Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus

Régis Schach

▶ **To cite this version:**

Régis Schach. Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006. Français. NNT : . tel-00149339

HAL Id: tel-00149339

https://theses.hal.science/tel-00149339

Submitted on 25 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité
Chimie et Physico-Chimie des Polymères

présentée par
M. Régis SCHACH

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Sujet de la thèse :

Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus

date de soutenance prévue le : 3 juillet 2006

devant le jury composé de :

M. Costantino CRETON, Directeur de Recherche CNRS	Directeur de thèse
M. Mark GEOGHEGAN, Senior Lecturer University of Sheffield	Rapporteurs
M. Jean-François TASSIN, Professeur Université du Maine	
M. Jean – Michel FAVROT, Société Michelin	
M. Cyprien GAY, Chargé de Recherche CNRS	Examinateurs
M. Dominique HOURDET, Professeur Université Paris VI	

Table des matières

1. Introduction ..... - 7 -
1.1. Contexte de l'étude ..... - 9 -
1.1.1. L'adhérence élastomère – élastomère dans les pneumatiques ..... - 10 -
1.1.2. Choix du système expérimental ..... - 12 -
1.2. Etat de l'art ..... - 17 -
1.2.1. Généralités sur l'adhérence, ou tack, des élastomères ..... - 18 -
1.2.2. Conditions nécessaires à l'adhérence des polymères ..... - 18 -
1.2.2.1. Contact macroscopique : fluage des polymères à l'interface ..... - 20 -
1.2.2.2. Relation cohésion – adhérence ..... - 20 -
1.2.2.3. Résistance mécanique de l'interface ..... - 22 -
1.2.3. Conclusion ..... - 26 -
2. Caractérisation des élastomères ..... - 29 -
2.1. Caractérisation structurale des élastomères ..... - 31 -
2.1.1. Structure chimique des polystyrènes-co-butadiène ..... - 32 -
2.1.2. Caractérisation structurale des copolymères par résonance magnétique nucléaire - 32 -
2.1.2.1. Technique expérimentale ..... - 32 -
2.1.2.2. Microstructure des polymères ..... - 34 -
2.1.2.3. Statistique de la répartition des monomères ..... - 34 -
2.1.3. Microstructure des polymères Polymer Source ..... - 34 -
2.1.4. Caractérisation de la macrostructure de l'ensemble des polymères par chromatographie d'exclusion stérique ..... - 36 -
2.1.4.1. CES couplée à un réfractomètre ..... - 36 -
2.1.4.2. CES couplée à un réfractomètre et à une cellule de diffusion ..... - 36 -
2.1.4.3. CES couplée à un réfractomètre et à un viscosimètre ..... - 38 -
2.1.4.4. Présentation des résultats ..... - 38 -
2.1.5. Mesure de la miscibilité des SBR avec le $PB_{1,4}$ ..... - 40 -
2.1.5.1. Mesure de la T_g par calorimétrie différentielle à balayage ..... - 40 -
2.1.5.2. Miscibilité des polymères ..... - 42 -
2.1.6. Conclusion ..... - 42 -
2.2. Caractérisation mécanique des matériaux ..... - 45 -
2.2.1. Propriétés rhéologiques des polymères ..... - 46 -

2.2.1.1. La viscoélasticité ..... - 46 -
2.2.1.2. L'équivalence temps – température ..... - 48 -
2.2.1.3. Description du spectre de relaxation d'un élastomère ..... - 50 -
2.2.2. Description du rhéomètre ..... - 54 -
2.2.3. Présentations des résultats ..... - 56 -
2.2.3.1. Construction des courbes maîtresses ..... - 56 -
2.2.3.2. Le module au plateau et la masse moyenne entre enchevêtrements ... - 58 -
2.2.3.3. Le coefficient de frottement monomère ..... - 58 -
2.2.3.4. Le temps de reptation et la viscosité limite ..... - 60 -
2.2.4. Conclusion ..... - 62 -
3. Etude de l'adhérence d'un polymère fondu sur lui même ..... - 67 -
3.1. Technique expérimentale : le test de « Probe Tack » ..... - 69 -
3.1.1. Choix de la méthode de mesure de l'adhérence ..... - 70 -
3.1.2. Avantages et inconvénients de la technique de « probe tack » ..... - 72 -
3.1.3. Description du montage expérimental ..... - 74 -
3.1.4. Protocole de fabrication des échantillons. ..... - 76 -
3.1.4.1. Préparation des lames de verre ..... - 76 -
3.1.4.2. Préparation des poinçons ..... - 76 -
3.1.4.3. Dispositif expérimental et protocole retenus ..... - 78 -
3.1.5. Traitement des résultats des tests de probe-tack. ..... - 78 -
3.1.6. Effets de la complaisance ..... - 82 -
3.2. Effet de la masse sur les propriétés d'autohésion des polymères fondus ..... - 85 -
3.2.1. Propriétés mécaniques des matériaux ..... - 86 -
3.2.1.1. Définition d'une fréquence caractéristique de sollicitation lors d'un test de tack - 86 -
3.2.1.2. Utilisation des courbes maîtresses du chapitre 2 ..... - 86 -
3.2.2. Résultats des expériences d'autohésion ..... - 88 -
3.2.2.1. Sollicitation en traction d'un film de polymère confiné : origine de la cavitation. - 88 -
3.2.2.2. Reproductibilité des tests et dispersion des résultats. ..... - 88 -
3.2.2.3. Description qualitative des phénomènes observés ..... - 90 -
3.2.2.4. Régime basse fréquence : comportement fluide du matériau ..... - 92 -
3.2.2.5. Régime grande vitesse : comportement élastique ..... - 96 -
3.2.2.6. Bilan sur les mécanismes de rupture observés ..... - 102 -
3.2.3. Transitions et carte des mécanismes de décollement ..... - 102 -
3.2.3.1. Evolution de l'énergie d'adhésion ..... - 102 -
3.2.3.2. Transition de mécanismes et changement de régime de vitesse ..... - 106 -
3.2.4. Conclusion ..... - 108 -
3.3. Autohésion du polymère étoilé et effet de T_g ..... - 109 -
3.3.1. Propriétés spécifiques des matériaux ..... - 110 -
3.3.2. Autohésion du SBR20%Tg-50 ..... - 112 -
3.3.3. Autohésion du polymère étoilé ..... - 114 -
3.3.4. Conclusion ..... - 114 -
3.4. Conclusion ..... - 117 -
4. Adhérence à l'équilibre thermodynamique – Effet de la structure de l'interface ..... - 121 -
4.1. Mesures d'adhérence à l'équilibre ..... - 123 -
4.1.1. Choix du système expérimental pour la mesure de l'énergie de rupture des interfaces. ..... - 124 -
4.1.1.1. Intérêt de la configuration asymétrique des éprouvettes de tack ..... - 124 -
4.1.1.2. Matériaux utilisés ..... - 124 -

