

plus gros et moins mobile, soit attaché à un polymère. Mais le moteur de la séparation des charges ioniques reste à élucider.

Un échange de charges peut aussi se produire quand les polymères ne contiennent pas d'ions mobiles, auquel cas un mécanisme supplémentaire doit intervenir. En 2008, Logan McCarty et George Whitesides, de l'Université Harvard, ont proposé l'hypothèse que dans la mince couche d'eau qui sépare les deux polymères, les molécules d'eau se dissocient et les ions hydroxyde (OH^-) s'adsorbent sur l'une des surfaces.

Reste que des expériences réalisées en 2011 par Bartosz Grzybowski et ses collègues de l'Université Northwestern ont montré que l'échange de charges peut avoir lieu entre deux polymères non ioniques en l'absence totale d'eau. Cela indique donc l'existence d'un mécanisme distinct à la fois de celui proposé avec les ions hydroxyde et de celui par transfert d'ions. L'ensemble des diverses observations suggère que différents mécanismes sont en jeu et se manifestent selon les matériaux ou les conditions du contact.

Des échanges de matière

Dans l'expérience de B. Grzybowski, quel pouvait être le mécanisme en jeu s'il ne s'agissait ni d'électrons ni d'ions ? Un troisième scénario est apparu ces dernières années, grâce aux outils d'analyse électrique, chimique et électrochimique des surfaces. Il correspond à un transfert de matière et de charges entre les surfaces lors de l'application d'une force mécanique importante (contacts impliquant une pression, un frottement ou un cisaillement).

On sait depuis longtemps que le contact d'un polymère avec un autre matériau peut avoir pour effet de transférer une partie du polymère d'une surface à l'autre. En 2011, à l'aide de la microscopie à sonde de Kelvin (une technique d'analyse à haute résolution des propriétés électriques d'une surface), B. Grzybowski et son équipe ont prouvé que quand deux polymères sont pressés l'un contre l'autre, puis séparés, le transfert de matériau peut s'accompagner d'un échange de charges à l'échelle nanométrique. Depuis des siècles, on supposait que les charges acquises par contact sur chaque surface étaient homogènes, l'une des surfaces étant uniformément positive et l'autre uniformément négative. L'équipe de B. Grzybowski a montré que, bien que chaque surface développe une charge nette

L'AUTEUR



Meurig WILLIAMS a travaillé sur la triboélectricité au Centre de recherche Webster

de la Société Xerox à New York. Il détient 11 brevets américains.

Article publié avec l'aimable autorisation de *American Scientist*.

soit négative, soit positive, elle présente en fait une mosaïque aléatoire de régions de taille nanométrique et diversement chargées, la charge nette étant égale à la somme algébrique des charges de chacune de ces régions (voir la figure 6). Cette découverte signifie que davantage d'éléments chargés sont échangés qu'on ne le supposait auparavant : environ 100 fois plus.

Diverses techniques de spectroscopie et d'analyse chimique des surfaces ont révélé la présence d'espèces oxydées, dont on pense qu'elles sont responsables de la charge. Ce mécanisme de transfert de matériau a représenté une avancée décisive en cela qu'il était le premier à s'écarter des scénarios de transfert d'électrons ou d'ions. En outre, une description du mécanisme permet de comprendre le déroulement du transfert de charges. En pressant deux polymères

Xerox et Kodak, un duel de brevets

Les premiers photocopieurs Xerox ont été introduits dans les années 1960. Ils reposent sur le procédé nommé électrophotographie, breveté en 1942 par Chester Carlson. Celui-ci proposa son brevet à Kodak qui refusa, et le vendit finalement à Xerox.

Pour fonctionner, le photocopieur est composé d'un cylindre dont certaines zones ont été chargées électriquement. Le toner, encre sous forme de poudre, est aussi chargé, de signe opposé à celui du cylindre. Ainsi, seules les régions chargées du cylindre attirent l'encre, laquelle est ensuite déposée sur le papier.

