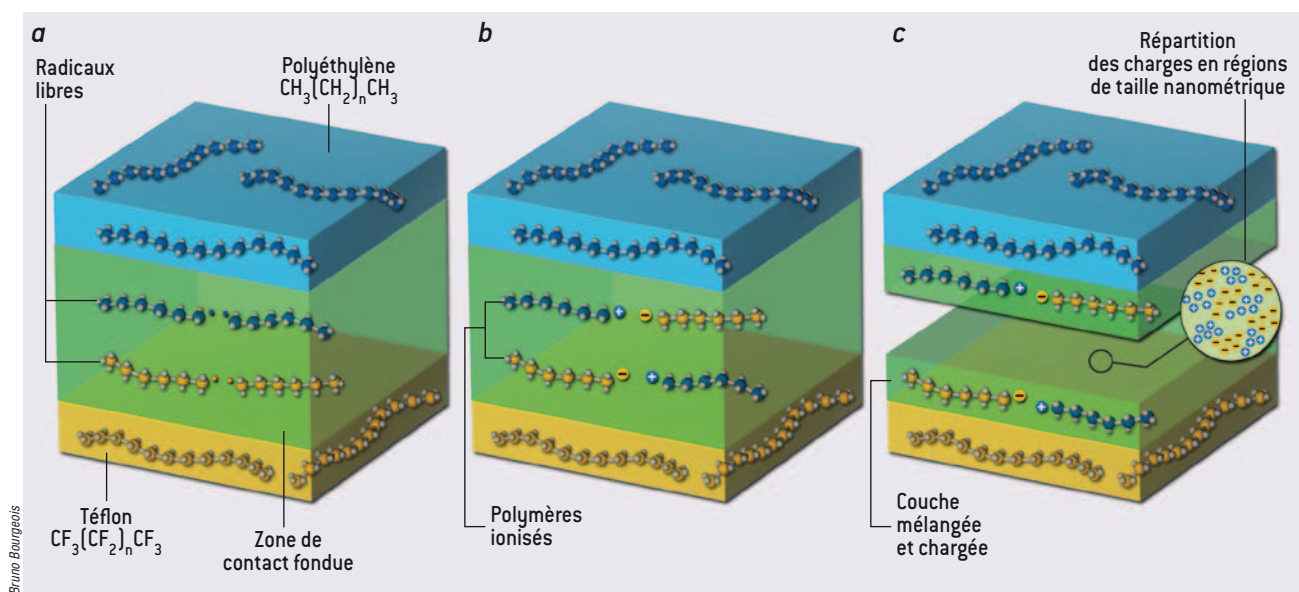




5. L'ÉCHANGE DE MATÉRIAU est un scénario récemment mis en évidence. Au point de contact de deux matériaux isolants, ceux-ci fondent, les polymères se mélangent et des liaisons covalentes se rompent (a). Des radicaux libres (molécules ayant des électrons non appariés) se forment, puis des réactions d'oxydoréduction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

bille revêtue d'un polymère, plus mou et plus lisse. On peut alors supposer qu'une couche plus profonde du film de polymère est impliquée.

Ce qui précède montre que les mécanismes de transfert d'électrons, d'ions et de matériau peuvent avoir lieu simultanément, pour certains matériaux et des conditions de contact particulières. Pour les contacts métal-isolant, le mécanisme de transfert d'électrons a été établi. Dans le cas d'un contact entre deux isolants, la question est de savoir si le transfert de matériau est le seul mécanisme ou le mécanisme prédominant dans tous les contacts.

Il existe d'autres idées pour expliquer les observations. L'une d'elles suppose l'existence d'un seuil de force ou d'énergie appliquées, au-dessous duquel trop peu de matériau est transféré pour entraîner un échange de charges. Selon une autre conception, on a un continuum de types de

contact : les transferts d'électrons, d'ions et de matériau ont tous lieu, mais ce dernier prend d'autant plus l'ascendant que la force ou la pression appliquée augmentent.

À cet égard, les données quantitatives établies par K.-Y. Law et ses collègues en 1995 pour le transfert d'ions sont intéressantes. Ces chercheurs ont mélangé avec précaution des particules de toner revêtues d'un sel de césium et des particules recouvertes de polymère. Ils ont montré que l'échange de charges est proportionnel à l'intensité de transfert du césium et que cette relation dépend également du temps de brassage.

