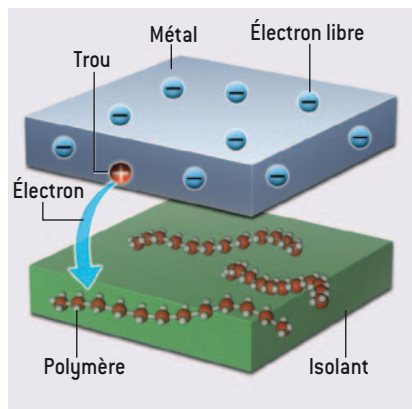


l'un contre l'autre, puis en les séparant, de petits agrégats de matière passent d'une surface à l'autre. Pour que ce processus ait lieu, des liaisons chimiques covalentes doivent se rompre, ce qui formerait des radicaux libres, constitués de fragments de polymères, aux deux sites de la rupture. Les 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.

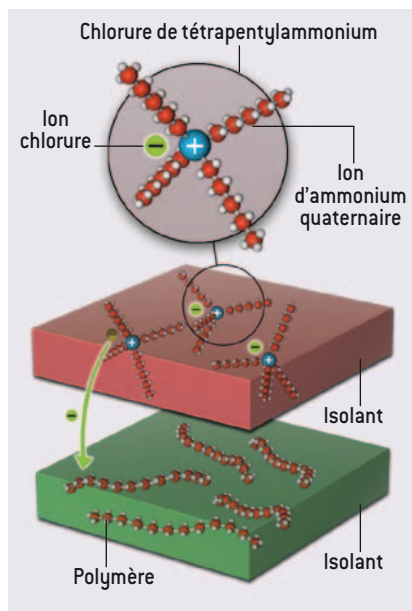
En 2012, Fernando Galembeck et ses collègues de l'Université de Campinas, au Brésil, ont fait franchir à ce mécanisme de transfert de matériau une étape supplémentaire. Du téflon (ou polytétrafluoroéthylène) et du polyéthylène ont été pressés et tordus l'un contre l'autre. Après séparation, l'équipe 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.

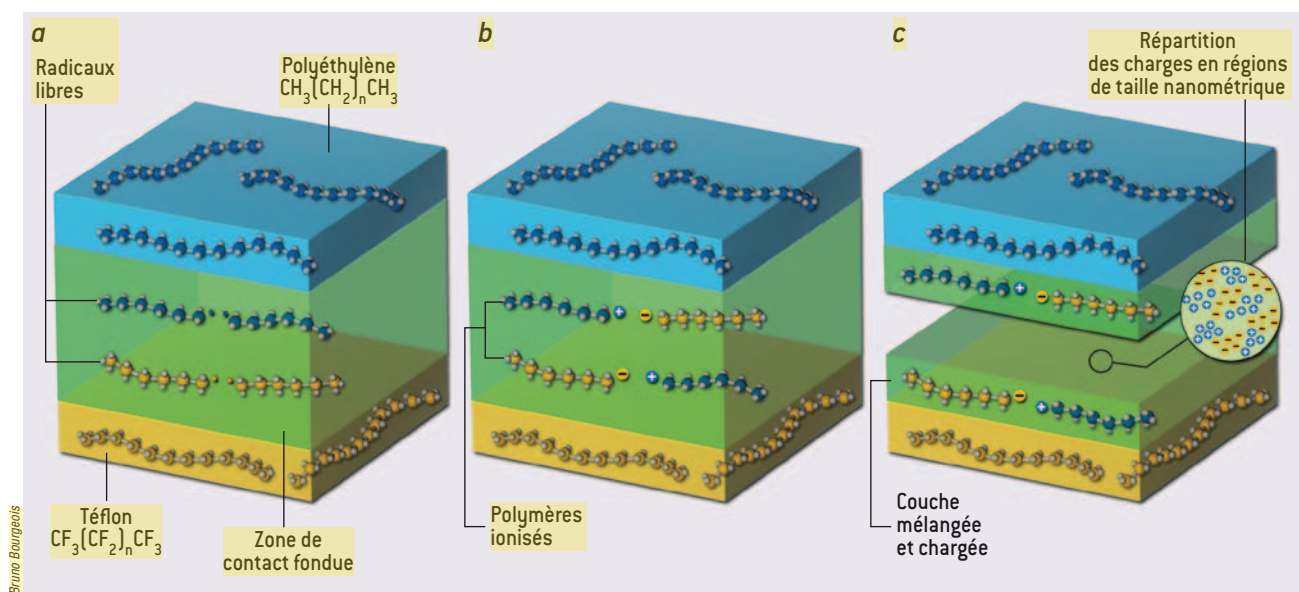
mosaïque de zones chargées positivement ou négativement.

