



# Propriétés tribologiques des polymères

**Sophie Bistac**

Professeur 33° section

UHA - IUT de Mulhouse

Enscmu - **Equipe Chimie et Physico-Chimie des Polymères**

## Méthodologie du cours

Les pré-requis

Définir et illustrer

Le couple tribologique et le coefficient de friction

Le stick-slip et les instabilités de frottement

L'usure et le transfert

Les mesures expérimentales

Conclusion

Des exemples issus de la littérature

## Définition et pré-requis

Tribologie = science du frottement

-> Friction, Transfert et Usure [endommagement (rayure...), lubrification ]

**Science pluridisciplinaire** : mécanique, chimie, physico-chimie, physique

### Pré-requis :

Connaissances de base en science des polymères

Transitions thermiques, propriétés mécaniques et viscoélastiques

Propriétés de surface et techniques associées

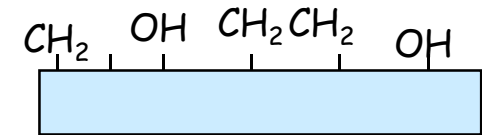
+

[science de l'adhésion, mécanique du contact, rhéologie...]

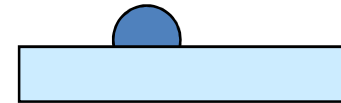
# Tribologie : mécanismes interfaciaux

## Nécessité de connaître les **propriétés de surface**

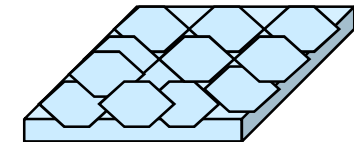
\***Chimiques** : analyse qualitative et quantitative, cartographie, gradient...



\***Physico-chimiques** : énergie de surface, dynamique de mouillage...



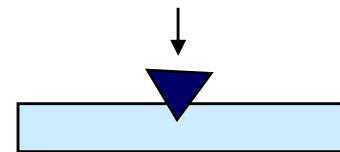
\***Structurales** : cristallinité, conformations, orientation, anisotropie....



\***Topographiques** : rugosité, porosité....



[+ **Mécaniques** (échelles nano, micro)....]



## Exemples d'applications dans les polymères

**Peintures, vernis, revêtements** (glissement, anti-dérapant, anti-rayure...)

Revêtements de sol

**Pneumatiques**, essuie-glace...

**Sport** : skis, nautisme...

**Organes mécaniques** : engrenages...

**Textile, chaussures** : vêtements techniques pour le sport (natation...), usure du textile, semelles...

**Cosmétique et hygiène** (rouge à lèvres, vernis, crayons, démêlants, peeling, dentifrice...)

**Nettoyage** (éponges, produits détergeants....)

**Procédés de mise en œuvre** : extrusion... soudage....

**Biomédical** : prothèses...

## Quelques conséquences du frottement :

**Échauffement** : énergie mécanique perdue par frottement, transformée en chaleur

**Usure** : perte de matière, Endommagement (rayure...)

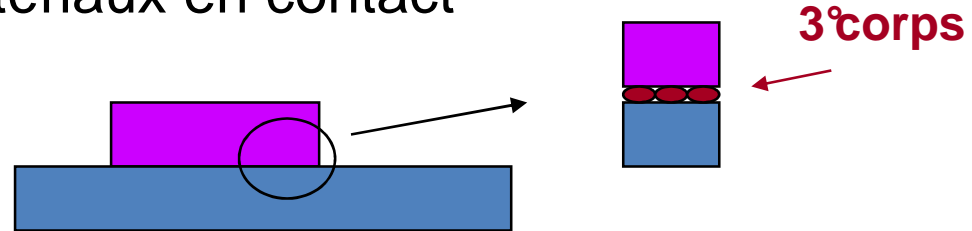
**Réactions chimiques** : modification des surfaces (oxydation, corrosion...)

**Bruits** : Induits par les vibrations dues au frottement

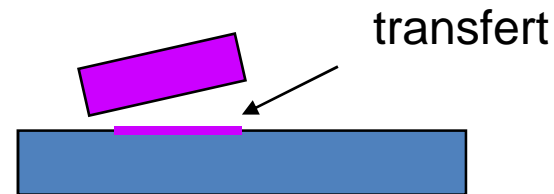
...

**Systeme tribologique :**

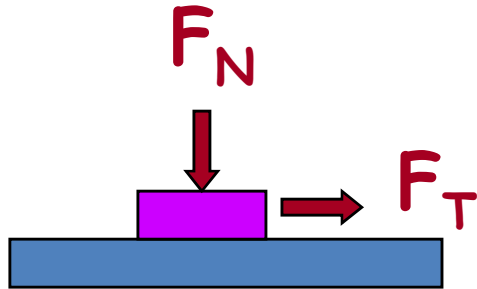
**Couple tribologique :** 2 matériaux en contact



+ **troisième corps** (particules d'usure, film de transfert...), dont les propriétés peuvent être différentes de celles des matériaux d'origine



Rôle primordial du 3° corps : peut augmenter ou diminuer la friction et/ou l'usure



$F_T$  : force tangentielle nécessaire pour déplacer les 2 matériaux en contact sous une force normale  $F_N$

**Coefficient de friction** :  $\mu = F_T / F_N$   
(sans unité)

**Coef. de friction déterminé pour  
1 couple de matériaux donné**

En général : détermination du coefficient de frottement pour différentes forces normales

## Lois d'Amontons :

$\mu$  **indépendant de l'aire** de contact,

$\mu$  **indépendant de la force** extérieure  $F_N$

$\mu$  **indépendant de la vitesse**

Valables pour contact sec (sans lubrifiant)

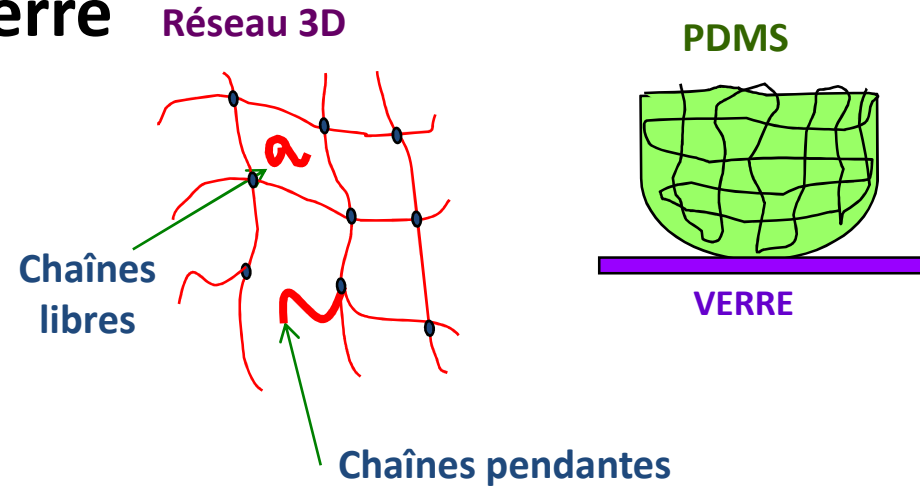
Pas valables pour contact « adhérent » où une force de frottement apparaît même si aucune force ext. n'est présente

Pour les polymères : lois d'Amontons pas toujours respectées : dissipation viscoélastique, adhésion....

# Exemple : Systèmes PDMS/Verre

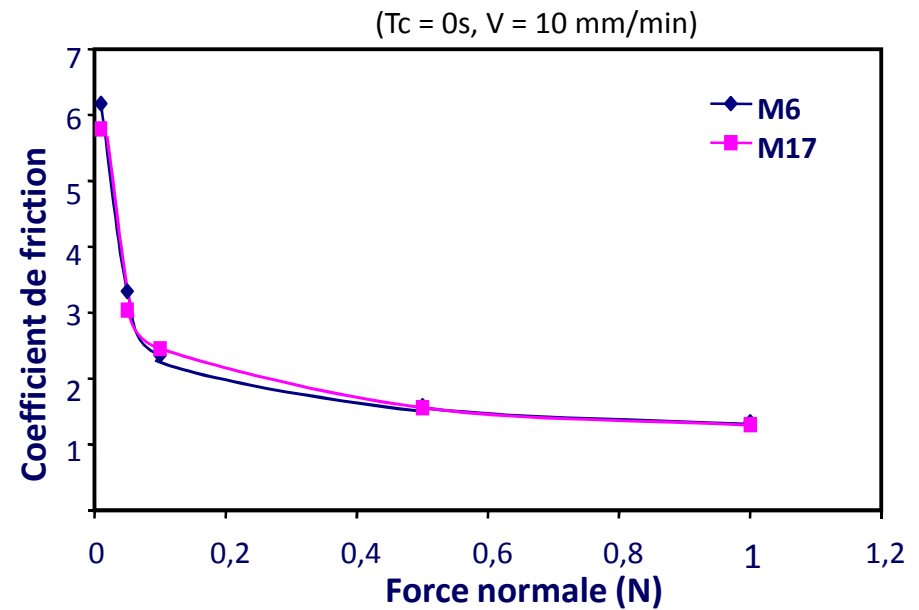
PDMS réticulés

$\neq M_w \rightarrow \neq M_c$

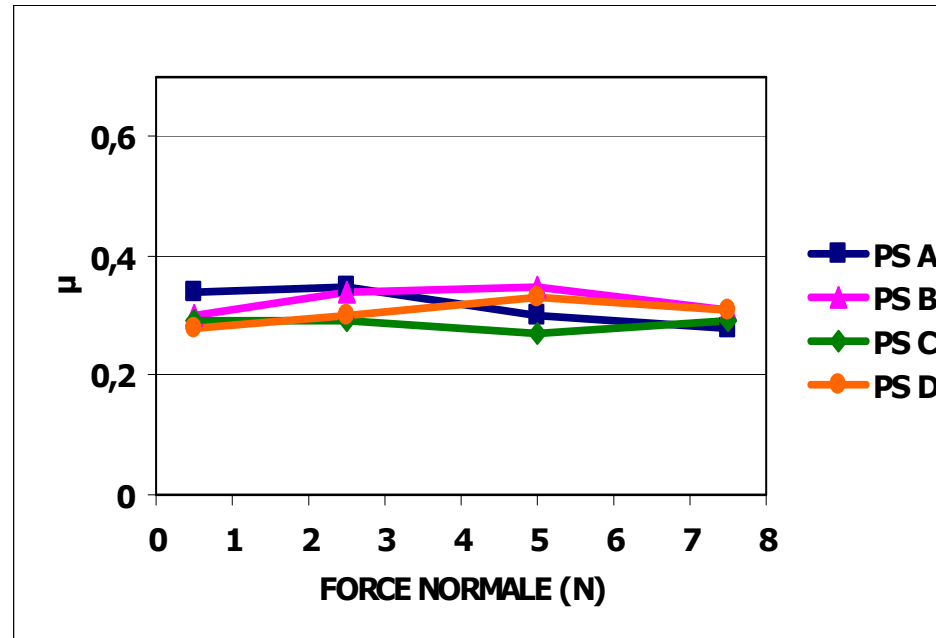


Influence de la force normale

$\mu \nearrow$  quand  $F_N \searrow$



# Frottement d'un cylindre de poly(styrène) atactique sur un wafer de silicium



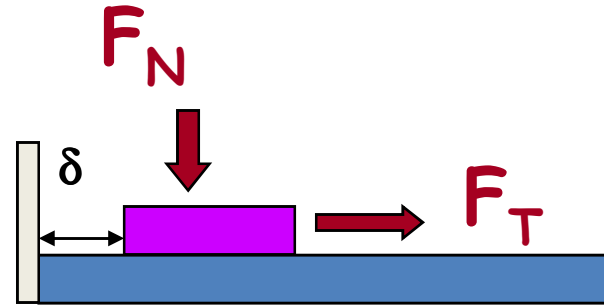
**Coefficient de friction indépendant de la force normale**