Le toner est chargé par le contact avec des « porteurs », des billes de 100 micromètres de diamètre enduites en partie de polymères. Les compositions du toner et du porteur sont choisies pour obtenir le meilleur effet triboélectrique possible.

La conception des premiers photocopieurs Xerox était empirique, sans compréhension théorique de la triboélectricité, avec des résultats de qualité médiocre. Au début des années 1970, quand l'auteur s'est intéressé au phénomène, certaines innovations ont permis

d'améliorer le rendu des copies. Mais, à la même époque, la Société Kodak avait déposé plusieurs brevets dans ce domaine d'activité. Au sein de Xerox, une équipe fut constituée (dont faisait partie M. Williams) pour étudier la possibilité que Kodak se lance sur ce marché. M. Williams avait en charge l'étude du toner et avait conclu que Kodak était prêt à entrer sur le marché des photocopieurs, contre l'avis général de l'équipe.

En 1975, Kodak lançait son premier copieur, l'*Ektaprint*, avec une qualité d'impression supérieure. Pourquoi une telle différence ? La technologie adoptée par Kodak était très différente de celle utilisée par Xerox. Mais le point crucial

identifié par l'auteur était la nature des porteurs dans le toner. Le choix de Kodak a porté sur des charges positives dans le toner, par opposition à des charges négatives chez Xerox. En effet, les chimistes de Kodak ajoutaient des sels d'ammonium quaternaire (constitué d'un cation d'azote lié à quatre groupes hydrocarbonés) qui permettaient de mieux engendrer et contrôler les charges positives dans le toner. Le résultat était une qualité d'impression bien supérieure.

Rapidement, Xerox se rendit compte qu'il fallait utiliser la technologie développée par son concurrent. L'étude précise du système de Kodak conduisit Xerox à déposer plusieurs brevets directement inspirés de ceux de Kodak entre 1980 et 1987.

Cependant, Kodak n'a jamais contesté ces brevets, fondés sur ses propres inventions, qui ont permis à Xerox de fabriquer les photocopieurs de meilleure qualité et ainsi dominer le marché.

Dès lors que Xerox avait mis au point des appareils fournissant une bonne qualité de copies, la motivation pour étudier les mécanismes de la triboélectricité prit fin.



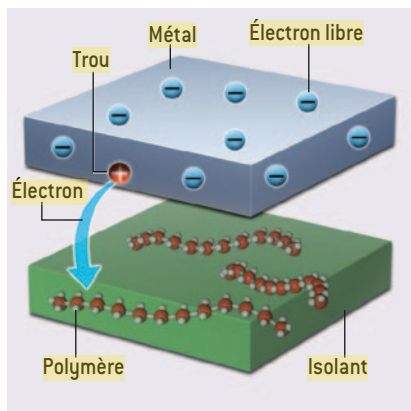
© Shutterstock/Maksym Bondarchuk

l'un contre l'autre, puis en les séparant, de petits agrégats de matière passent d'une surface à l'autre. Pour que ce processus ait lieu, des liaisons chimiques covalentes doivent se rompre, ce qui formerait des radicaux libres, constitués de fragments de polymères, aux deux sites de la rupture. Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules ayant des électrons non appariés, ce qui les rend chimiquement très réactifs, et on pense qu'ils réagissent avec l'oxygène et l'eau ambiants pour former les espèces chargées, par un échange d'électrons lors de réactions d'oxydoréduction.

