

Proposition de thèse 2024-2027

**Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM),**

UMR 7615

**Adresse** : ESPCI – 10 rue Vauquelin – 75231 Paris Cedex 05

**Directeur de l'Unité** : Etienne Barthel

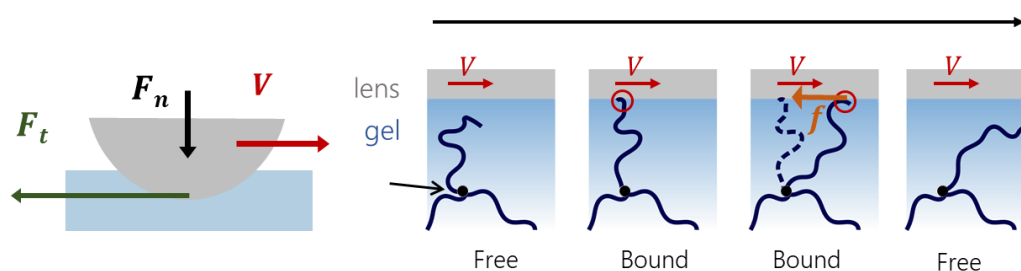
(ED397 – Physics and Chemistry of Materials)

Deadline : April 15, 2024

**Contact** : E. Verneuil, Antoine Chateauminois //

<mailto:emilie.verneuil@espci.fr>, <mailto:antoine.chateauminois@espci.fr>

<https://www.simm.espci.fr/-Matiere-Molle-Hors-Equilibre-.html>



(left) Schematics of the friction experiment between a glass sphere and a gel: velocity  $V$  and normal load  $F_n$  are imposed and the friction force  $F_t$  is measured (right) Physical model : polymer chains from the gel adsorbed. Once bound to the substrate, chains are stretched as substrate is translated at velocity  $V$  until they detach at some point, and relax. This macroscopic experiment allows to measure the molecular parameters characterizing this dissipative mechanism : adsorption energy and polymer elasticity.

### Abstract

Describing the dynamics of polymers near solid surfaces is of great relevance to mechanics, adhesion, friction, or flows at interfaces as they set the boundary conditions and, from these, the whole dynamic response of polymeric soft matter systems. However, direct information on polymer/substrate interactions can be challenging to obtain. Indeed, the polymer dynamics at interfaces strongly couples polymer/substrate interactions and polymer/polymer interactions in the bulk.

In order to isolate the polymer/substrate interactions, we have developed dedicated friction experiments where a spherical glass probe slides on swollen polymer networks, often called gels. In such dilute systems, we found that measurements of the velocity dependence of the friction force allows to measure the polymer/substrate interaction energy as well as the surface density of adsorption sites [1].

For that purpose, experimental results were analyzed within the framework of a novel theoretical model which is based on the assumption that energy is dissipated at the sliding interface from the pinning, stretching and subsequent depinning of polymer chains of the gel surface on the glass substrate.

Within the framework of this project we aim at a better description of the interaction potential between gel polymer chains and glass surface from the exploration of the overlooked low velocity regime. In the literature, experimental data and theoretical models developed within the context of single molecule force spectroscopy [2,3] suggest that this low velocity regime could provide new information regarding the strength, lifetime, and energetic details of molecular interactions at the sliding interface. We will explore this regime while playing with the physical-chemistry of the interface. For that purpose, the physical-chemistry of the glass probe will be modified by grafting mixtures of various silanes. In addition, grafting of gel molecules with different physico-chemical properties (polyelectrolytes, chain length...) at the surface of the bulk hydrogel will allow to tune molecular interactions at the interface.

### Profile and required skills

We are seeking a candidate with experimental skills and a background in physics or physical-chemistry. A knowledge in soft matter physics and/or physical-chemistry of surfaces will be appreciated.

#### References

1. L. Ciapa, L. Olanier, Y. Tran, C. Frétigny, A. Chateauminois & E. Verneuil, Friction through molecular adsorption at sliding interface of hydrogels: theory and experiments, submitted to *Soft Matter*
2. Friddle, R. W., Noy, A. & De Yoreo, J. J. Interpreting the widespread nonlinear force spectra of intermolecular bonds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 13573–13578 (2012).
3. Friddle, R. W., Podsiadlo, P., Artyukhin, A. B. & Noy, A. Near-Equilibrium Chemical Force Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4986–4990 (2008).