Bistac, S. ; Ghorbal, A. ; Schmitt, M. Progress in Organic Coatings 2006, 55, 345-354

Ghorbal, A. ; Bistac, S. ; Schmitt, M.J. Polym Sci., Part B : Polym Phys 2006, 44, 2449-2454

## Frottement statique et dynamique :

Force seuil  $F_{TS}$  qui permet de détecter le premier déplacement  $\delta$



$F_{TS}$  : force tangentielle **seuil** nécessaire à la **mise en glissement** du solide

$F_{Td}$  : force requise pour **maintenir** le solide en **mouvement**

On définit **2** coefficients :

**Coef. de frottement statique** :  $\mu_s = F_{TS}/F_N$

**Coef. de frottement dynamique** :  $\mu_d = F_{Td}/F_N$

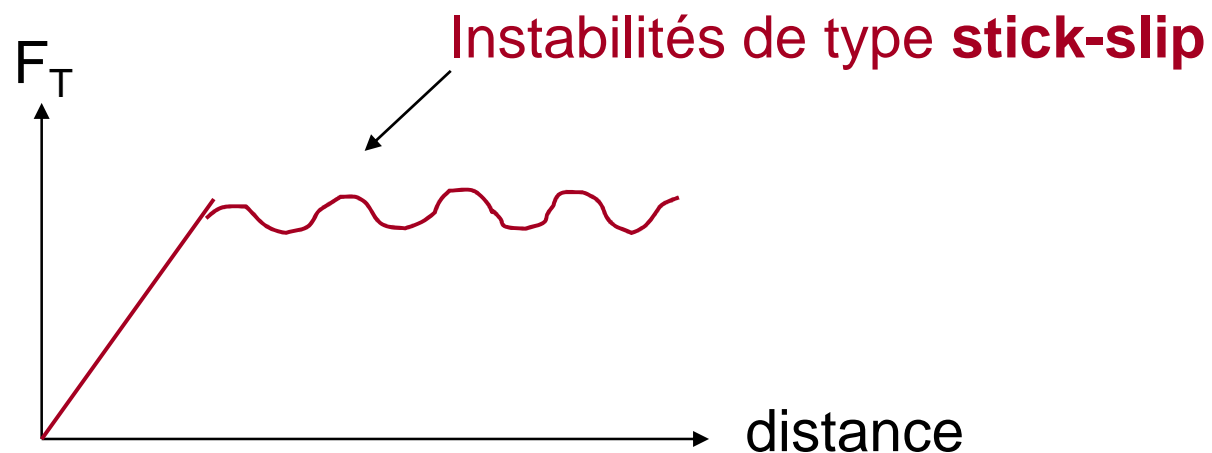
En général :  $\mu_d < \mu_s$

Influence du temps de contact initial : développement de forces adhésives

## Stick-slip (*oscillations de relaxation*)

Adhérence : peut favoriser l'apparition d'un phénomène de glissement saccadé appelé **stick-slip** (littéralement colle-glisse), qui est une oscillation de relaxation

Oscillation de relaxation : le système accumule une énergie potentielle qui se libère, se relaxe, brutalement, pendant la phase suivante



## **Usure : perte de matière**

### **Usure d'un ou des 2 matériaux**

4 types de détérioration des surfaces :

- **l'adhésion**
- **l'abrasion**
- **la fatigue**
- **la corrosion**

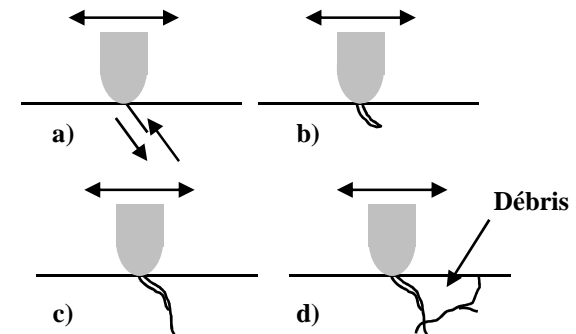
### **Usure abrasive**

Déplacement et arrachement de matière dû en général à la présence de particules dures ou d'aspérités

- l'usure abrasive à 2 corps : aspérités sur l'une des surfaces ,des rayures sont alors formées sur la surface antagoniste
- l'usure abrasive à 3 corps : particules abrasives libres de tout mouvement, elles déforment plastiquement les surfaces

**Usure adhésive** : Possible lorsque l'adhérence entre les 2 matériaux est importante,  
ou si **pressions** locales élevées + auto-échauffement  
-> ramollissement et formation de **jonctions locales**.

Frottement entre les 2 surfaces : peut provoquer la **rupture** de ces jonctions et le transfert de matière d'une surface à l'autre.



### **Usure par fatigue**

Si polymère soumis à des **contraintes mécaniques cycliques, de faible amplitude** (fretting) :

fatigue superficielle, qui peut provoquer des **fissures (ex : pour polymères vitreux)**

**Dans tous les types d'usure : les débris engendrés, s'ils restent dans le contact, peuvent participer à l'usure ou au contraire la limiter**

## Usure 'corrosive'

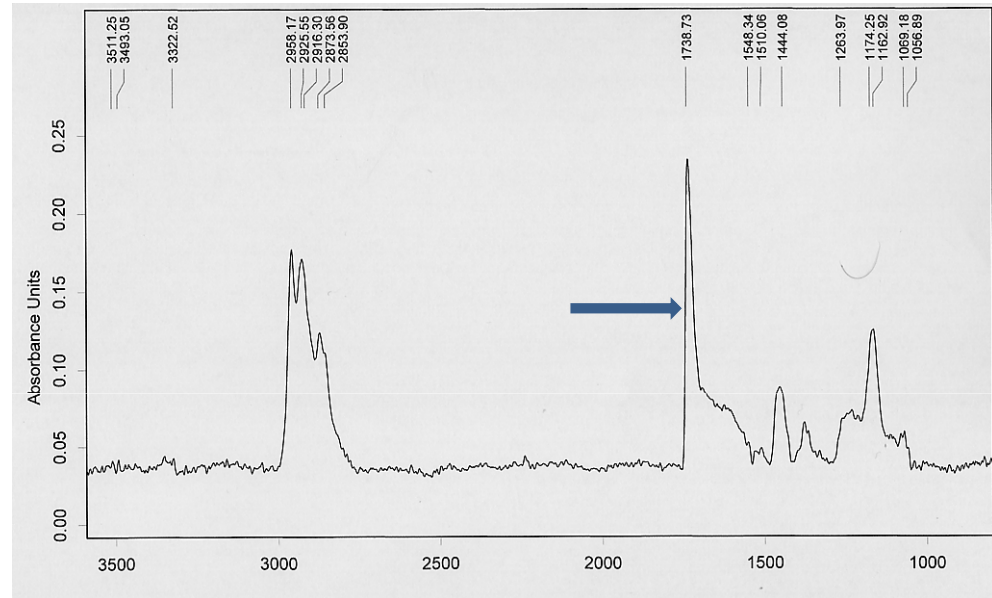
-> surfaces réagissant avec l'**environnement**, gazeux ou liquide

## Modification chimique de la surface (oxydation par exemple)

PS frotté sur substrat inerte (1mm/min  
force 10N, substrat inerte)

**Apparition d'un pic C=O ( $1739\text{cm}^{-1}$ )**

**vérifié par XPS → oxydation**



-> réactions dites **tribochimiques**

**Usure : Très dépendante des conditions expérimentales**  
**Combinaison de plusieurs types d'usure possible**

## Quantification de l'usure :

### Perte progressive de matière

-> diminution de hauteur, mesure de perte de masse ou de volume, mesure de profilométrie...

**Taux d'usure** :  $K = \Delta V / F_N \cdot L$  (K en mm<sup>3</sup>/Nm)

$\Delta V$  : volume usé (mm<sup>3</sup>)

$F_N$  : force appliquée

L : distance de glissement (m)

L'usure doit être mesurée pour les **2 corps** du contact (analyses le plus souvent comparatives)

Analyse des **débris d'usure** : particules qui se détachent

-> **forme** et **taille** caractéristiques du processus d'usure

-> variation de **morphologie** (microscopie), de structure (cristallinité...)

-> changement éventuel de **composition chimique**

## Usure des polymères

Influence de la charge appliquée  $P$ : *seuil critique* : brutale augmentation de l'usure

Influence de la vitesse de glissement  $V$ : Augmente la  $T^\circ$  superficielle : ramollissement, oxydation

Importance du facteur  $PV$  : action simultanée

### Réduction de l'usure :

**Lubrification** avec fluides résistant à l'oxydation, de faible tension de surface (ex :silicone)

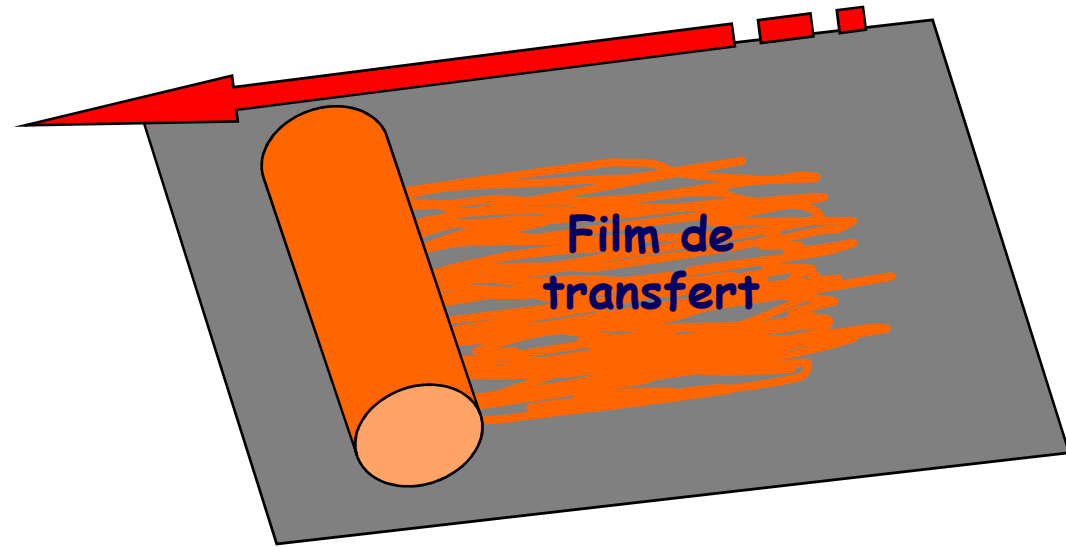
Polymères additivés avec des **charges** :graphite, bisulfure de molybdène, PTFE

