. **91**(1): p. 103.
175. Barquins, M., *On a new mechanism in rubber friction*. Wear, 1984. **97**(1): p. 111.
176. Barquins, M., Courtel, R., Thirion, P., *Sur l'observation des ondes de Schallamach, et leur rôle dans le frottement du caoutchouc*. Wear, 1974. **27**(1): p. 147.
177. Bouissou, S., Petit, J. P., Barquins, M., *Normal load, slip rate and roughness influence on the PMMA dynamics of sliding 2. Characterisation of the stick-slip phenomenon*. Wear, 1998. **215**(1-2): p. 137.
178. Schallamach, A., *How does rubber slide?* Wear, 1971. **17**(4): p. 301.
179. Johnson, K.L., Kendall, K., Roberts, A. D., *Surface Energy and the Contact of Elastic Solids*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1971. **324**(1558): p. 301.
180. Hertz, H., *Über die Berührung fester elastischer Körper (Sur le contact entre corps élastiques)*. J. für reine und angewandte Mathematik, 1881. **92**: p. p. 156-171.
181. Gittus, J.H., *Dislocations in sliding interfaces: interfaceons*. Wear, 1974. **30**(3): p. 393.
182. Briggs, G.A.D., Briscoe, B. J., *The dissipation of energy in the friction of rubber*. Wear, 1975. **35**(2): p. 357.
183. Ferry, J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. 1980, New York: John Wiley & Sons.
184. Hashim, A.A., *Polymer Thin Films*. intechweb.org. 2010: In-Tech.
185. Mikan, J., *Is the Coatings Industry Heading Towards Increased Chemical Regulation in the Wake of the EU's REACH Regulation?* J. Coat. Technol., 2009. **6**: p. 26-29.
186. Guigner, D., Fischer, C., Holl, Y., *Film Formation from Concentrated Reactive Silicone Emulsions. 2. Surfactant Distribution*. Langmuir, 2001. **17**(21): p. 6419.
187. Vischers, M., Laven, J., German, A.L., *Current understanding of the deformation of latex particles during film formation*. Prog. Org. Coat., 1997. **30**: p. 39-49.

188. Gauer, C., Wu, H., Morbidelli, M., *Effect of Surface Properties of Elastomer Colloids on Their Coalescence and Aggregation Kinetics*. Langmuir, 2009. **25**: p. 12073-83.
189. Eliseeva, V.I., *Morphology and phase structure of latex particles. Their influence on the properties of latices and films*. Prog. Org. Coat., 1985. **13**: p. 195-221.
190. Devon, M.J., Gardon, J.L., Roberts, G., Rudin, A., *Effects of Core-Shell Latex Morphology on Film Forming Behavior*. J. Appl. Polym. Sci., 1990. **39**: p. 2119-28.
191. Sundberg, D.C., Durant, Y.G., *Latex particle morphology, fundamental aspects: A review*. Polym. React. Eng., 2003. **11**: p. 379-432.
192. Charmot, D., D'Allest, J.F., Dobler, F., *Carboxylated styrene-butyl acrylate and styrene-butadiene emulsion copolymers. Modelling the distribution of the acid monomer between serum, particle surface and the particle core*. Polymer, 1996. **37**: p. 5237-45.
193. Chevalier, Y., Pichot, C., Graillat, C., Joanicot, M., Wong, K., Maquet, J., Lindner, P., Cabane, B., *Film Formation with Latex Particles*. Colloid Polym. Sci., 1992. **270**: p. 806-22.
194. Hearn, J., Roulstone, B.J., Wilkinson, M.C., *Transport through polymer latex films in relation to morphology*. J. Oil Colour Chemists' Association, 1990. **73**(11): p. 467-70.
195. Richard, J., Mignaud, C., Wong, K., *Water vapour permeability, diffusion, and solubility in latex films*. Polym. Int., 1993. **30**: p. 431-39.
196. Richard, J., *Structure-property relationships in latex films: a special emphasis on viscoelastic behavior and water vapor permeability*. J. Polym. Adv. Technol., 1995. **6**: p. 270.
197. Joanicot, M., Wong, K., Richard, J., Maquet, J., Cabane, B., *Ripening of Cellular Latex Films*. Macromolecules, 1993. **26**: p. 3168-75.
198. Bourgeat-Lami, E., *Organic-inorganic nanostructured colloids*. J. Nanosci. Nanotechnol., 2002. **2**: p. 1-24.
199. Ray, S.S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Prog. Polym. Sci., 2003. **28**: p. 1539-1641.
200. Herk, A.M., Landfester, K., *Hybrid Latex Particles*. Advances in Polymer Science, 2010. **233**.
201. Grunlan, J.C., Gerberich, W.W., Francis, L.F., *Electrical and mechanical behavior of carbon black-filled poly(vinyl acetate) latex-based composites*. Polym. Eng. Sci., 2001. **41**: p. 1947-62.
202. Faucheu, J., Gauthier, C., Chazeau, L., Cavaillé, J.-Y., Mellon, V., Pardal, F., Bourgeat-Lami, E., *Properties of polymer/clay interphase in nanoparticles synthesized through in-situ polymerization processes*. Polymer, 2010. **In Press, Corrected Proof**.
203. Lovell, P.A., El-Aasser, M.S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, ed. Chichester. 1997, New York: Weinheim: Wiley.
204. Hellgren, A.-C., Weissenborn, P., Holmberg, K., *Surfactants in water-borne paints*. Progress in Organic Coatings, 1999. **35**(1-4): p. 79.
205. Klein, G., Gauthier, C., Holl, Y., *Mechanical and friction viscoelastic properties of acrylic-carboxylated latex films. 2. Effects of post-added surfactant*. To be published.
206. Richard, J., Maquet, J., *Dynamic micromechanical investigations into particle/particle interfaces in latex films*. Polymer, 1992. **33**(19): p. 4164.
207. Kan, C.S., Blackson, J.H., *Effect of Ionomeric Behavior on the Viscoelastic Properties and Morphology of Carboxylated Latex Films*. Macromolecules, 1996. **29**: p. 6853-64.
208. Belaroui, F., Hirn, M.P., Grohens, Y., Marie, P., Holl, Y., *Distribution of water-soluble and surface-active low-molecular-weight species in acrylic latex films*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(2): p. 336.

