

Mon travail de thèse a été réalisé au laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM) à l'ESPCI Paris sous la direction d'Antoine Chateauminois, d'Emilie Verneuil et d'Yvette Tran, et en collaboration avec Saint-Gobain Research Paris de septembre 2015 à septembre 2018. Mes travaux ont porté sur les phénomènes de transports dans les films minces d'hydrogel. Du fait de leur hydrophilie, ceux-ci sont considérés comme de bons candidats pour des revêtements anti-buée permettant de retarder l'apparition de la buée par sorption de l'humidité. Outre l'hydrophilie du film, sa résistance mécanique, en particulier au frottement, est également essentielle à ce type d'application. A partir de cette problématique industrielle, nous avons fait émerger deux axes d'étude scientifique centrés sur la compréhension des phénomènes de transports dans les films d'hydrogel : l'un sur le gonflement de films soumis à un flux d'air humide, l'autre sur le lien entre les propriétés de mécaniques et frottement et l'écoulement de drainage induit par des contraintes de contact.

L'objectif étant de faire le lien entre ces propriétés physiques et l'architecture des réseaux d'hydrogels, j'ai synthétisé des films micrométriques d'hydrogel modèles de physico-chimie variée et contrôlée. Pour cela, j'ai adapté à mes systèmes d'étude une stratégie de synthèse CLAG (Cross-Linking and Grafting) développée au laboratoire et consistant à réticuler et à greffer simultanément des chaînes de polymère préformées par chimie click thiol-ène à la surface de substrats fonctionnalisés thiol (Figure 1). L'architecture du réseau (densité de réticulation), la nature chimique du polymère et par conséquent l'hygroscopicité et la présence ou non de transitions (LCST ou vitreuse), l'épaisseur des films et leur homogénéité physico-chimique dans l'épaisseur ont pu ainsi être ajustées et maîtrisées.

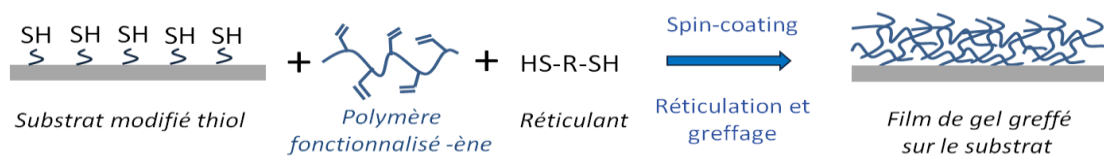


Figure 1 : Stratégie de synthèse des films d'hydrogel. Les chaînes de polymère fonctionnalisées -ène sont déposées par spin-coating sur le substrat modifié thiol en présence de réticulants dithiol. La chimie click thiol-ène permet à la fois le greffage des chaînes sur le substrat et la réticulation entre chaînes.

Je me suis intéressée à la compréhension du gonflement de ces films minces refroidis soumis à un flux d'air humide (Figure 2). La combinaison du développement d'un dispositif expérimental dédié et de la description théorique des résultats obtenus par un modèle convecto-diffusif m'a permis de mettre en évidence les paramètres qui pilotent le gonflement. D'une part, l'hygroscopicité et l'architecture du réseau jouent sur l'épaisseur maximale du film gonflé, de par l'épaisseur initiale et le taux de gonflement. D'autre part, l'hygroscopicité du réseau influence également la vitesse de gonflement des films minces. J'ai en effet montré que le gonflement est gouverné par la diffusion d'eau dans la phase vapeur, qui dépend elle-même des isothermes d'adsorption des films de polymère et donc de leur physico-chimie.

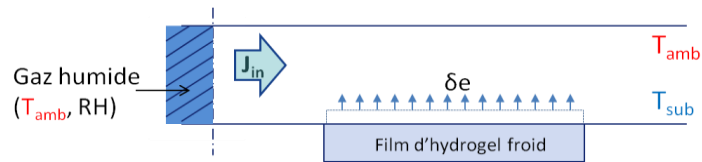


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental de gonflement d'un film d'hydrogel refroidi et soumis à un flux d'air humide contrôlé. La variation d'épaisseur du film  $\delta e$  est mesurée au cours du temps.

Un second volet de l'étude a porté sur les phénomènes de drainage induits dans des contacts confinés entre substrats rigides (verre) et leur incidence sur la réponse mécanique et frictionnelle de films minces (Figure 3). Pour cela, nous avons développé des expériences originales permettant d'associer la mesure des forces de frottement à la détermination de l'état d'hydratation des films au sein des contacts par des mesures interférométriques de la forme du contact et de l'épaisseur du film dans le contact. Nous avons ainsi pu montrer que la force de frottement dans les films minces d'hydrogels confinés mécaniquement provenait essentiellement d'un couplage entre l'élasticité des réseaux et la dissipation visqueuse induite par l'écoulement dans les pores.