### Polytétrafluoroéthylène PTFE (Téflon)

peut être utilisé jusqu'à  $250^\circ\text{C}$

Inconvénient : important **fluage** sous charge

## Transfert



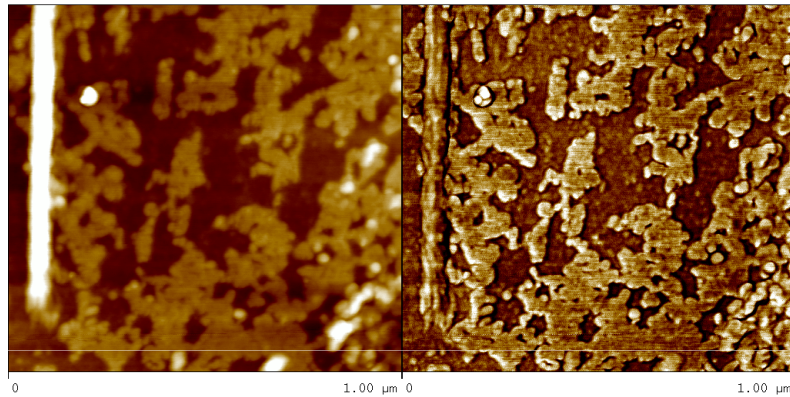
**Friction** d'un polymère sur un substrat : susceptible de générer un film de **transfert**

**Cisaillement interfacial** : susceptible d'induire une **anisotropie**

Mais transfert parfois **difficile** à détecter (faible épaisseur, confinement) et à analyser chimiquement

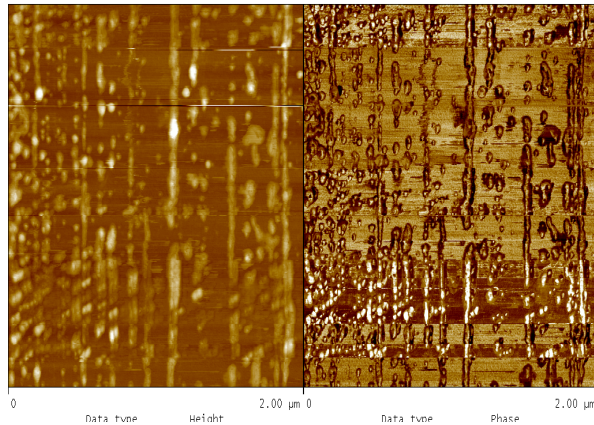
## Exemple :

Film de transfert de PS atactique induit par la friction sur un wafer



Images AFM du transfert :

*Sur substrat hydrophile*



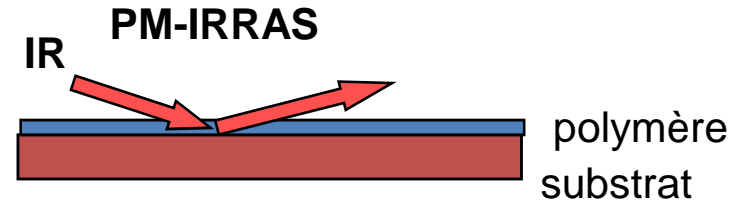
*Sur substrat hydrophobe*

Elzein, T. ; Kreim, V. ; Bistac, S., J. Polym Sci., Part B : Polym Phys 2006, 44

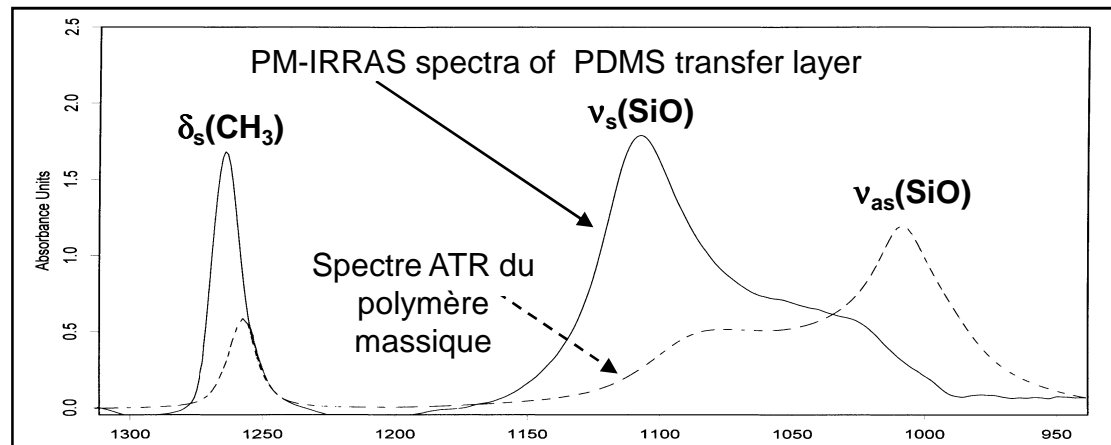
Elzein, T. ; Kreim, V. ; Ghorbal, A. ; Bistac, S., J. Polym Sci., Part B : Polym Phys 2006, 44

# Exemple : Anisotropie du transfert

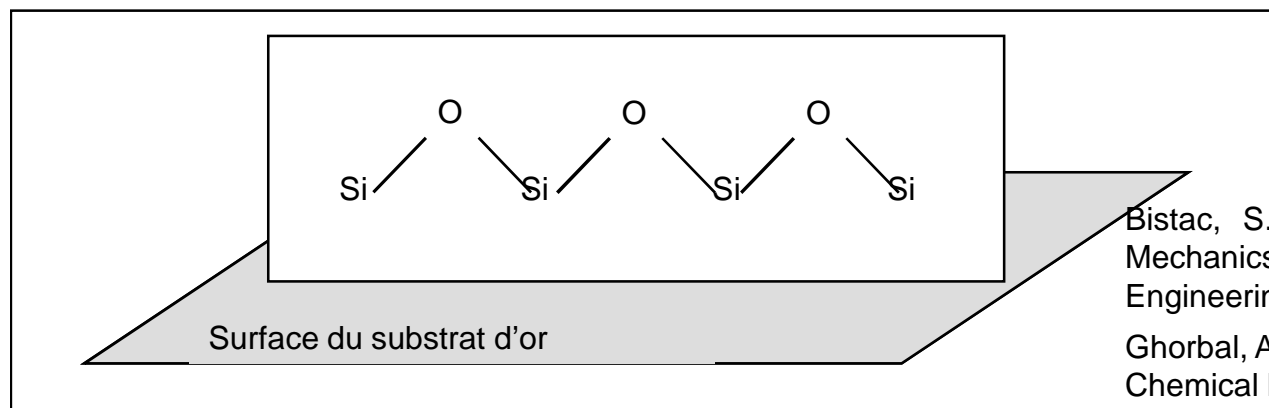
Etude du transfert et de son anisotropie par spectroscopie FTIR en mode réflexion avec modulation de polarisation



Frottement du PDMS sur un substrat doré



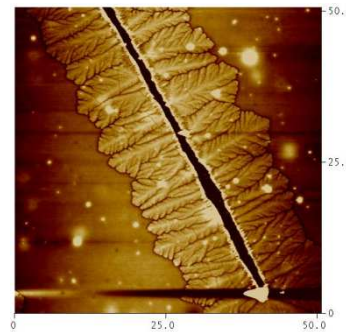
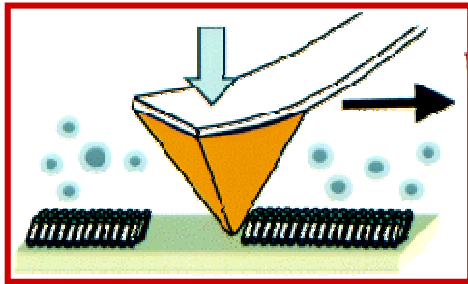
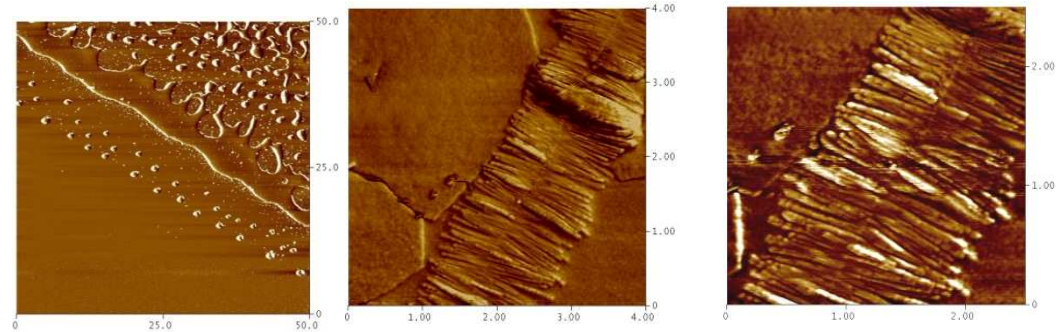
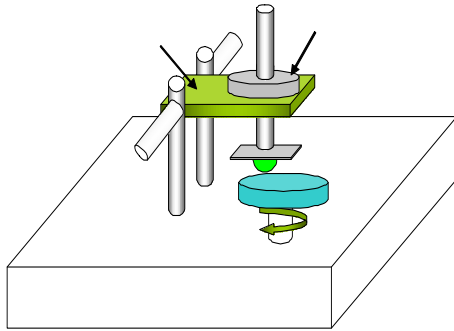
**Chaînes orientées**  
**parallèlement** à la surface  
du substrat  
plan formé par les liaisons  
**Si-O-Si perpendiculaire** à  
la surface, dans le sens  
de la friction



Bistac, S. ; Galliano, A. In Advances in Contact Mechanics : Implications for Materials Science, Engineering and Biology - ed. Transworld2007

Ghorbal, A. ; Ben Arfi, R. ; Bistac, S. ; Brogly, M. Chemical Physics Letters 2007, 443,

# Transfert et cristallisation du polystyrène isotactique induite par la friction



Jradi, K. ; Bistac, S. ; Schmitt, M. ; Reiter, G., *Polymer* **2009**, 50

Jradi, K. ; Bistac, S. ; Schmitt, M. ; Schmatulla, A. ; Reiter, G., *European Physical Journal E* **2009**, 29

Vasilev, C.; Reiter, G. ; Jradi, K. ; Bistac, S. ; Schmitt, M. in *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology* , ed. Springer, **2010**

## Essais de tribologie

Tribomètre *pion sur disque, pion sur cylindre, pion sur plaque*

Friction en circuit fermé (passages multiples) ou en circuit ouvert  
(1 seul passage)

Force normale appliquée via des masses calibrées ou des capteurs

Force de friction mesurée par jauges de contraintes ou de déplacement, aussi capteurs piezo-électriques