209. Charrault, E., Gauthier, C., Marie, P., Schirrer, R., *Structural recovery (physical ageing) of the friction coefficient of polymers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(13): p. 1337-1347.
210. Wu, S., *Polar and nonpolar interactions in adhesion*. J. Adhes., 1973. **5**: p. 39-55.
211. Belaroui, F., Cabane, B., Dorget, M., Grohens, Y., Marie, P., Holl, Y., *Small-angle neutron scattering study of particle coalescence and SDS desorption during film formation from carboxylated acrylic latices*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **262**(2): p. 409.
212. Kan, C.S., Blackson, J. H., *Effect of Ionomeric Behavior on the Viscoelastic Properties and Morphology of Carboxylated Latex Films*. Macromolecules, 1996. **29**(21): p. 6853.
213. Rharbi, Y., Boue, F., Joanicot, M., Cabane, B., *Deformation of Cellular Polymeric Films*. Macromolecules, 1996. **29**(12): p. 4346.
214. Charmeau, J.Y., Kientz, E., Holl, Y., *Adhesion of latex films; influence of surfactants*. Progress in Organic Coatings, 1994. **27**(1-4): p. 87.
215. Kajiyama, T., Tanaka, K., Satomi, N., Takahara, A., *Surface Relaxation Process of Monodisperse Polystyrene Film Based on Lateral Force Microscopic Measurements*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 5150 - 51.
216. Hammerschmidt, J.A., Gladfelter, W.L., Haugstad, G., *Probing Polymer Viscoelastic Relaxations with Temperature-Controlled Friction Force Microscopy*. Macromolecules, 1999. **32**: p. 3360 - 67.
217. Kajiyama, T., Tanaka, K., Takahara, A., *Surface Molecular Motion of Monodisperse Polystyrene Films*. Macromolecules, 1997. **30**: p. 280 - 85.
218. Bistac, S., Galliano, A., Tribology Let, 2005. **18**: p. 21 - 25.
219. Galliano, A., S. Bistac, and J. Schultz, *Adhesion and friction of PDMS networks: molecular weight effects*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **265**(2): p. 372.
220. Solar, M., Meyer, H., Gauthier, C., Benzerara, O., Pelletier, H., Baschnagel, J. M., *olecular dynamics simulations as a new way to investigate local physics of contact mechanics: a first comparison between experimental data and numerical results*. J. Phys. D Appl. Phys., 2010. **43**: p. 455406.
221. Steward, P.A., Hearn, J., Wilkinson, M.C., *An overview of polymer latex film formation and properties*. Adv. Colloid Interf. Sci., 2000. **86**: p. 195-267.
222. Klein, G., Le Houerou, V., Gauthier, C., Holl, Y., *Friction properties of acrylic-carboxylated latex films. 2. Effects of post added surfactant*. To be published.
223. Juhué, D., Lang, J., *Effect of surfactant postadded to latex dispersion on film formation: a study by atomic force microscopy*. Langmuir, 1992. **9**(3): p. 792.
224. Lam, S., Hellgren, A-C., Sjöberg, M., Holmberg, K., Schoonbrood, H. A. S., Unzué M. J., Asua, J. M., Tauer, K., Sherrington, D.C., Montoya Goni, A., *Surfactants in heterophase polymerization: A study of film formation using force microscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**(1): p. 187-198.
225. Vandezande, G.A., Rudin, A., *Film formation of vinyl acrylic latexes; effects of surfactant type, water and latex particle size*. J. Coating Technol., 1996. **68**: p. 63-73.
226. Asua, J.M., Schoonbrood, H. A. S., *Reactive surfactants in heterophase polymerization*. Acta Polymerica, 1998. **49**(12): p. 671-686.
227. Butler, L.N., Fellows, C. M., Gilbert, R. G., *Effect of surfactant systems on the water sensitivity of latex films*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(3): p. 1813-1823.