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.



5. L'ÉCHANGE DE MATÉRIAU est un scénario récemment mis en évidence. Au point de contact de deux matériaux isolants, ceux-ci fondent, les polymères se mélangent et des liaisons covalentes se rompent (**a**). Des radicaux libres (molécules ayant des électrons non appariés) se forment, puis des réactions d'oxydoréduction conduisent à un échange

d'électrons non appariés. Dans le cas du téflon et du polyéthylène, le premier, plus électrophile, attire les électrons et se charge négativement (**b**). Les polymères ionisés se répartissent alors en régions de taille nanométrique. Après séparation, les surfaces des matériaux sont recouvertes d'une couche non uniforme et globalement chargée (**c**).

Il reste cependant difficile de définir un mécanisme unique pour la formation des charges dans les contacts entre deux polymères et toutes les pistes continuent d'être explorées. Ainsi, en 2008, Chongyang Liu et Allen Bard, de l'Université du Texas à Austin, et indépendamment Toribio Otero, de l'Université polytechnique de Carthagène en Espagne, ont avancé qu'un mécanisme de transfert d'électrons était en jeu. Ils observaient, après séparation des surfaces, des réactions électrochimiques qui ne peuvent être déclenchées que par des électrons.

Leur interprétation a été contestée en 2011 par Silvia Piperno et ses collègues, de l'Institut Weizmann en Israël, qui expliquaient ces observations en supposant un mécanisme de transfert de matériau contenant des espèces polaires – c'est-à-dire des molécules non chargées mais dont les nuages électroniques sont inégalement répartis. La même année, Nikolaus Knorr, du Laboratoire Sony de science des matériaux de Stuttgart en Allemagne, a observé dans certains contacts entre deux polymères des transferts liés à des molécules polaires.

Le phénomène triboélectrique semble donc reposer sur de multiples mécanismes et les charges en jeu sont de natures variées. Les différents scénarios posent encore de

nombreuses questions. Parmi celles-ci, je me suis interrogé sur le lien possible entre l'apparition des charge triboélectriques et la profondeur caractéristique jusqu'à laquelle les charges pénètrent dans le matériau. Je me suis demandé si cette profondeur varie en fonction de la nature des contacts. Malgré la diversité des contacts testés expérimentalement, ce facteur n'avait jamais été étudié en tant que variable principale du phénomène.

LES MÉCANISMES DE TRANSFERT d'électrons, d'ions et de matière peuvent avoir lieu simultanément, pour certains matériaux et des conditions de contact particulières.

Dans les nombreuses études de la charge triboélectrique des polymères, on n'a pas pris en compte le fait que la composition et la morphologie des polymères varient avec la profondeur.

J'ai étudié la profondeur de pénétration de la charge dans une série de polymères où la surface du matériau était de composition (déterminée par spectroscopie photoélectronique par rayons X) différente de celle de la masse du polymère. La charge triboélectrique était déterminée en faisant tomber en cascade de petites billes (de 100 et 250 micromètres de diamètre) de métal nu ou recouvertes de polymère sur des films

de polymère inclinés et moulés sur des plaques d'aluminium – une méthode dont la précision et la reproductibilité étaient bien établies. Les contacts par rebonds étaient légers et brefs, chacun d'une durée estimée à 10^{-5} seconde.

Les résultats ont montré que la charge de contact entre deux polymères ne fait intervenir que les premières couches moléculaires, alors qu'entre un métal et un polymère, des couches plus profondes sont en jeu. On peut supposer que dans le premier cas (contact polymère-polymère), l'échange de charges se fait en surface sous la forme d'ions. Dans le second cas (contact métal-polymère), des électrons pénétreraient par effet tunnel dans la masse du matériau. Il en résulterait une relation entre le mécanisme de charge et la profondeur de pénétration de la charge, ce qui est corroboré par le fait qu'on sait que les ions s'adsorbent sur les surfaces des polymères, tandis que les électrons s'y enfouissent.

À la lumière des nouveaux travaux suggérant qu'un transfert de matériau peut être à l'œuvre, j'ai rapporté que les résultats évoqués ci-dessus peuvent tout aussi bien être interprétés selon ce scénario. En effet, le contact entre un film de polymère et une bille de métal dur et rugueux met en jeu une force plus importante qu'avec une