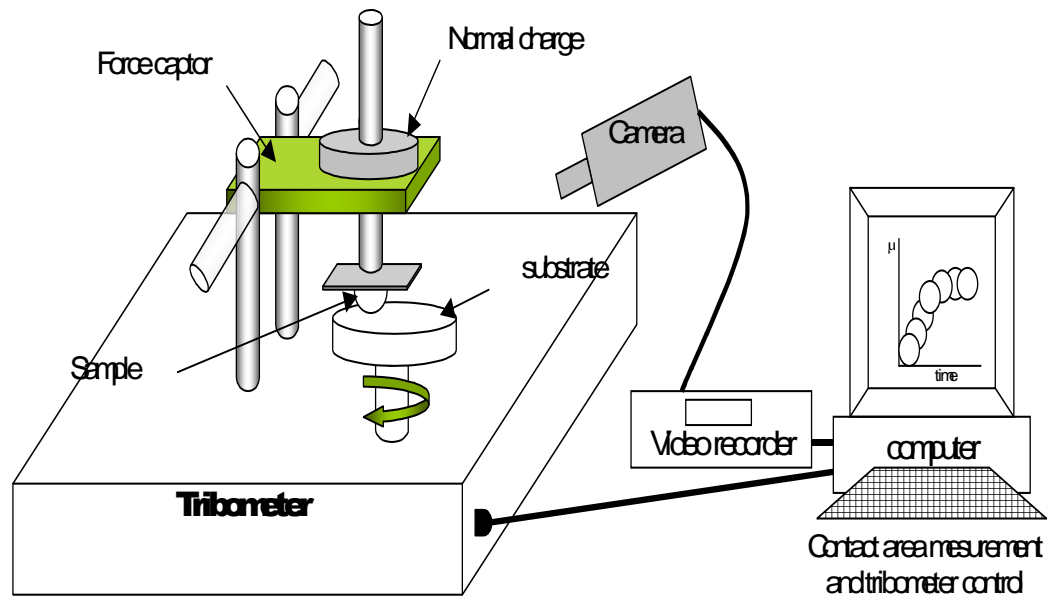
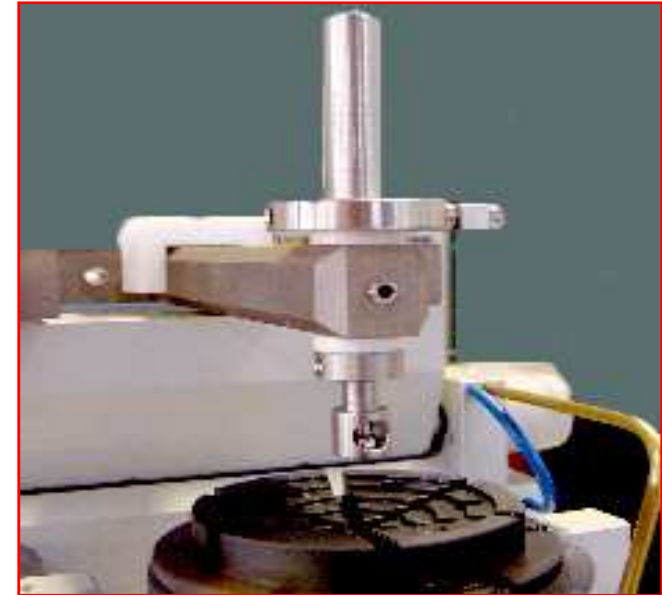
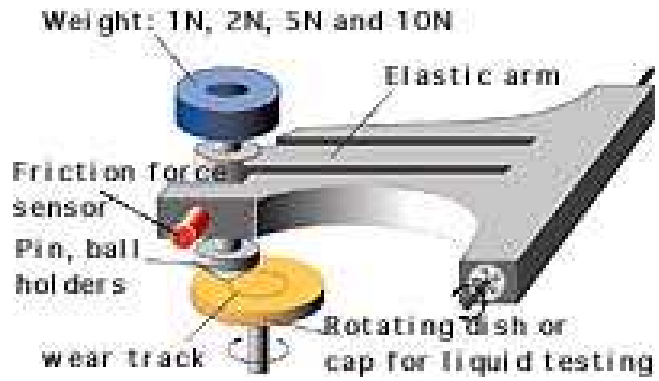
Mesure de la force de friction, à vitesse imposée

*Tests d'abrasion :*

utilisation de *papier abrasif* ou *grains abrasifs libres* entre 2 solides...

Et aussi **usure réelle** des matériaux après utilisation

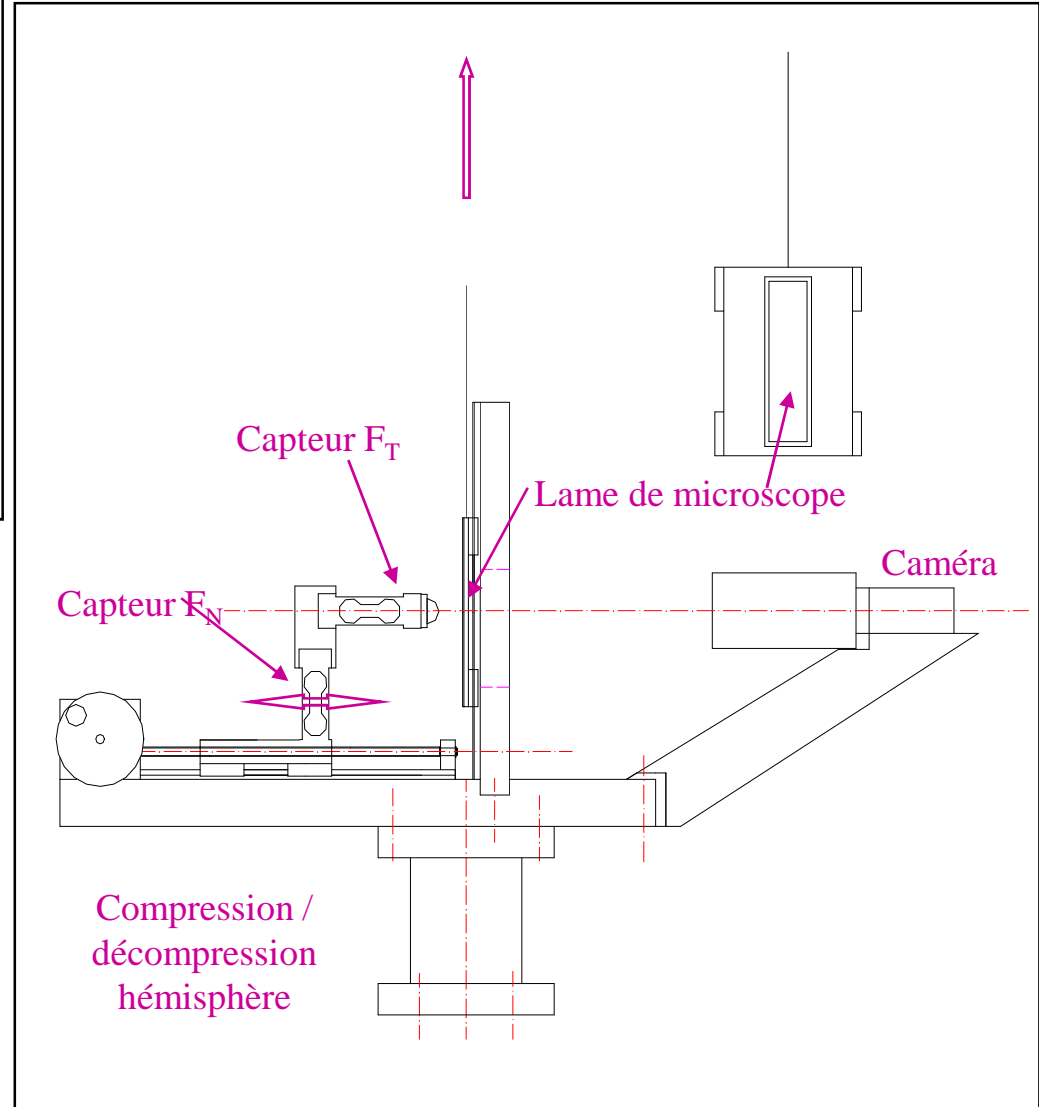
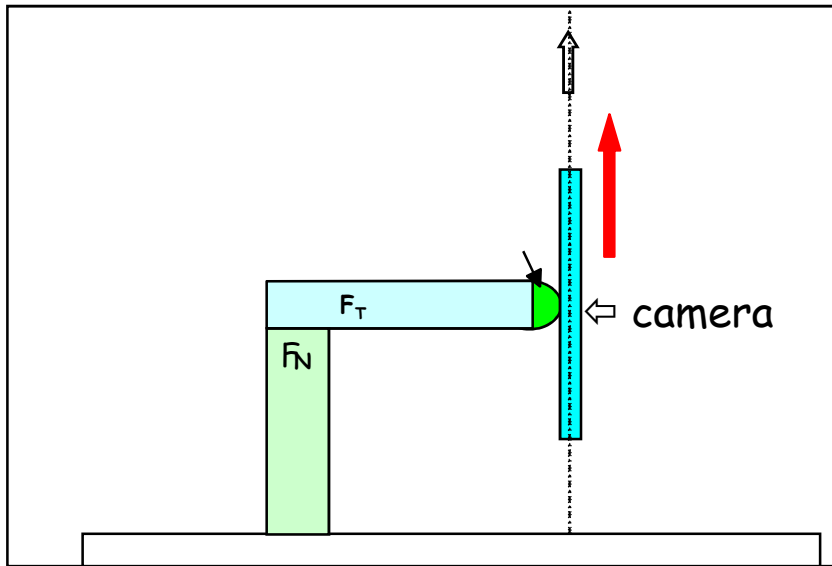
# Tribomètre pion/disque rotatif



## Tribomètre pion/cylindre

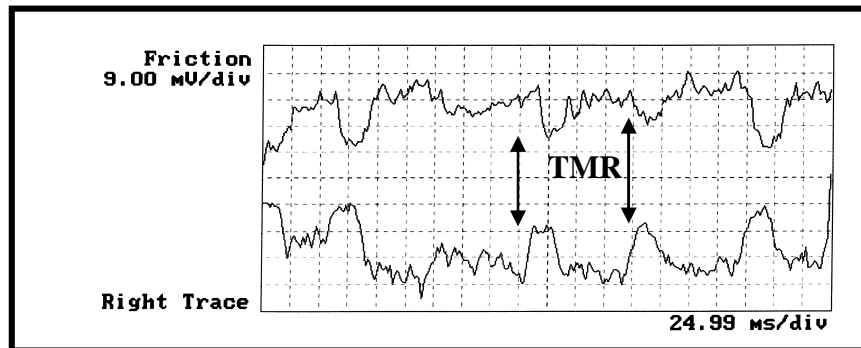
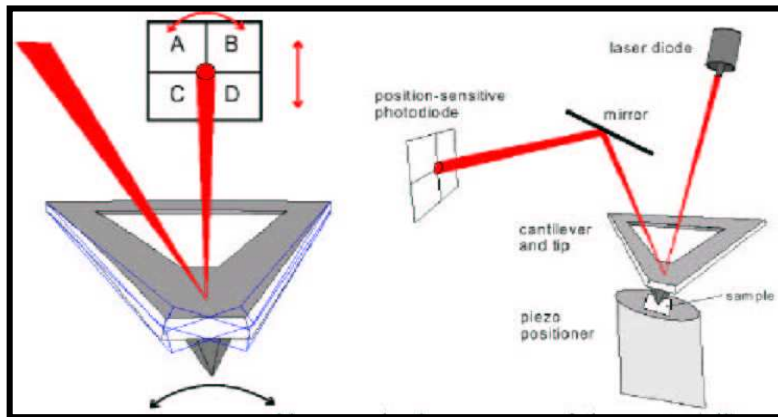
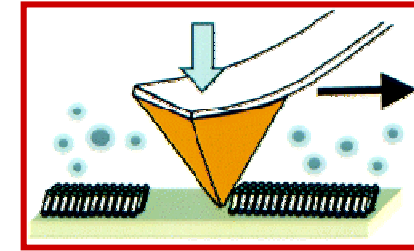