228. Yang, Y.K., Li, H., Wang, F., *Studies on the water resistance of acrylic emulsion pressure-sensitive adhesives (PSAs)*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2003. **17**: p. 1741.
229. Tanaka, T., Fujimoto, T., Shibayama, K., *Glass transition behavior of emulsion-polymerized polymer films containing a surface-active agent*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **23**(4): p. 1131-1136.
230. Xu, G.H., Dong, J., Zhang, J., Severtson, S. J., Houtman, C. J., Gwin, L. E., *Characterizing the Distribution of Nonylphenol Ethoxylate Surfactants in Water-Based Pressure-Sensitive Adhesive Films using Atomic-Force and Confocal Raman Microscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(38): p. 11907.
231. Amalvy, J.I., *Colloidal and film properties of carboxylated acrylic latices, effect of surfactant concentration*. Pigment&Resin Technology, 1998. **27**(1): p. 20-27.
232. Wagner, H., Fischer, G., Kolloid A, 1936. **77**: p. 12.
233. Gundabala, V.R., Zimmerman, W. B., Routh, A. F., *A Model for Surfactant Distribution in Latex Coatings*. Langmuir, 2004. **20**(20): p. 8721.
234. Tzitzinou, A., Jenneson, P. M., Clough, A. S., Keddie, J. L., Lu, J. R., Zhdan, P., Treacher, K. E., Satguru, R., *Surfactant concentration and morphology at the surfaces of acrylic latex films*. Progress in Organic Coatings, 1999. **35**: p. 89.
235. Evanson, K., Urban, M.W., *Surface and Interfacial FTIR spectroscopic studies of latexes. III. The effects of substrate surface tension and elongation on exudation of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**: p. 2309.
236. Evanson, K., Thorstenson, T.A., Urban, M. W., *Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of latexes. II. Surfactant-Copolymer Compatibility and mobility of surfactants*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**: p. 2297.
237. Evanson, K.W., Urban, M. W., *Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of latexes. I. Surfactant-Copolymer Interactions*. journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**: p. 2287.
238. Zhao, C.L., Holl, Y., Pith, T., Lambla, M., *FTIR-ATR spectroscopic determination of the distribution of surfactants in latex films*. Colloid & Polymer Sci., 1987. **265**: p. 823.
239. Kientz, E., Holl, Y., *Distribution of surfactants in latex films*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993. **78**: p. 255.
240. Belaroui, F., Grohens, Y., Boyer, H., Holl, Y., *Depth profiling of small molecules in dry latex films by confocal Raman spectroscopy*. Polymer, 2000. **41**(21): p. 7641.
241. Arnold, C., *PhD Thesis*. Université de Strasbourg, 2009.
242. Gundabala, V.R., Lei, C-H., Ouzineb, K., Dupont, O., Keddie, J., L., Routh, A. F., *Lateral surface nonuniformities in drying latex films*. AIChE Journal, 2008. **54**(12): p. 3092-3105.
243. Arnold, C., Thalmann, F., Marques, C., Marie, P., Holl, Y., *Surfactant Distribution in Waterborne Acrylic Films. I. Bulk Investigation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010. **114**(28): p. 9135.
244. Klein, G., Gauthier, C., Holl, Y., *Mechanical and friction viscoelastic properties of acrylic-carboxylated latex films. I. pH dependence and comparison between bulk and surface properties*. In press.
245. Petersen, C., Heldmann, C., Johannsmann, D., *Internal Stresses during Film Formation of Polymer Latices*. Langmuir, 1999. **15**: p. 7745-51.
246. Eckersley, S.T., Rudin, A., *The effect of plasticization and pH on film formation of acrylic latexes*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **48**: p. 1369-1381.
247. Odrobina, E., Feng, J.R., Kawaguchi, S., Winnik, M.A., Neag, M., Meyer, E.F., *Characterization of the miscibility of poly(butyl methacrylate) with a*