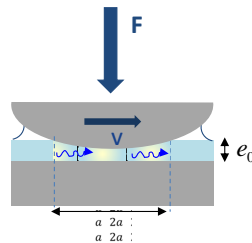


Figure 3 : Schéma du frottement poroélastique d'un film d'hydrogel confiné (avec  $a/e_0 > 1$ ) dans l'eau. Le film d'hydrogel est indenté avec une force constante  $F$  et traduit à vitesse imposée  $v$ .

En collaboration avec un spécialiste de la mécanique de la matière molle à Cornell, le Prof. C.-Y. Hui, nous avons formalisé ces phénomènes au sein d'un modèle de contact poroélastique développé dans la limite des films minces confinés. Ce dernier permet d'explicitier les effets du module élastique et la perméabilité du réseau sur la taille du contact et le temps caractéristique de drainage. La compréhension de ce temps caractéristique nous a permis de prédire de façon quantitative la dépendance en vitesse et en force normale de la force de frottement dans le régime où les temps caractéristiques de contact  $\tau_{res}$  restent faibles devant ce temps poroélastique  $\tau_{poro}$  (Figure 4). Ce modèle relie en outre la réponse frictionnelle des films à leurs caractéristiques physico-chimiques au travers de la densité de réticulation du réseau qui affecte de façon connue son élasticité et sa perméabilité. Dans des régimes de drainage prononcé, la diminution de l'état d'hydratation des films confinés peut enfin conduire à des transitions dépendant de la physico-chimie des réseaux qui n'avaient pas été envisagées auparavant. Grâce à des expériences originales de contact latéral permettant de mesurer le module de cisaillement des films d'hydrogels au cours du drainage, j'ai en particulier montré que la transition vitreuse induite par le drainage de films initialement caoutchoutiques ralentit fortement le flux poroélastique en raison d'une augmentation du module élastique et d'une diminution de la perméabilité. Ces résultats ont des retombées sur l'interprétation de tests d'indentation visant à déterminer les propriétés élastiques et de perméation d'hydrogels.

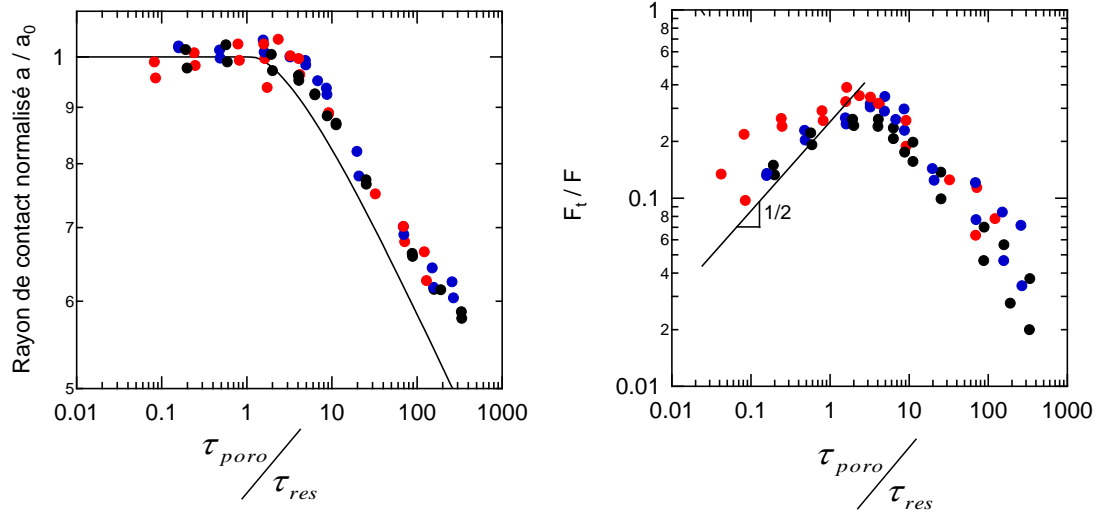


Figure 4 : Prédiction du rayon de contact et de la force de frottement par le modèle poroélastique. Rouge :  $F = 50\text{mN}$ , bleu :  $F = 200\text{mN}$ , noir :  $F = 600\text{mN}$ . Les lignes noires correspondent à la prédiction du modèle poroélastique. A gauche : changements relatifs du rayon de contact  $a$  normalisé par le rayon de contact initial  $a_0$  en fonction du rapport entre le temps poroélastique  $\tau_{poro}$  et le temps caractéristique de contact  $\tau_{res}$ . A droite : force de frottement normalisée par la force normale appliquée  $F_t/F$  en fonction du rapport entre le temps poroélastique  $\tau_{poro}$  et le temps caractéristique de contact  $\tau_{res}$ .

La compréhension fondamentale des mécanismes de transport dans les films minces d'hydrogels développée dans le cadre de la thèse présente pour Saint-Gobain un certain nombre de retombées utiles au développement de revêtements anti-buée : elle permet d'identifier les paramètres physico-chimiques et environnementaux pilotant le temps d'apparition de la buée ou encore d'optimiser la densité de réticulation de réseaux afin de diminuer, dans des conditions d'application données, les forces de frottement pouvant conduire à l'endommagement des films.