# Tribomètre pion/plan en translation



# Mesure à l'échelle nano : AFM

**Torsion** du cantilever (mode contact)

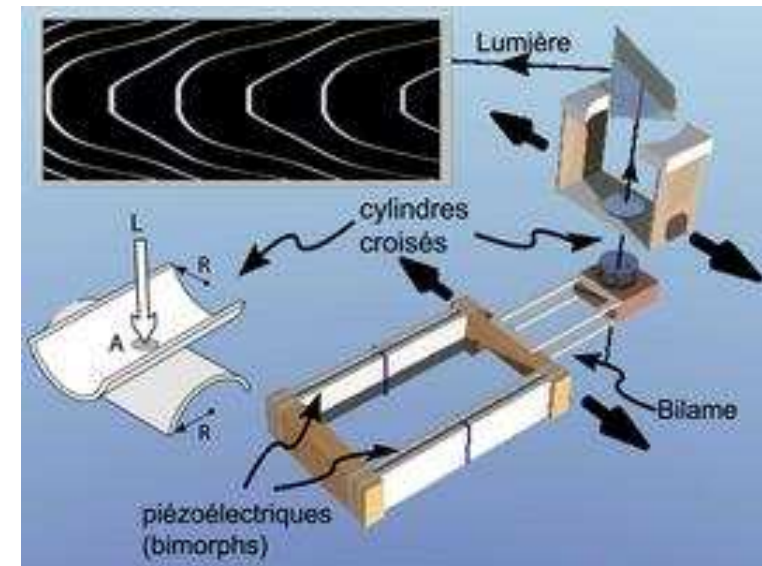


$$\text{Force de friction} = K \times \text{TMR}$$

**Corrélation friction macroscopique et nano-friction souvent complexe**

## SFA - Surface Force Apparatus

Mesure les **forces d'interaction** entre 2 surfaces (feuillet de mica préparés par clivage, lisses à l'échelle moléculaire)



**Pour étude des lubrifiants, tensio-actifs, couches gréffées**

SFA permet de **confiner** un **film nanométrique** dans un contact.

Usure ou **dommage** de la surface aussitôt détectés permet la distinction entre un cisaillement avec ou sans usure

## Essai de rayure (scratch test)

Application d'un **indenteur** (pointe), sous une **force normale** ou une **pénétration** donnée

**Déplacement** de l'échantillon à **vitesse contrôlée**

Mesure de la force tangentielle

Suivi vidéo in situ de la rayure ou analyses post mortem

-> Largeur, profondeur de la rayure, taille du bourrelet, relaxation et cicatrisation...

=> Voir cours Christian Gauthier !

## Conclusion

Comportement tribologique des polymères très **complexe** car

- Adhésion
- Dissipation viscoélastique
- Transitions thermiques, ramolissement.....

Friction peut induire des **modifications chimiques** (oxydation) et **structurales** (cristallinité, anisotropie...)

**Pas de modèle général** : nécessité d'étudier chaque couple polymère/substrat

Influence très importante des conditions expérimentales (vit, T°, force...) et de la géométrie du contact (géométrie, dimensions, rugosité...)

## Démarche

**Quantifier la friction** (tests de friction et d'usure) : quel couple ?, quelle géométrie ? quelles forces et vitesses ? circuit ouvert ou fermé ? quelle durée ou distance...

**Analyse des surfaces** : **initiale** et **post-mortem** (après tests labo ou usage réel)

**Couplage** nécessaire : analyses chimique/physico chimique/topographie...

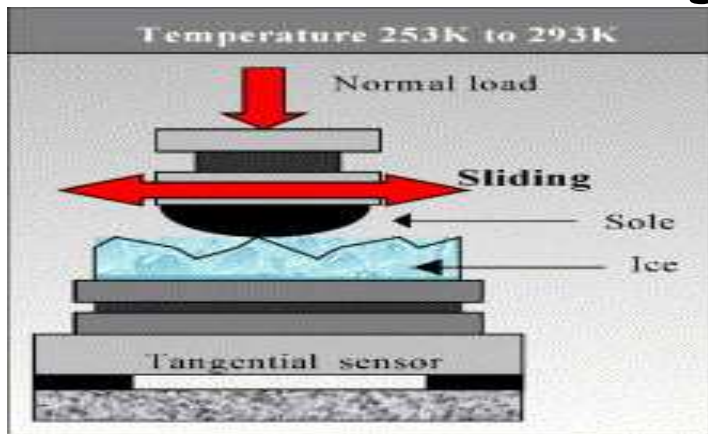
**Comprendre** les mécanismes mis en jeu :

- en amont : à l'**origine** du frottement et de l'usure
- en aval : **engendrés** par le frottement et l'usure

**Optimiser** les matériaux polymères (formulation...)

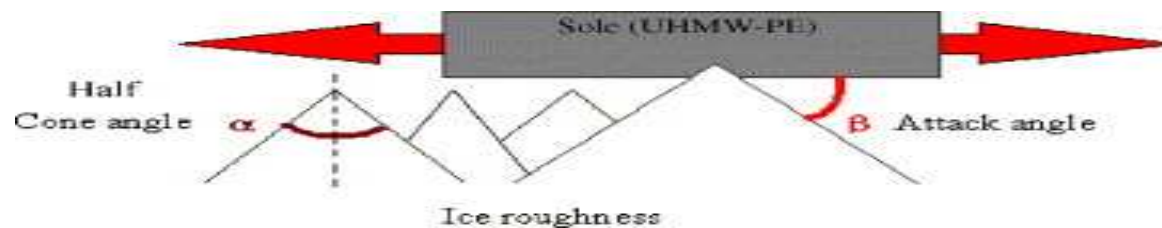
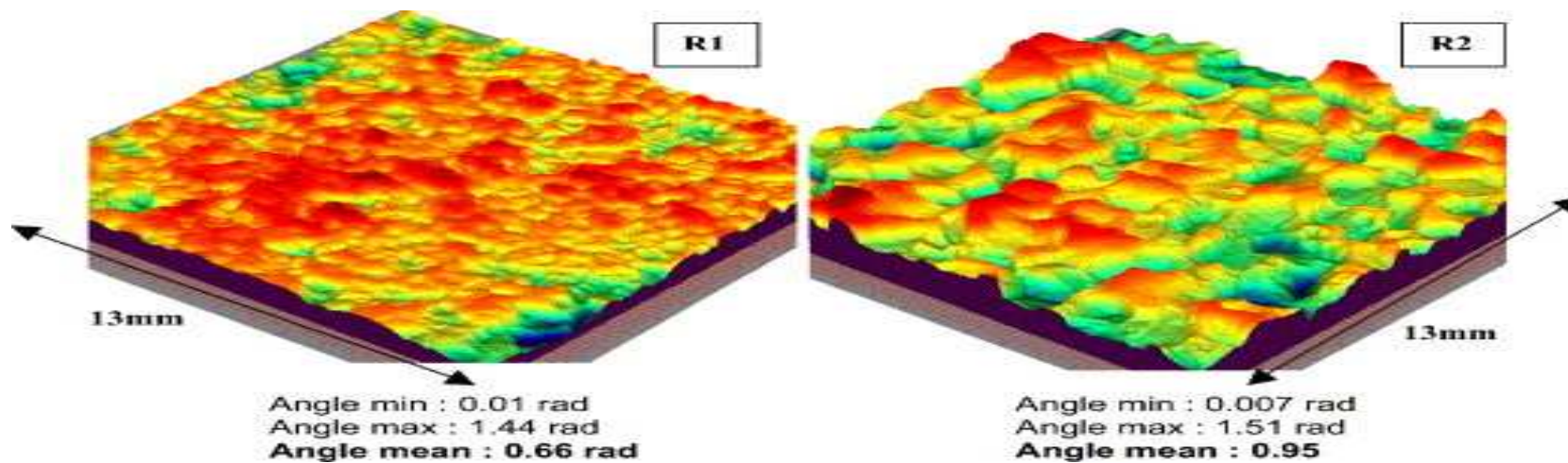
**Phénomènes multiples et complexes :**  
**interprétation souvent difficile, conduisant à une analyse**  
**fréquemment descriptive**