- nonylphenoethoxylated surfactant and with various poly(ethylene glycol) oligomers.* *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 7239-47.
248. Kientz, E., Dobler, F., Holl, Y., *Desorption of the surfactant from the particle surface during latex film formation.* *Polym. Int.*, 1994. **34**: p. 125-34.
249. Cipriano, B.H., Raghavan, S.R., McGuiggan, P.M., *Surface tension and contact angle measurements of a hexadecyl imidazolium surfactant adsorbed on a clay surface.* *Colloid Surf A*, 2005. **262**: p. 8-13.
250. Arnold, C., Klein, G., Maaloum, M., Ernstsson, M., Larsson, A., Marie, P., Holl, Y., *Surfactant distribution in waterborne acrylic films: 2. Surface investigation.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. **374**(1-3): p. 58.
251. Mallegol, J., Gorce, J. P., Dupont, O., Jeynes, C., McDonald, P. J., Keddie, J. L., *Origins and Effects of a Surfactant Excess near the Surface of Waterborne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives.* *Langmuir*, 2002. **18**(11): p. 4478.
252. Boschkova, K., Feiler, A., Kronberg, B., Stalgren, J. J. R., *Adsorption and Frictional Properties of Gemini Surfactants at Solid Surfaces.* *Langmuir*, 2002. **18**(21): p. 7930.
253. Graca, M., Bongaerts, J. H. H., Stokes, J. R., Granick, S., *Friction and adsorption of aqueous polyoxyethylene (Tween) surfactants at hydrophobic surfaces.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **315**(2): p. 662.
254. Sahoo, R.R., Biswas, S. K., *Frictional response of fatty acids on steel.* *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. **333**(2): p. 707.
255. Xiao, X., Hu, J., Charych, D. H., Salmeron, M., *Chain Length Dependence of the Frictional Properties of Alkylsilane Molecules Self-Assembled on Mica Studied by Atomic Force Microscopy.* *Langmuir*, 1996. **12**(2): p. 235.
256. Novotny, V., Swalen, J. D., Rabe, J. P., *Tribology of Langmuir-Blodgett layers.* *Langmuir*, 1989. **5**(2): p. 485.
257. Agabekov, V., Zhavnerko, G., *Mono- and multimolecular Langmuir-Blodgett films as protective coatings for friction surfaces.* *Russian Journal of General Chemistry*, 2007. **77**(3): p. 343.
258. Chugg, K.J., Chaudhri, M. M., *Boundary lubrication and shear properties of thin solid films of dioctadecyl dimethyl ammonium chloride (TA 100).* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1993. **26**: p. 1993.
259. Klein, G. 2011, Université de Strasbourg: Strasbourg.
260. Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.* 1973: John Wiley & Sons.
261. Bernardes, J.S., Rezende, C. A., Galembeck, F., *Morphology and Self-Arraying of SDS and DTAB Dried on Mica Surface.* *Langmuir*, 2010. **26**(11): p. 7824.
262. Andreatta, G., Benattar, J. J., Petkova, R., Wang, J. Y. J., Tong, P., Polidori, A., Pucci, B., *Deposition of organized surfactant films on solid substrates.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. **321**(1-3): p. 211.
263. Peterson, I.R., *Langmuir-Blodgett films.* *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1990. **23**(4): p. 379.
264. Blodgett, K.B., Langmuir, I., *Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties.* *Physical Review*, 1937. **51**(11): p. 964.
265. Briscoe, B.J., Evans, D. C. B., *The Shear Properties of Langmuir-Blodgett Layers.* *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 1982. **380**(1779): p. 389-407.
266. Hayward, I.P., Field, J. E., *A computer-controlled friction measuring apparatus.* *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1988. **21**(8): p. 753.

267. Graca, M., Bongaerts, J. H. H., Stokes, J. R., Granick, S., *Nanotribology, standard friction, and bulk rheology properties compared for a Brij microemulsion*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(2): p. 628.
268. Kumacheva, E., *Interfacial friction measurement in surface force apparatus*. Progress in Surface Science, 1998. **58**(2): p. 75.
269. Meyer, E., Howald, L., Overney, R. M., Heinzelmann, H., Frommer, J., Guntherodt, H. J., Wagner, T., Schier, H., Roth, S., *Molecular-resolution images of Langmuir-Blodgett films using atomic force microscopy*. Nature, 1991. **349**(6308): p. 398.
270. Meyer, E., Overney, R., Brodbeck, D., Howald, L., Lüthi, R., Frommer, J., Güntherodt, H. J., *Friction and wear of Langmuir-Blodgett films observed by friction force microscopy*. Physical Review Letters, 1992. **69**(12): p. 1777.
271. Overney, R.M., Meyer, E., Frommer, J., Brodbeck, D., Luthi, R., Howald, L., Guntherodt, H. J., Fujihira, M., Takano, H., Gotoh, Y., *Friction measurements on phase-separated thin films with a modified atomic force microscope*. Nature, 1992. **359**(6391): p. 133.
272. Bourdieu, L., Silberzan, P., Chatenay, D., *Langmuir-Blodgett films: From micron to angstrom*. Physical Review Letters, 1991. **67**(15): p. 2029.
273. Kim, H.I., Boiadjiev, V., Houston, J. E., Zhu, X. Y., Kiely, J. D., *Tribological properties of self-assembled monolayers on Au, SiO<sub>x</sub> and Si surfaces*. Tribology Letters, 2001. **10**(1): p. 97.
274. Eyring, H., J. Chem. Phys., 1935. **3**: p. 107.
275. Briscoe, B.J., Smith, A.C., *The shear properties of thin inorganic films*. 1980. **3**: p. 151-191.
276. Noh, M.H., Jang, L. W., Lee, D. C., *Intercalation of styrene-acrylonitrile copolymer in layered silicate by emulsion polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(1): p. 179.
277. Noh, M.H., Lee, D. C., *Comparison of characteristics of SAN-MMT nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(12): p. 2811.
278. Choi, Y.-S., Choi, M.-H., Wang, K.-H., Kim, S.-O., Kim, Y.-K., Chung, I. J., *Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization*. Macromolecules, 2001. **34**(26): p. 8978.
279. Choi, Y.S., Xu, M., Chung, I. J., *Synthesis of exfoliated acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer*. Polymer, 2005. **46**(2): p. 531.
280. Kim, Y.K., Choi, Y. S., Wang, K. H., Chung, I. J., *Synthesis of Exfoliated PS/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(12): p. 4990.
281. Negrete-Herrera, N., Letoffe, J-M., Putaux, J-L., David, L., Bourgeat-Lami, E., *Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites*. Langmuir, 2004. **20**(5): p. 1564.
282. Bourgeat-Lami, E., Negrete-Herrera, N., Putaux, J. L., Perro, A., Reculosa, S., Ravaine, S., Duguet, E., *Designing Organic/Inorganic Colloids by Heterophase Polymerization*. Macromolecular Symposia, 2007. **248**(1): p. 213.
283. Negrete-Herrera, N., Putaux, J-L., Bourgeat-Lami, E., *Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged Laponite clay platelets*. Progress in Solid State Chemistry, 2006. **34**(2-4): p. 121.