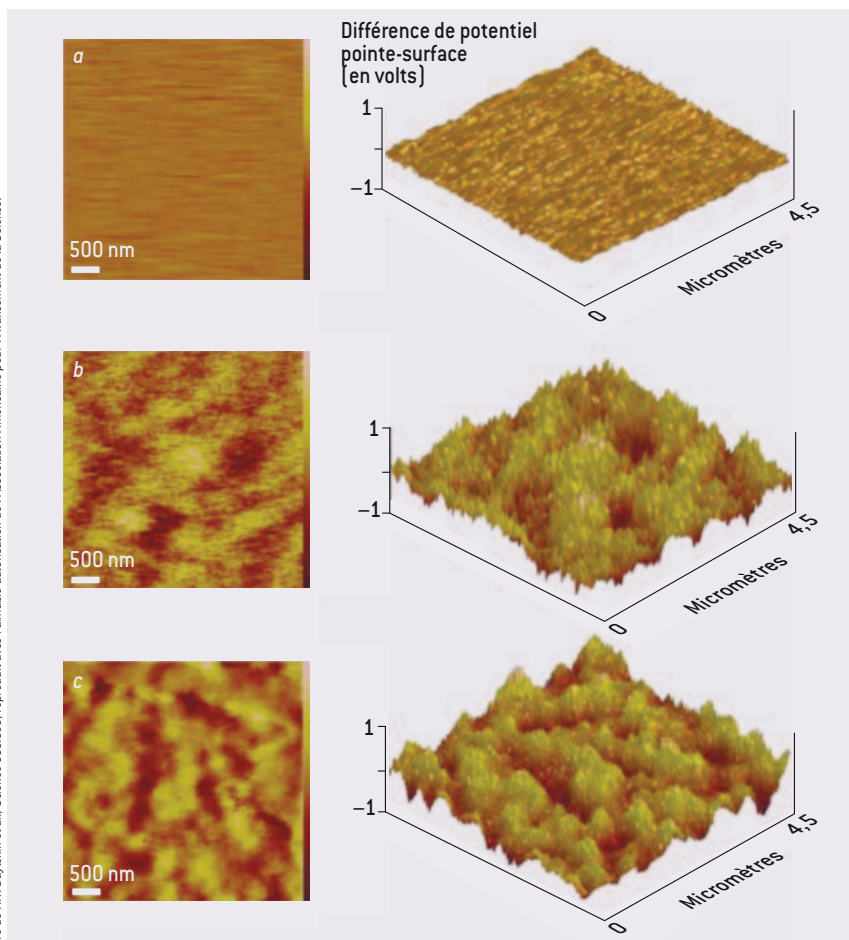
Cela suggère un mécanisme de transfert d'ions césium plutôt qu'un échange de matériau. Les ions mobiles, par leur nature même, se transfèrent plus facilement que les fragments de polymère, qui nécessitent une rupture de liaison. Cela signifierait-il que les forces mécaniques entre les particules de toner et les autres étaient trop faibles pour qu'il y ait simultanément transfert de fragments de polymère ? Y a-t-il une hiérarchie des mécanismes de charge, de telle sorte que plusieurs mécanismes puissent contribuer à la charge en fonction des conditions expérimentales ? En procédant avec des particules métalliques au lieu des particules revêtues de polymère, l'équipe de K.-Y. Law a observé les mêmes corrélations entre le transfert de charges et le transfert d'ions ; cela indique que le transfert d'ions mobiles, quand il est présent, est privilégié par rapport au transfert d'électrons.

Matériaux identiques, mais charges distinctes

Un phénomène continue d'intriguer les expérimentateurs : la possibilité de charge de contact entre matériaux de composition identique. Cette possibilité est en contradiction avec la vieille et trop simpliste idée de « série triboélectrique », qui classe les matériaux selon leur propension à se charger positivement ou négativement. Un matériau se charge positivement par rapport à tous les matériaux qui le précèdent dans la série, ce qui sous-entend qu'une différence de composition est nécessaire pour qu'il y ait charge de contact.

Pourtant, une telle charge se produit quand des polymères identiques sont soit pressés, soit frottés l'un contre l'autre, symétriquement ou asymétriquement (le frottement asymétrique de films de

Tiré de H.T. Baylékin et al., Science 333:308, reproduit avec l'aimable autorisation de l'Association Américaine pour l'Avancement de la Science.



6. LE TRANSFERT D'AGRÉGATS NANOMÉTRIQUES, mis en évidence par microscopie à sonde de Kelvin, entre des surfaces de polymères mis en contact, puis séparés. Avant le contact, le matériau est relativement lisse (a). Le contact avec un polymère identique (b) ou différent (c) produit divers motifs de transfert.