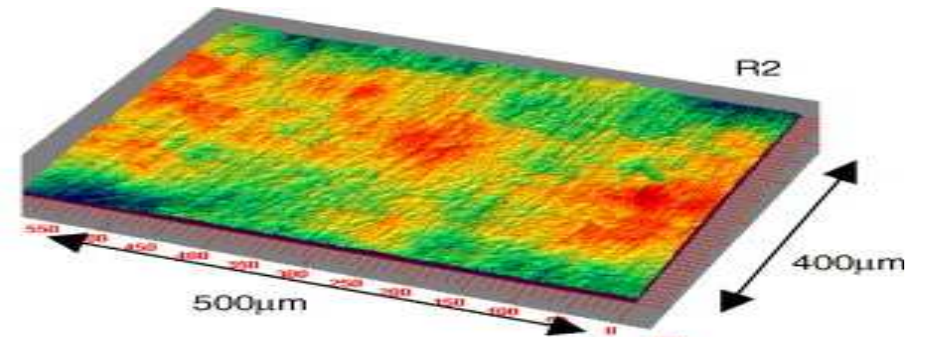
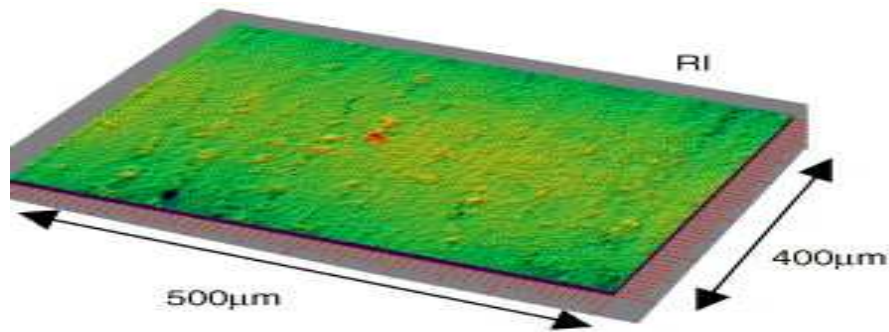
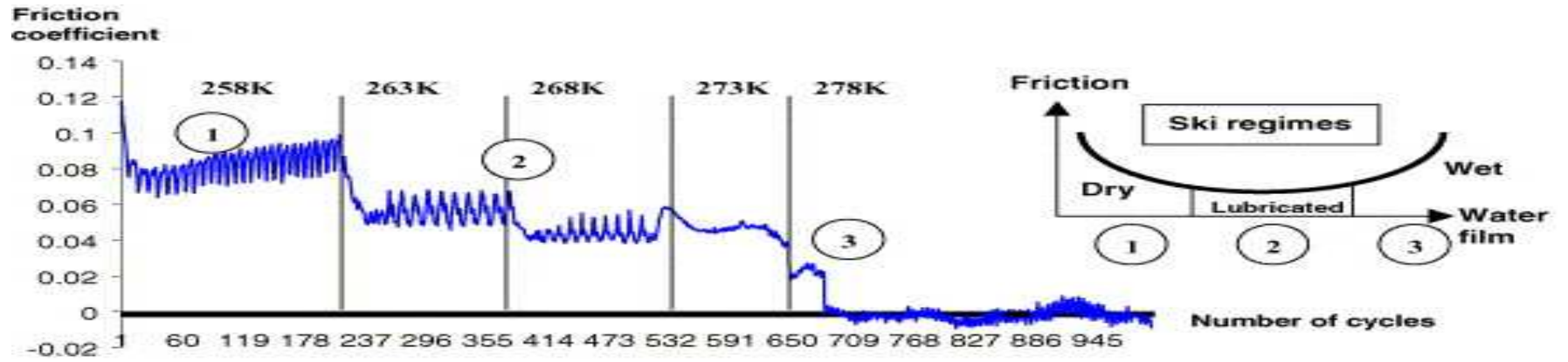
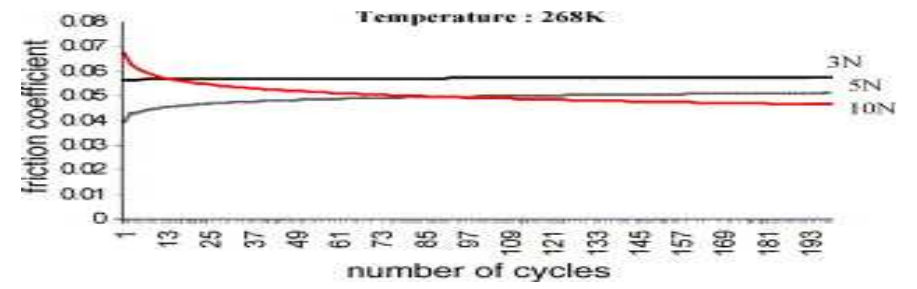
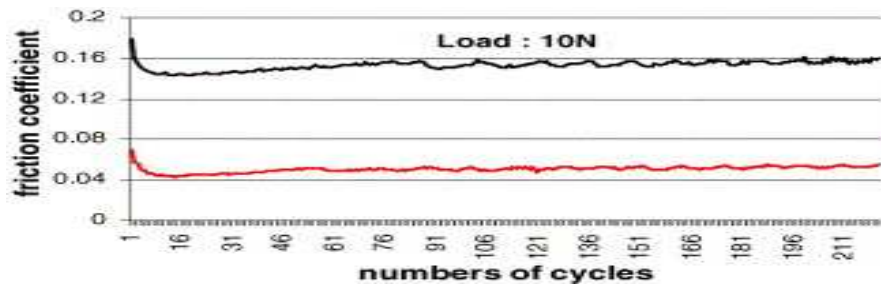
# Friction and abrasive wear of UHMWPE sliding on ice



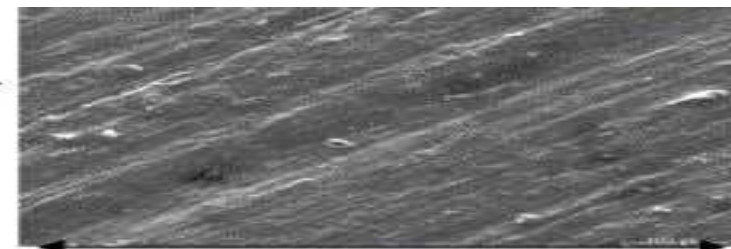
## Friction test characteristics and principle:

- The normal load ( $F_n$ ) is about 10N
- The range of friction length is 10cm
- The speed's friction: 2500  $\mu\text{m/s}$ .
- Trials of friction: multi-pass
- Roughness:  $R_1$  and  $R_2$

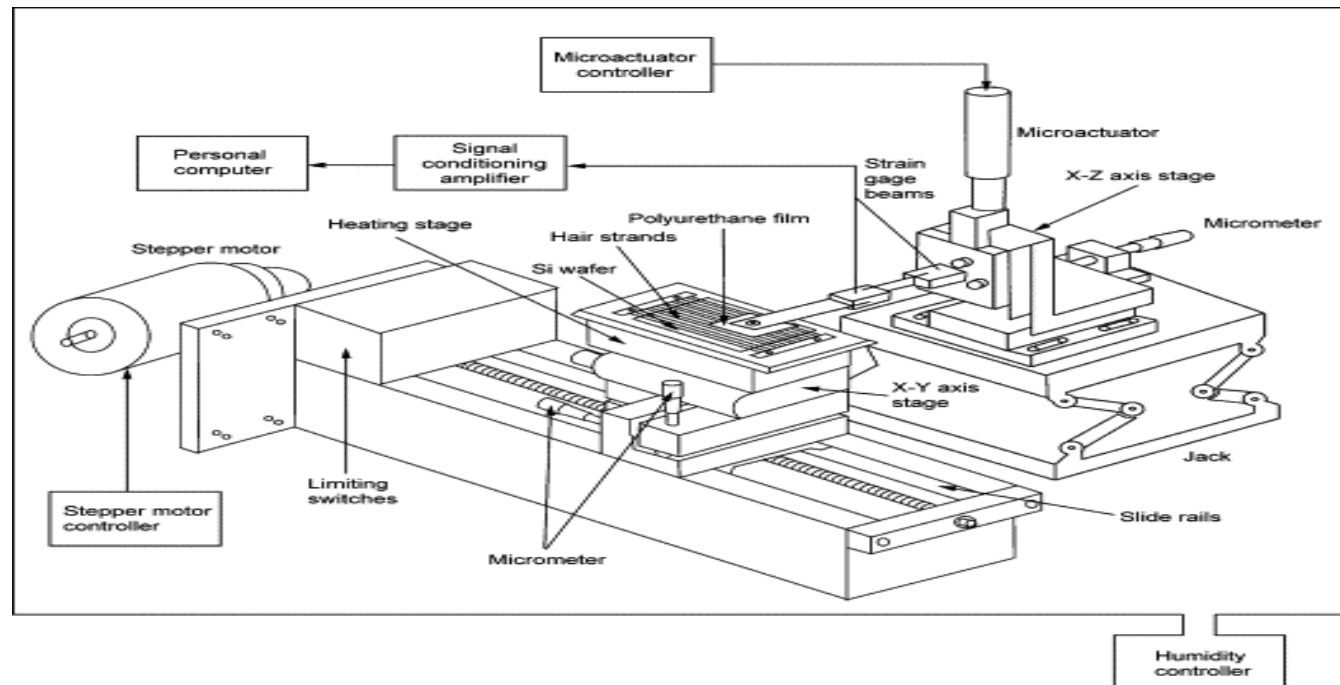
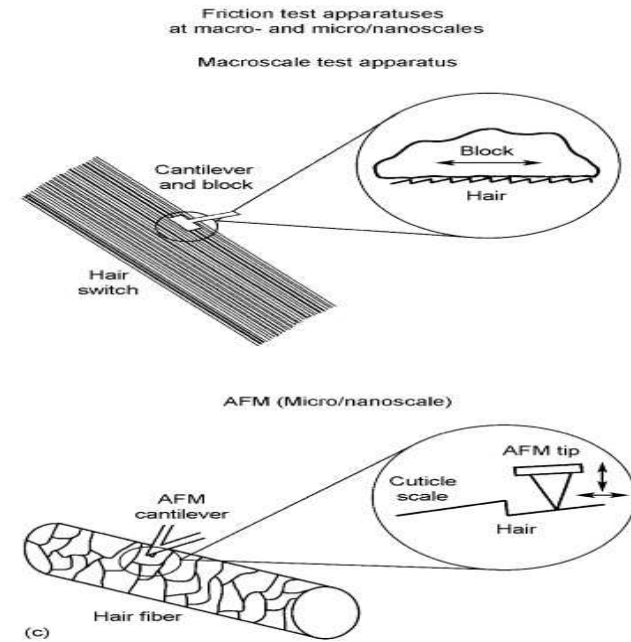
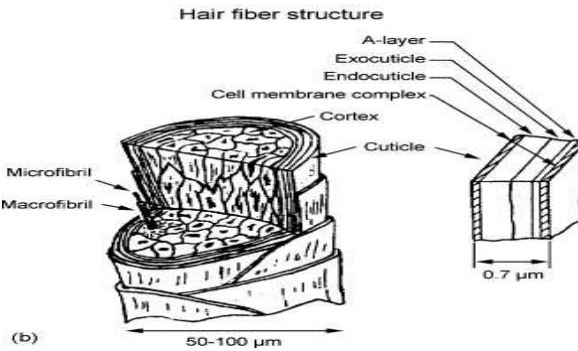
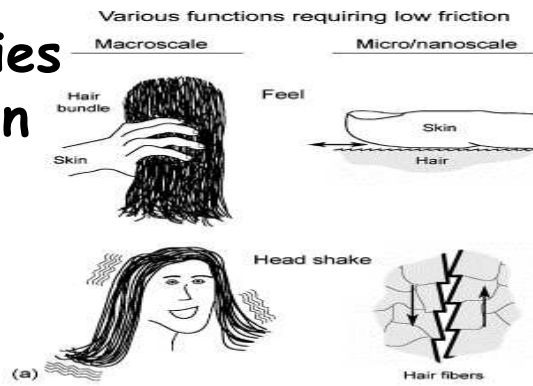