284. Negrete-Herrera, N., Putaux, J-L., David, L., Bourgeat-Lami, E., *Polymer/Laponite Composite Colloids through Emulsion Polymerization: Influence of the Clay Modification Level on Particle Morphology*. *Macromolecules*, 2006. **39**(26): p. 9177.
285. Voorn, D.J.M., W., van Herk, A. M., *Clay Platelets Encapsulated Inside Latex Particles*. *Macromolecules*, 2006. **39**(14): p. 4654.
286. Voorn, D.J., Ming, W., van Herk, A. M., *Polymer-Clay Nanocomposite Latex Particles by Inverse Pickering Emulsion Polymerization Stabilized with Hydrophobic Montmorillonite Platelets*. *Macromolecules*, 2006. **39**(6): p. 2137.
287. Ashby, N.P., Binks, B. P., *Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000. **2**(24): p. 5640.
288. Wang, D., Zhu, J., Yao, Q., Wilkie, C. A., *A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**(9): p. 3837.
289. Antonietti, M., Landfester, K., *Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis*, in *Colloid Chemistry II*. 2003, Springer Berlin / Heidelberg. p. 75.
290. zu Putlitz, B., Landfester, K., Fischer, H., Antonietti, M., *The Generation of "Armored Latexes" and Hollow Inorganic Shells Made of Clay Sheets by Templating Cationic Miniemulsions and Latexes*. *Advanced Materials*, 2001. **13**(7): p. 500.
291. Sun, Q., Deng, Y., Wang, Z. L., *Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004. **289**(3): p. 288-295.
292. Bon, S.A.F., Colver, P. J., *Pickering Miniemulsion Polymerization Using Laponite Clay as a Stabilizer*. *Langmuir*, 2007. **23**(16): p. 8316.
293. Tong, Z., Deng, Y., *Synthesis of Water-Based Polystyrene-Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(8): p. 2641.
294. Tong, Z., Deng, Y., *Synthesis of polystyrene encapsulated nanosaponite composite latex via miniemulsion polymerization*. *Polymer*, 2007. **48**(15): p. 4337.
295. Moraes, R.P., Santos, A. M., Oliveira, P. C., Souza, F. C. T., do Amaral, M., Valera, T. S., Demarquette, N. R., *Poly(styrene-co-butyl acrylate)-Brazilian Montmorillonite Nanocomposites, Synthesis of Hybrid Latexes via Miniemulsion Polymerization*. *Macromolecular Symposia*, 2006. **245-246**(1): p. 106.
296. Moraes, R.P., Valera, T. S., Demarquette, N. R., Oliveira, P. C., da Silva, M. L. C., Santos, A. M., *Influence of granulometry and organic treatment of a Brazilian montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-n-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by miniemulsion polymerization*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **112**(4): p. 1949.
297. Diaconu, G., Asua, J. M., Paulis, M., Leiza, J. R., *High-Solids Content Waterborne Polymer-Clay Nanocomposites*. *Macromolecular Symposia*, 2007. **259**(1): p. 305.
298. Diaconu, G., Paulis, M., Leiza, J. R., *High Solids Content Waterborne Acrylic/Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization*. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2008. **2**(1): p. 80.
299. Bouanani, F., Bendedouch, D., Hemery, P., Bounaceur, B., *Encapsulation of montmorillonite in nanoparticles by miniemulsion polymerization*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. **317**(1-3): p. 751.
300. Samakande, A., Sanderson, R. D., Hartmann, P. C., *Encapsulated clay particles in polystyrene by RAFT mediated miniemulsion polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008. **46**(21): p. 7114.