## Frottement des hydrogels et interactions moléculaires entre polymères et surfaces

Proposition de thèse 2024-2027

**Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM),**

UMR 7615

**Adresse :** ESPCI – 10 rue Vauquelin – 75231 Paris Cedex 05

**Directeur de l'Unité :** Etienne Barthel

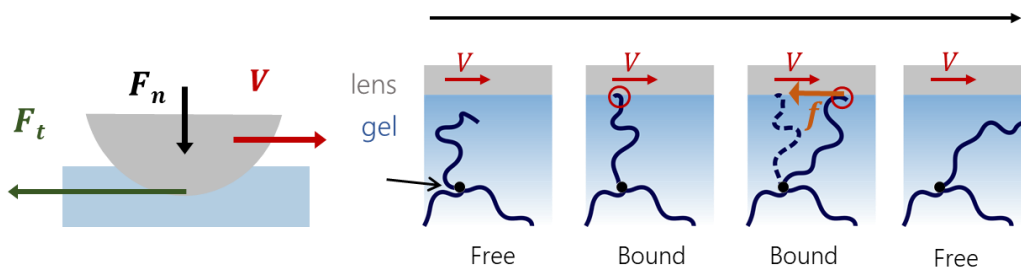
(ED397 – Physico-chimie des matériaux)

date limite de candidature : 15 avril 2024

**Contact :** E. Verneuil, Antoine Chateauminois //

<mailto:emilie.verneuil@espci.fr>, <mailto:antoine.chateauminois@espci.fr>

<https://www.simm.espci.fr/-Matiere-Molle-Hors-Equilibre-.html>



(left) Schéma de l'expérience de frottement entre le gel et une sphère en silice : la vitesse  $V$  et la force normale  $F_n$  sont imposées et on mesure la force de frottement  $F_t$  (droite) Cette mesure macroscopique permet d'accéder aux caractéristiques physiques des mécanismes moléculaires à l'origine du frottement : Les chaînes polymériques du gel s'adsorbent sur la silice, elles sont ensuite étirées lors du glissement de la silice par rapport au gel, puis se désorbent quand la force  $f$  de rappel élastique devient trop grande. Ce processus dissipatif est à l'origine du frottement, qui dépend de l'énergie d'adsorption moléculaire et de l'élasticité des chaînes. L'expérience permet donc une mesure des interactions moléculaires.

### Résumé

La description de la dynamique des polymères près des surfaces solides est d'une grande importance pour la mécanique, l'adhésion, la friction ou les écoulements aux interfaces, car ils définissent les conditions limites et, à partir de celles-ci, l'ensemble de la réponse dynamique macroscopique de systèmes polymères. Cependant, il peut être difficile d'obtenir directement les caractéristiques physiques des potentiels d'interactions polymère/substrat (temps de vie, amplitude). En effet, la dynamique des polymères aux interfaces associe fortement les interactions polymère/substrat et les interactions polymère/polymère en volume.

Afin d'isoler les interactions polymère/substrat, nous avons mis au point des expériences de frottement spécifiques dans lesquelles une sonde sphérique en verre tourne sur elle-même et glisse sur des réseaux de polymères gonflés, souvent appelés gels. Dans ces systèmes dilués, nous avons montré que les mesures de la dépendance en vitesse de la force de frottement permettent de mesurer l'énergie d'interaction polymère/substrat ainsi que la densité de surface des sites d'adsorption [1]. A cette fin, les résultats expérimentaux ont été analysés dans le cadre d'un nouveau modèle théorique qui est basé sur l'hypothèse que l'énergie est dissipée à l'interface de glissement au cours d'une séquence accrochage - étirement - désorption et rétraction des chaînes de polymères de la surface du gel sur le substrat de verre.

Dans le cadre de ce projet, nous visons une meilleure description du potentiel d'interaction entre les chaînes de polymères et la surface du verre en explorant le régime très peu étudié des faibles vitesses de glissement (typiquement inférieures au micron par seconde). En effet, dans la littérature, des données expérimentales et des modèles théoriques développés dans le contexte de la spectroscopie de force à molécule unique [2,3] en biophysique suggèrent que ce régime de faible vitesse pourrait fournir de nouvelles informations concernant la durée de vie et l'amplitude des interactions moléculaires à l'interface. Nous explorerons ce régime en jouant sur la physico-chimie de l'interface. Pour cela, la physico-chimie de la sonde de verre sera variée par le greffage de mélanges de différents silanes. De plus, nous modifierons la surface du gel par le greffage de polymères aux propriétés physico-chimiques différentes (polyélectrolytes, longueurs de chaînes variées...) afin de moduler les interactions moléculaires à l'interface.

### Profil et compétences recherchées

Un candidat physicien ou physico-chimiste ayant un goût pour l'expérimentation est recherché. Des connaissances en physique de la matière molle et sur la physico-chimie des surfaces seront appréciées

### References

1. L. Ciapa, L. Olanier, Y. Tran, C. Frétigny, A. Chateauminois & E. Verneuil, Friction through molecular adsorption at sliding interface of hydrogels: theory and experiments, submitted to *Soft Matter*
2. Friddle, R. W., Noy, A. & De Yoreo, J. J. Interpreting the widespread nonlinear force spectra of intermolecular bonds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 13573–13578 (2012).
3. Friddle, R. W., Podsiadlo, P., Artyukhin, A. B. & Noy, A. Near-Equilibrium Chemical Force Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4986–4990 (2008)