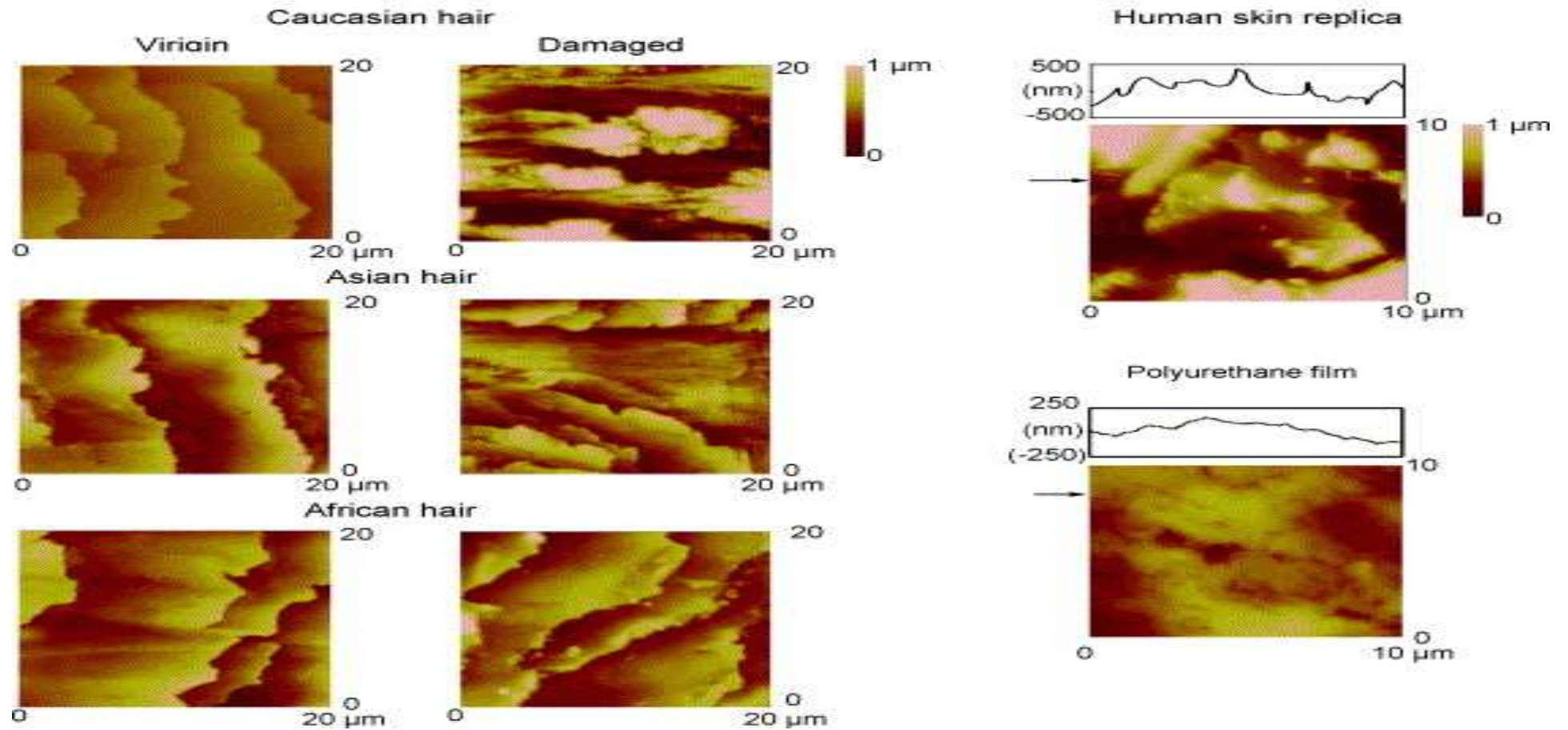
Sliding way



# Friction and wear studies of human hair and skin

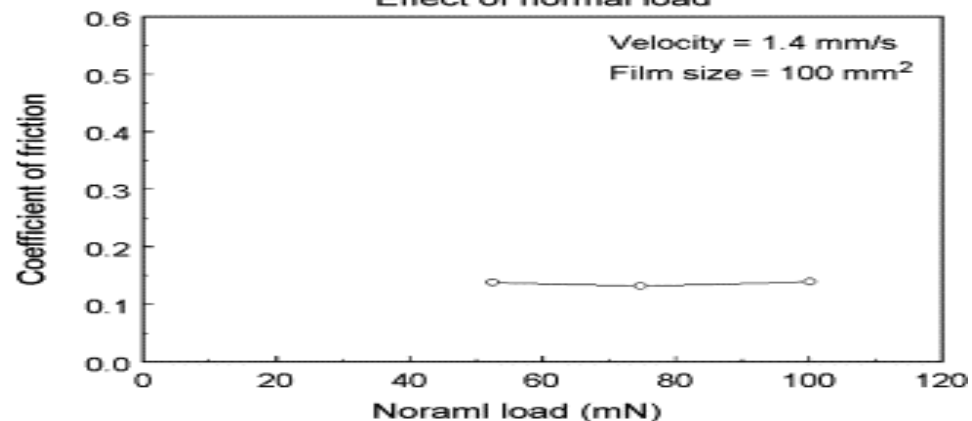


AFM topography of various hair, human skin replica and polyurethane film (synthetic skin)

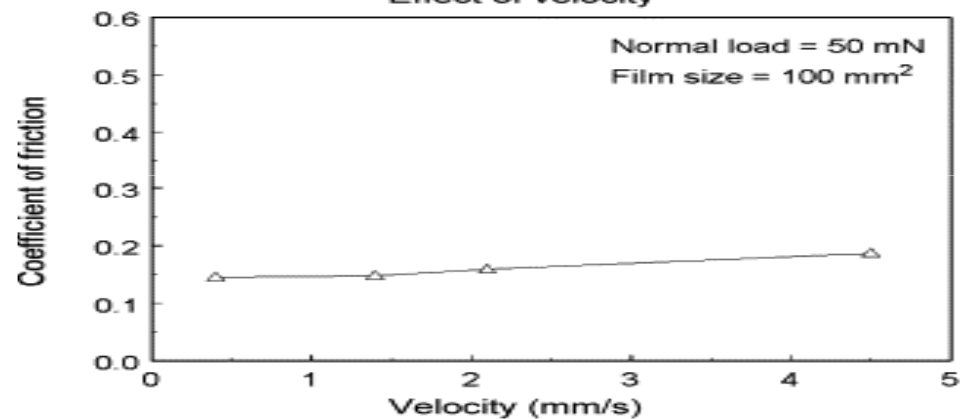


Polyurethane film vs. virgin Caucasian hair  
22°C/50% RH

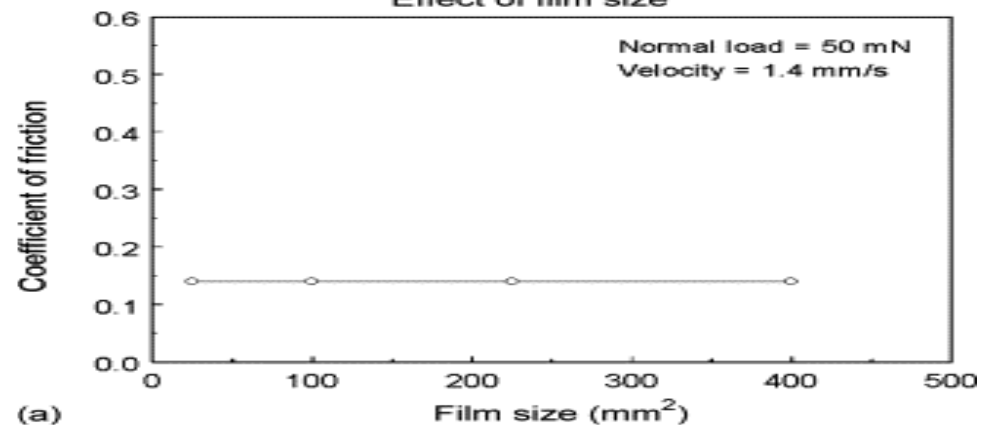
Effect of normal load



Effect of velocity

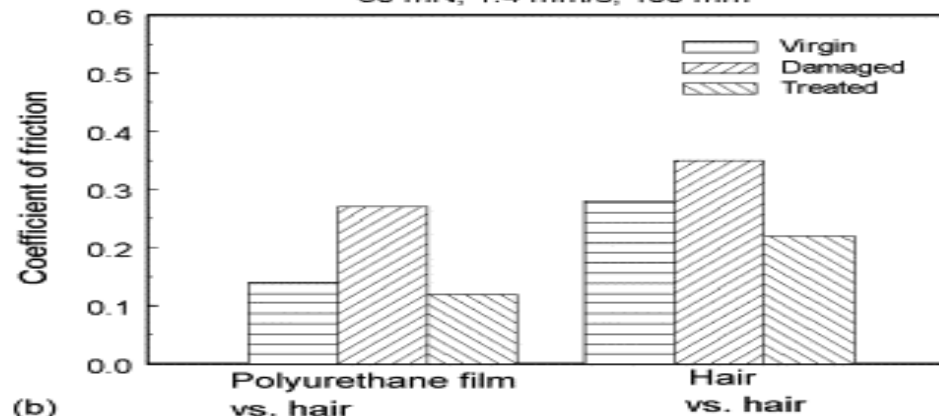


Effect of film size



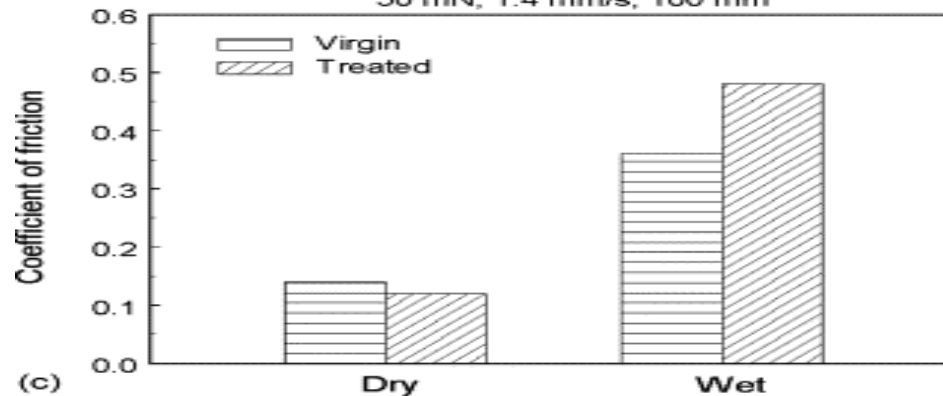
(a)