301. Samakande, A., Juodaityte, J. J., Sanderson, R. D., Hartmann, P. C., *Novel Cationic RAFT-Mediated Polystyrene/Clay Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Thermal Stability*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. **293**(5): p. 428.
302. Jawahar, P., Gnanamoorthy, R., Balasubramanian, M., *Tribological behaviour of clay - thermoset polyester nanocomposites*. *Wear*, 2006. **261**(7-8): p. 835.
303. Srinath, G., Gnanamoorthy, R., *Two-body abrasive wear characteristics of Nylon clay nanocomposites--effect of grit size, load, and sliding velocity*. *Materials Science and Engineering: A*, 2006. **435-436**: p. 181.
304. Peng, Q.-Y., Cong, P.-H., Liu, X.-H., Liu, T.-X., Huang, S., Li, T.-S., *The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties*. *Wear*, 2009. **266**(7-8): p. 713.
305. Carrión, F.J., Arribas, A., Bermúdez, M.-D., Guillamon, A., *Physical and tribological properties of a new polycarbonate-organoclay nanocomposite*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(4): p. 968.
306. Jia, Q.M., Zheng, M., Xu, C. Z., Chen, H. X., *The mechanical properties and tribological behavior of epoxy resin composites modified by different shape nanofillers*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. **17**(3): p. 168-173.
307. Arias, C.B., Zaman, A. A., Talton, J., *Rheological Behavior and Wear Abrasion Resistance of Polyethylene Oxide/Laponite Nanocomposites*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2007. **28**(2): p. 247 - 254.
308. Xiang, D., Gu, C., *A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with ultra-fine kaolin particulates*. *Materials Letters*, 2006. **60**(5): p. 689.
309. Lai, S.-Q., Li, T.-S., Liu, X.-J., Lv, R.-G. and L. Yue, *The tribological properties of PTFE filled with thermally treated nano-attapulgit*. *Tribology International*, 2006. **39**(6): p. 541.
310. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., Hu, G.-H., Varlet, J., *Clay exfoliation and organic modification on wear of nylon 6 nanocomposites processed by different routes*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(15-16): p. 2314.
311. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Yang, M., Zhang, Q.-X., Xie, X.-L., Mai, Y.-W., *Micro- and nano-scale deformation behavior of nylon 66-based binary and ternary nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2006. **66**(16): p. 3097.
312. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., *Nanoscratching of nylon 66-based ternary nanocomposites*. *Acta Materialia*, 2007. **55**(2): p. 635.
313. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., Kim, J.-K., *Orientation and the extent of exfoliation of clay on scratch damage in polyamide 6 nanocomposites*. *Nanotechnology*, 2008. **19**: p. 055708.
314. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Mai, Y.-W., *Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009. **63**(2): p. 31.
315. Sinha, S.K., Song, T., Wan, X., Tong, Y., *Scratch and normal hardness characteristics of polyamide 6/nano-clay composite*. *Wear*, 2009. **266**(7-8): p. 814.
316. Yuan, Q., Ramiseti, N., Misra, R. D. K., *Nanoscale near-surface deformation in polymer nanocomposites*. *Acta Materialia*, 2008. **56**(9): p. 2089.
317. Faucheu, J., Gauthier, C., Chazeau, L., Cavallé, J.-Y., Mellon, V., Bourgeat-Lami, E., *Miniemulsion polymerization for synthesis of structured clay/polymer nanocomposites: Short review and recent advances*. *Polymer*, 2010. **51**(1): p. 6.
318. Zilg, C., Mülhaupt, R., Finter, J., *Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(3): p. 661.

319. Becker, O., Varley, R., Simon, G., *Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins*. Polymer, 2002. **43**(16): p. 4365.
320. Kelly, P., Akelah, A., Qutubuddin, S., Moet, A., *Reduction of residual stress in montmorillonite/epoxy compounds*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(9): p. 2274.
321. Messersmith, P.B. and E.P. Giannelis, *Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1994. **6**(10): p. 1719.
322. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis, *Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment*. Macromolecules, 1997. **30**(25): p. 8000.
323. Gubin, S.P., Koksharov, Yu. A., Khomutov, G.B., Yurkov, G.Yu., Russ Chem Rev, 2005. **74**(6): p. 539-74.
324. Gubin, S.P., Kataeva, N.A., Khomutov, G.B., Russ Chem Bull Int Ed, 2005. **54**(4): p. 811-36.
325. Gubin, S.P., Yurkov, G.Y.u, Kosobudsky, I.D., *Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers*. 2005. **23**: p. 2-25.
326. Zheng, X.-C., Wu, S.-H., Wang, S.-P., Wang, S.-R., Zhang, S.-M., Huang, W.-P., *The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2005. **283**(1-2): p. 217.
327. Zheng, X.-C., Zhang, S.-M., Wang, S.-P., Wang, S.-R., Wu, S., *Preparation and characterization of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts and their applications in low-temperature CO oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2005. **295**(2): p. 142.
328. Palmqvist, A.E.C., Wirde, M., Gelius, U., Muhammed, M., *Surfaces of doped nanophase cerium oxide catalysts*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(8): p. 995.
329. Taguchi, A., Schüth, F., *Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **77**(1): p. 1.
330. Bertaux, S., Reynders, P., Heintz, J.-M., *Sintering and color properties of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> films*. Thin Solid Films, 2005. **473**(1): p. 80.
331. Kumar, S.A., Durai, R.A., Sornakumar, T., *Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(3): p. 214.
332. Kumar, S.A., Durai, R.A., Sornakumar, T., *Development of alumina-ceria ceramic composite cutting tool*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004. **22**(1): p. 17.
333. Decroly, A., Petitjean, J.-P., *Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys*. Surface and Coatings Technology, 2005. **194**(1): p. 1.
334. Vignati, E., Piazza, R., Lockhart, T. P., *Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion*. Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6650.
335. Horozov, T.S., Binks, B. P., *Particle-Stabilized Emulsions: A Bilayer or a Bridging Monolayer?* Angewandte Chemie, 2006. **118**(5): p. 787.
336. Schmid, A., Fujii, S., Armes, S. P., *Synthesis of Micrometer-Sized Silica-Stabilized Polystyrene Latex Particles*. Langmuir, 2005. **21**(18): p. 8103.
337. Schmid, A., Fujii, S., Armes, S. P., *Polystyrene-Silica Nanocomposite Particles via Alcoholic Dispersion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator*. Langmuir, 2006. **22**(11): p. 4923.