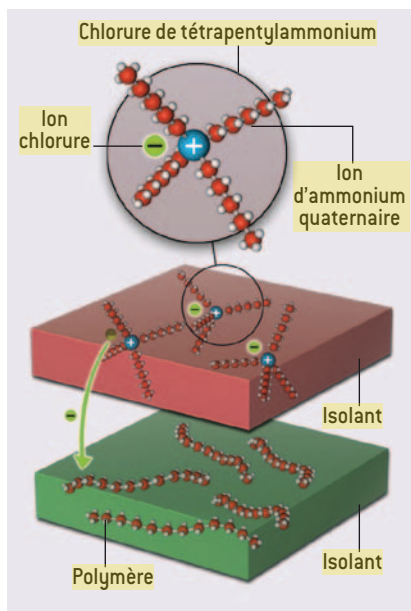
En 2012, Fernando Galembeck et ses collègues de l'Université de Campinas, au Brésil, ont fait franchir à ce mécanisme de transfert de matériau une étape supplémentaire. Du téflon (ou polytétrafluoroéthylène) et du polyéthylène ont été pressés et tordus l'un contre l'autre. Après séparation, l'équipe a trouvé des domaines ou motifs chargés positivement et négativement, analogues à ceux qu'avait signalés l'équipe de B. Grzybowski. Les fragments de matériau extraits des surfaces au moyen de solvants ont été identifiés comme étant des polymères ionisés. La plupart des résidus de téflon étaient de charge négative, et la plupart des résidus de polyéthylène de charge positive.

Une mosaïque de zones diversement chargées

L'équipe de F. Galembeck a proposé le mécanisme suivant : la température élevée aux points de contact, où il y a frottement, plastifie (diminue la rigidité) ou fait fondre la couche superficielle des deux polymères, qui se mélangent (voir la figure 5). Les forces de cisaillement brisent quelques polymères, lesquels deviennent des radicaux libres. Le transfert d'électrons des radicaux de polyéthylène aux radicaux de téflon (plus électronégatifs) transforme ces radicaux libres en polymères ionisés respectivement positifs et négatifs. Or ces polymères ionisés sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles ont une partie hydrophile et une autre hydrophobe. Du fait de cette propriété amphiphile et parce que le téflon et le polyéthylène ne sont pas miscibles, les polymères ionisés se disposent en petits réseaux formant en surface une



3. L'ÉCHANGE DE CHARGES entre un métal et un matériau isolant correspond à l'extraction d'électrons libres du métal.



4. L'ÉCHANGE D'IONS intervient entre deux isolants. Ici, l'ion chlorure d'un sel – du chlorure de tétrapentylammonium – est transféré au second matériau. Les ions d'ammonium quaternaire sont trop volumineux pour être échangés.

mosaïque de zones chargées positivement ou négativement.

Une comparaison des travaux des équipes de F. Galembeck et de B. Grzybowski illustre le rôle primordial de l'échange des charges, lequel dépend des propriétés du polymère et de la nature des contacts. La contribution de chacun des facteurs que F. Galembeck a identifiés dans le mécanisme de transfert de matériau dépend, entre autres, des propriétés viscoélastiques, topographiques et chimiques des polymères utilisés.

Des transferts qui dépendent du contact et des matériaux

Par exemple, on peut s'attendre à ce que l'effet de plastification soit moins important ou la quantité de matériau fondu soit plus faible dans les légers contacts que dans les contacts à cisaillement ou frottement intenses, en raison des températures inférieures atteintes. Des propriétés inhérentes aux polymères peuvent aussi intervenir sur la fusion, telle la température de transition vitreuse, stade où les propriétés d'écoulement du matériau sont modifiées sans qu'il y ait changement de la structure moléculaire. Le matériau fond plus s'il est souple et élastique que s'il est rigide.

La nature des molécules est cruciale. Ainsi, la facilité avec laquelle les liaisons se rompent différerait entre le polydiméthylsiloxane (PDMS), un polymère à squelette de silice et oxygène, employé par B. Grzybowski, et les polymères à ossature de carbone utilisés par F. Galembeck. La rupture de chaînes d'un polymère mou tel que le PDMS peut se produire à des températures basses, dans des contacts à faible pression et faible frottement, les chaînes polymériques s'enchevêtrant à l'interface et se brisant au moment de la séparation. Ces enchevêtrements sont accentués dans les polymères à squelette de silice et oxygène par la présence d'oligomères – des fragments de polymère. Ces substances sont en équilibre dynamique : elles sont en permanence modifiées par la rupture et la formation des liaisons silice-oxygène, sans altération du polymère. Dans le mécanisme de transfert de matériau, l'apport d'énergie mécanique au cours du contact des polymères entraîne facilement la rupture de ces chaînes et la création de charges électrostatiques.