Caucasian hair  
22°C/50% RH  
50 mN, 1.4 mm/s, 100 mm²

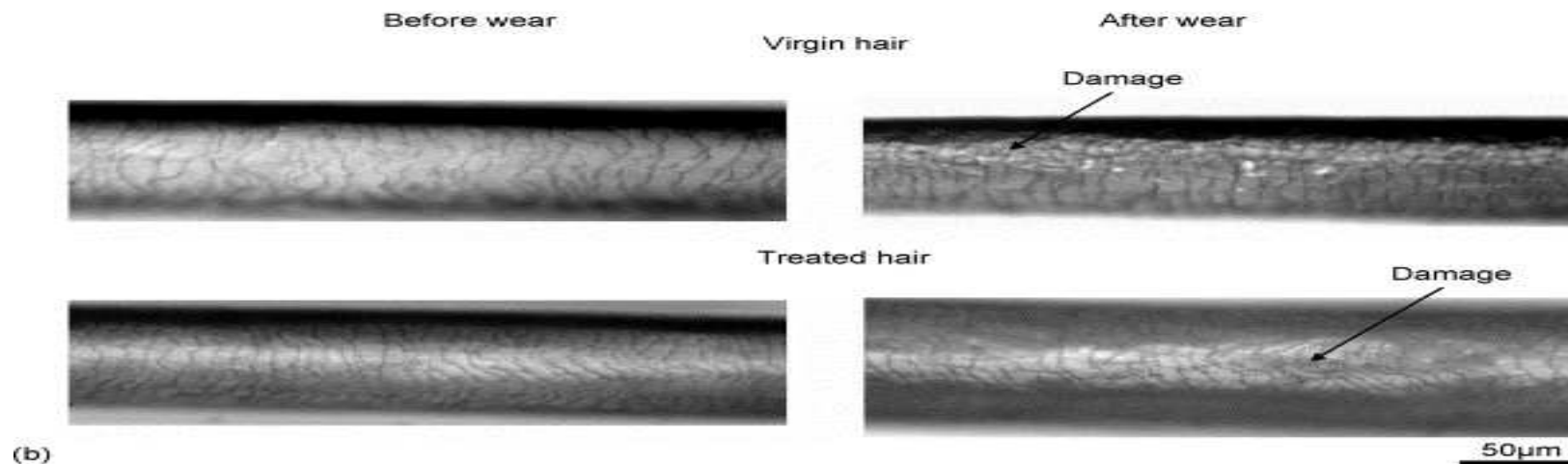
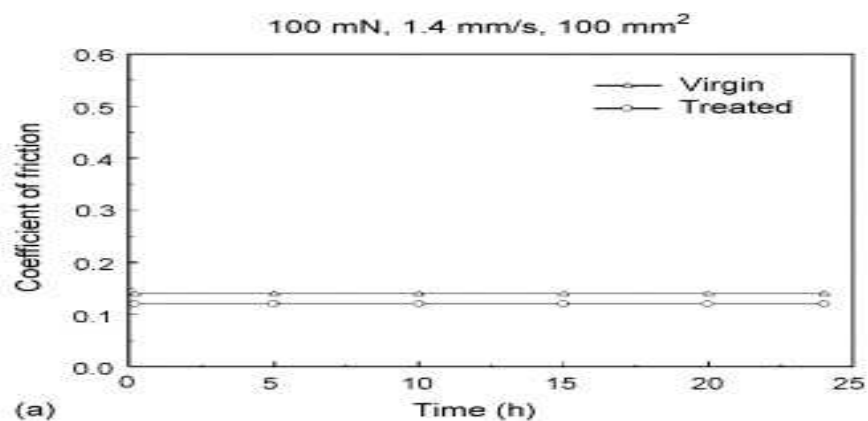
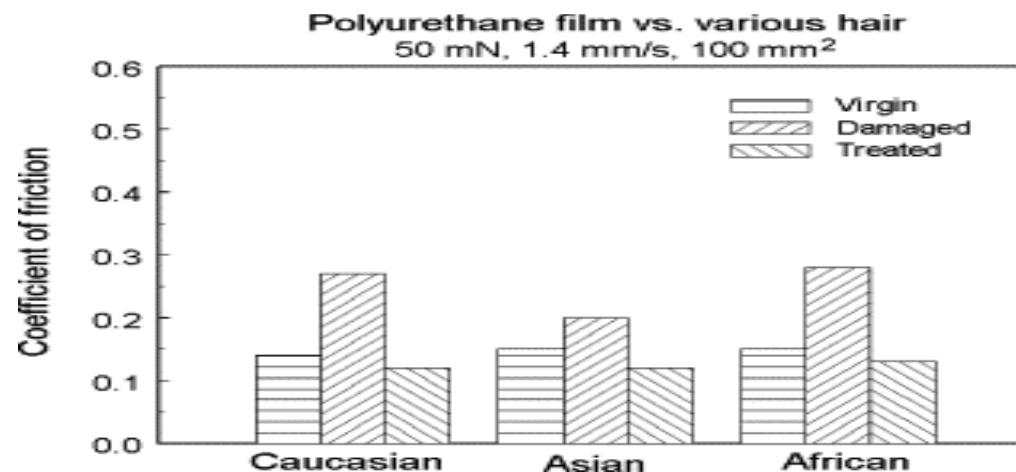


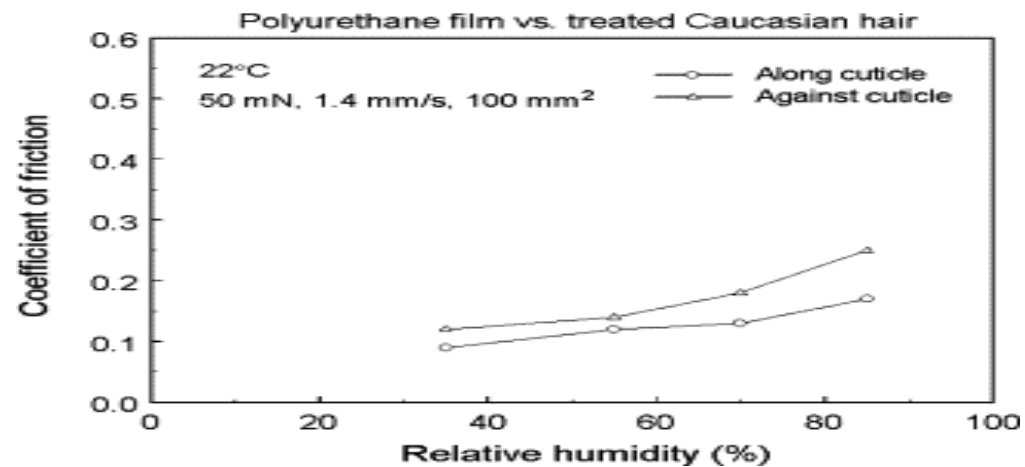
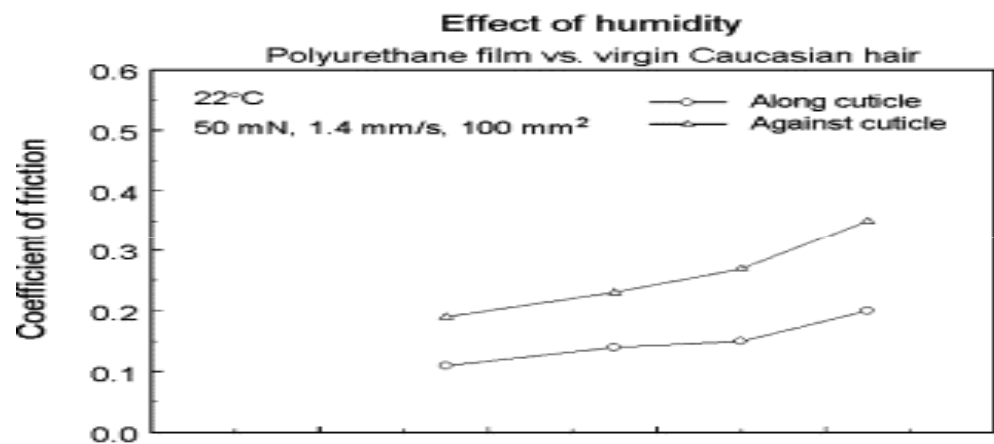
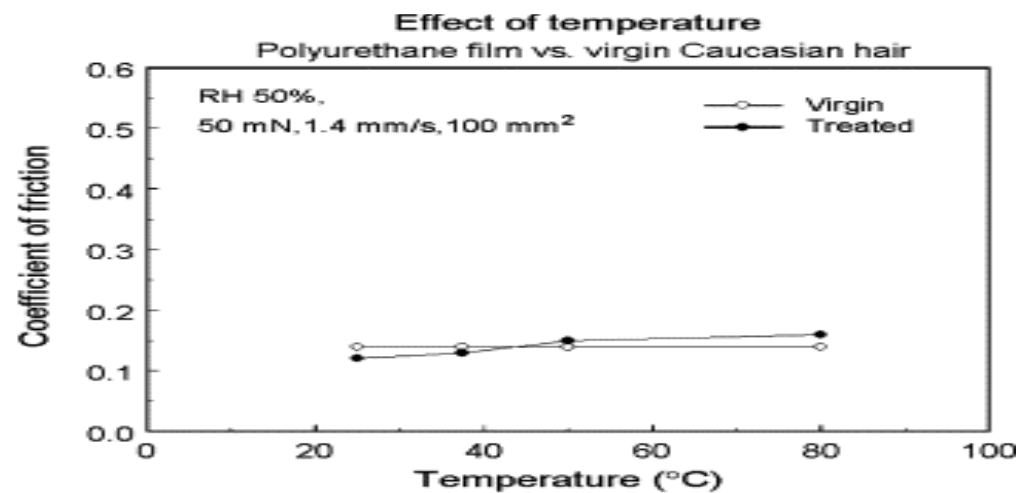
(b)

Polyurethane film vs. Caucasian hair  
50 mN, 1.4 mm/s, 100 mm²

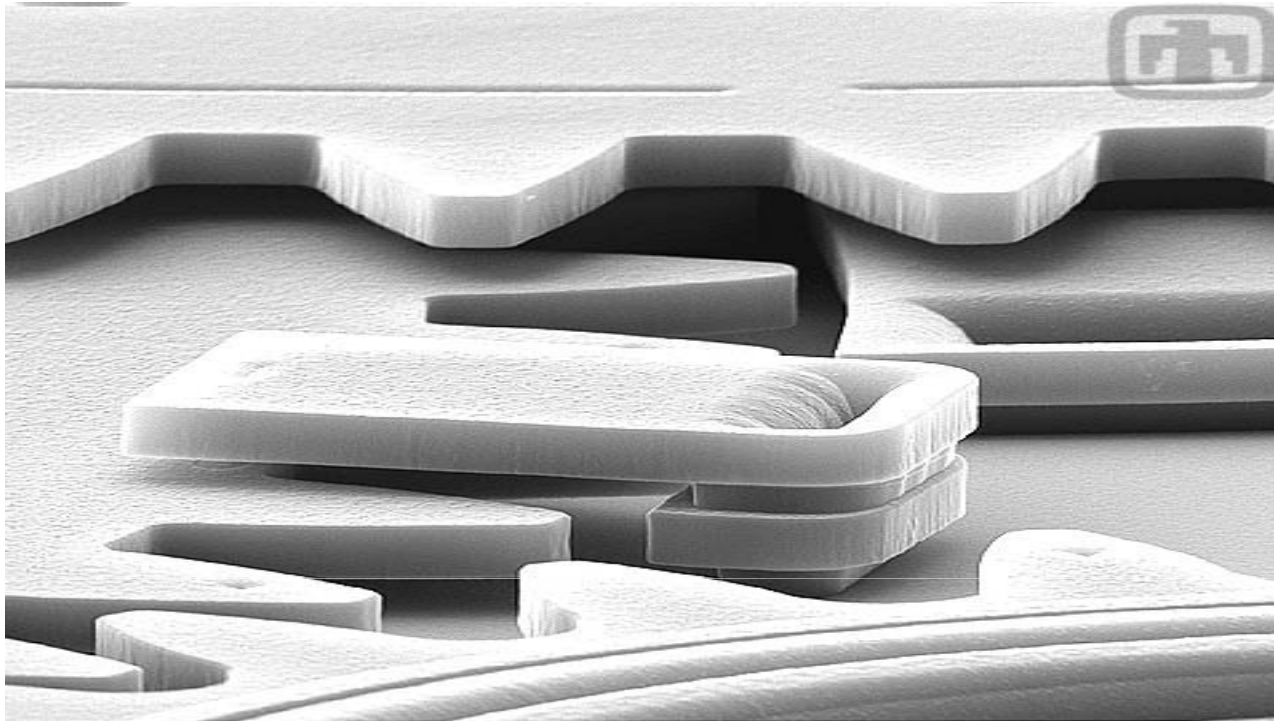


(c)





# Microelectromechanical systems (MEMS) micron-size devices



Courtesy Sandia National Laboratories  
SUMMiT™ Technologies  
[www.mems.sandia.gov](http://www.mems.sandia.gov)