338. Schmid, A., Fujii, S., Armes, S. P., Leite C.A.P., Galembeck, F., Minami, H., Saito, N., Okubo, M., *Polystyrene-Silica Colloidal Nanocomposite Particles Prepared by Alcoholic Dispersion Polymerization*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(10): p. 2435.
339. Schmid, A., Armes, S. P., Leite C.A.P., Galembeck, F., *Efficient Preparation of Polystyrene/Silica Colloidal Nanocomposite Particles by Emulsion Polymerization Using a Glycerol-Functionalized Silica Sol*. Langmuir, 2009. **25**(4): p. 2486.
340. Amalvy, J.I., Percy, M. J., Armes, S. P., Wiese, H., *Synthesis and Characterization of Novel Film-Forming Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites*. Langmuir, 2001. **17**(16): p. 4770.
341. Amalvy, J.I., Percy, M. J., Armes, S. P., Leite, C. A. P., Galembeck, F., *Characterization of the Nanomorphology of Polymere-Silica Colloidal Nanocomposites Using Electron Spectroscopy Imaging*. Langmuir, 2005. **21**(4): p. 1175.
342. Barthet, C., Hickey, A. J., Cairns, D. B., Armes, S. P., *Synthesis of Novel Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers*. Advanced Materials, 1999. **11**(5): p. 408.
343. Percy, M.J., Barthet, C., Lobb, J. C., Khan, M. A., Lascelles, S. F., Vamvakaki, M., Armes, S. P., *Synthesis and Characterization of Vinyl Polymere-Silica Colloidal Nanocomposites*. Langmuir, 2000. **16**(17): p. 6913.
344. Percy, M.J., Armes, S. P., *Surfactant-Free Synthesis of Colloidal Poly(methyl methacrylate)/Silica Nanocomposites in the Absence of Auxiliary Comonomers*. Langmuir, 2002. **18**(12): p. 4562.
345. Percy, M.J., Michailidou, V., Armes, S. P., Perruchot, C., Watts, J. F., Greaves, S. J., *Synthesis of Vinyl Polymere-Silica Colloidal Nanocomposites via Aqueous Dispersion Polymerization*. Langmuir, 2003. **19**(6): p. 2072.
346. Percy, M.J., Amalvy, J. I., Randall, D. P., Armes, S. P., Greaves, S. J., Watts, J. F., *Synthesis of Vinyl Polymere-Silica Colloidal Nanocomposites Prepared Using Commercial Alcoholic Silica Sols*. Langmuir, 2004. **20**(6): p. 2184.
347. Luna-Xavier, J.-L., A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami, *Synthesis and Characterization of Silica/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposite Latex Particles through Emulsion Polymerization Using a Cationic Azo Initiator*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **250**(1): p. 82.
348. Chen, M., Zhou, S., You, B., Wu, L., *A Novel Preparation Method of Raspberry-like PMMA/SiO<sub>2</sub> Hybrid Microspheres*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6411.
349. Bourgeat-Lami, E., Lang, J., *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **197**(2): p. 293.
350. Bourgeat-Lami, E., Lang, J., *Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica-Polystyrene Composite Particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **210**(2): p. 281.
351. Negrete-Herrera, N., Putaux, J.L., David, L., De Haas F., Bourgeat-Lami, E., *Polymer/Laponite Composite Latexes: Particle Morphology, Film Microstructure, and Properties*. Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(15): p. 1567-1573.
352. Fauchadour, D., Jeanson, T., Bousseau, J-N., Echalié, B., *Applications for cerium oxide nanoparticles in coatings*. Surface Coatings International: Technical Updates, Part A, 2005. **55**.
353. Chang, L., Zhang, Z., Zhang, H., Friedrich, K., *Effect of nanoparticles on the tribological behaviour of short carbon fibre reinforced poly(etherimide) composites*. Tribology International, 2005. **38**(11-12): p. 966.

354. Chang, L., Zhang, Z., Ye, L., Friedrich, K., *Tribological properties of high temperature resistant polymer composites with fine particles*. Tribology International, 2007. **40**(7): p. 1170.
355. Gebhard, A., Englert, M., Bittmann, B., Hauptert, F., Schlarb, A.K. *Second Vienna International Conference on Micro- and Nano-Technology*. 2007. Vienna.
356. Shao, X., Liu, W., Xue, Q., *The tribological behavior of micrometer and nanometer TiO<sub>2</sub> particle-filled poly(phthalazine ether sulfone ketone) composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(2): p. 906.
357. Shi, G., Zhang, M. Q., Rong, M.Z., Wetzal, B., Friedrich, K., *Friction and wear of low nanometer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> filled epoxy composites*. Wear, 2003. **254**(7-8): p. 784.
358. Li, F., Hu, K.-A., Li, J.-J., Zhao, B.-Y., *The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene*. Wear, 2001. **249**(10-11): p. 877.
359. Shi, G., Zhang, M. Q., Rong, M.Z., Wetzal, B., Friedrich, K., *Sliding wear behavior of epoxy containing nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with different pretreatments*. Wear, 2004. **256**(11-12): p. 1072.
360. Ng, C.B., Schadler, L. S., Siegel, R. W., *Synthesis and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposites*. Nanostructured Materials, 1999. **12**(1-4): p. 507.
361. Petrovicova, E., Knight, R., Schadler, L. S., Twardowski, T. E., *Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. II. Mechanical and barrier properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **78**(13): p. 2272.
362. Wang, Y., Lim, S., Luo, J. L., Xu, Z. H., *Tribological and corrosion behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymer nanocomposite coatings*. Wear, 2006. **260**(9-10): p. 976.
363. Wang, Y., Lim, S., *Tribological behavior of nanostructured WC particles/polymer coatings*. Wear, 2007. **262**(9-10): p. 1097.
364. Wong, M., Moyse, A., Lee, F., Sue, H. J., *Study of surface damage of polypropylene under progressive loading*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(10): p. 3293.
365. Dasari, A., Misra, R. D. K., Rohrmann, J., *Scratch deformation characteristics of micrometric wollastonite-reinforced ethylene-propylene copolymer composites*. Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(9): p. 1738.
366. Oberdisse, J., *Structure and Rheological Properties of Latex-Silica Nanocomposite Films: Stress-Strain Isotherms*. Macromolecules, 2002. **35**(25): p. 9441.
367. Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Zheng, Y.X., Zeng, H. M., Friedrich, K., *Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub>/PP composites in relation to percolation mechanism*. Polymer, 2001. **42**(7): p. 3301.
368. Rong, M.Z., Zhang, M. Q., Zheng, Y.X., Zeng, H.M., Walter, R., Friedrich, K., *Irradiation graft polymerization on nano-inorganic particles: An effective means to design polymer-based nanocomposites*. Journal of Materials Science Letters, 2000. **19**(13): p. 1159.
369. Alberola, N.D., Mele, P., *Viscoelasticity of polymers filled by rigid or soft particles: Theory and experiment*. Polymer Composites, 1996. **17**(5): p. 751.
370. Solar, M. 2010, Université de Strasbourg: Strasbourg.
371. Gacoin, E., Fretigny, C., Chateauminois, A., Perriot, A., Barthel, E., *Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts*. Tribology Letters, 2006. **21**(3): p. 245.
372. Schreiber, E. 2009, Ulm Universität: Ulm.
373. Diaconu, G., *Production of waterborne polymer/clay nanocomposites*. 2009, Universidad del Pais Vasco: San Sebastian.

## **Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques nanocomposites**

Parmi les applications des colloïdes polymères aqueux, le domaine des revêtements est prédominant. Dans cette spécialité, la compréhension des propriétés mécaniques, en particulier tribologiques, est essentielle. La problématique générale de cette thèse s'inscrit dans l'amélioration de la compréhension du comportement tribologique de films issus de latex soumis au frottement d'une bille d'acier. Deux types de systèmes de latex acryliques bien distincts se dégagent de cette thèse. D'une part des systèmes modèles, où nous avons fait varier certaines grandeurs physico-chimiques pertinentes, susceptibles d'influencer la morphologie particulière des films (composition, pH, quantité de tensioactif post-ajoutée) et d'autre part, des systèmes nanocomposites où une hétérogénéité de structure a été introduite (argile ou oxyde de cérium). Des essais ont été réalisés sur couches minces à l'aide d'un tribomètre équipé d'une caméra permettant de visualiser in-situ la géométrie du contact du frotteur sphérique sur les films de latex transparents. Il a été montré que la transition vitreuse est clairement visible par un pic de frottement après obtention de courbes maîtresses. La position de ce pic de dissipation a été comparée au pic de facteur de perte, obtenues via des essais volumiques, ce qui amène à discuter de la pertinence de longueur caractéristique de vitesse de déformation en frottement. D'un point de vue physico-chimique, la formation et la structuration des films peuvent être directement corrélées aux propriétés tribologiques. Des effets de composition, pH, migration de tensioactifs et de microstructuration ont été mis en évidence.

*Mots-clés* : Frottement, latex, film, rhéologie, nanocomposites, tensioactif

## **Tribological properties of nanocomposites acrylic latex films**

Among the applications of colloidal aqueous polymers, coatings are predominant. In this specialty, an understanding of mechanical properties, especially tribological, is essential. The general problematic of this thesis is to improve the understanding of the tribological behavior of films from latex subjected to the friction of a steel bead. Two types of distinct acrylic latex systems emerge from this thesis. Firstly, model systems, where we varied some relevant physical-chemical parameters that may influence particular latex film morphology (composition, pH, amount of surfactant post-added) and on the other hand, nanocomposites systems where a structure heterogeneity was introduced (clay or cerium oxide). Tests were performed on thin film using a tribometer equipped with a camera to visualize the in situ geometry of the contact area on the transparent latex films. It was shown that the glass transition is clearly visible by a friction peak after obtaining master curves. The position of this peak of dissipation was compared to the peak of loss factor, obtained through dynamic mechanical thermal analysis, which leads to discuss the relevance of the characteristic length of strain rate in friction. From a physico-chemical point of view, latex synthesis, post-synthesis parameter and structure of films can be directly correlated to tribological properties.

*Keywords* : Friction, latex, film, rheology, nanocomposites, surfactant