4.1.1.3. Conditions expérimentales et plan d'expériences. ..... - 126 -
4.1.2. Résultat des expériences d'adhérence à l'équilibre..... - 128 -
4.2. Théorie des interfaces polymère - polymère ..... - 133 -
4.2.1. Mélange de deux polymères. Théorie de Flory – Huggins ..... - 134 -
4.2.2. L'interpénétration polymère – polymère..... - 134 -
4.2.3. Fluctuations thermiques – Ondes capillaires..... - 135 -
4.3. La réflectivité des neutrons ..... - 139 -
4.3.1. La propagation des neutrons dans la matière ..... - 140 -
4.3.2. Calcul de la réflectivité ..... - 142 -
4.3.2.1. Cas d'une interface idéale ..... - 142 -
4.3.2.2. Cas d'une couche mince à l'interface. ..... - 142 -
4.3.2.3. Généralisation au cas d'une superposition de n couches minces à l'interface. - 144 -
4.3.2.4. Prise en compte de la rugosité..... - 146 -
4.3.2.5. Méthode d'analyse des données expérimentales..... - 148 -
4.3.3. Résolution et limites de la technique..... - 148 -
4.3.4. Montage expérimental..... - 149 -
4.4. Caractérisation des interfaces entre polymères faiblement immiscibles..... - 153 -
4.4.1. Choix du système expérimental ..... - 155 -
4.4.2. Préparation des échantillons..... - 155 -
4.4.2.1. Fonctionnalisation des substrats de silicium ..... - 155 -
4.4.2.2. Transfert de la seconde couche d'élastomère..... - 156 -
4.4.2.3. Validation du protocole de fabrication des échantillons. ..... - 158 -
4.4.3. Mesures des largeurs d'interface et détermination des profils de concentration par réflectivité des neutrons ..... - 160 -
4.4.3.1. Choix d'un modèle et ajustement des courbes expérimentales..... - 160 -
4.4.3.2. Calcul de la profondeur d'interpénétration ..... - 162 -
4.4.4. Mesures de réflectivité des neutrons à température ambiante..... - 162 -
4.4.4.1. Estimation de *a* dans le cas de l'interpénétration du PB-D 150K avec les SBR à fort taux de styrène..... - 162 -
4.4.4.2. Cas du PIB, de l'EPDM et du PDMS..... - 163 -
4.4.4.3. Estimation du paramètre d'interaction de Flory χ à partir des données de réflectivité - 164 -
4.4.4.4. Présentation des résultats et discussion..... - 164 -
4.4.5. Effets de la température sur l'interpénétration et sur le paramètre de Flory.....- 166 -
4.4.6. Conclusion sur les expériences de neutrons..... - 168 -
4.5. Corrélation entre la structure des interfaces et les mesures d'adhérence..... - 169 -
4.5.1. Variation de l'énergie d'adhérence avec l'interpénétration – Interprétation qualitative. ..... - 170 -
4.5.2. Modèles de fracture des joints polymères – polymères. ..... - 172 -
4.5.2.1. Adhérence faible : rôle de la tension de surface et d'interface des différents systèmes ..... - 172 -
4.5.2.2. Renforcement de l'interface par les enchevêtrements..... - 174 -
4.5.2.3. Interfaces entre deux polymères fondus..... - 178 -
4.5.3. Conclusion..... - 182 -
4.6. Conclusion générale ..... - 183 -
5. Etude de la cinétique de montée en adhérence..... - 187 -
5.1. La diffusion polymère – polymère ..... - 189 -
5.1.1. Introduction. ..... - 190 -

5.1.2. Diffusion d'une chaîne isolée dans un milieu homogène ..... - 190 -
5.1.2.1. Généralité sur les phénomènes de diffusion : loi de Fick. ..... - 190 -
5.1.2.2. Diffusion dans un mélange de polymères de même mobilité. ..... - 191 -
5.1.2.3. Diffusion d'une chaîne isolée dans un mélange homogène – notion de traceur - 191 -
5.1.3. Diffusion à l'interface entre deux polymères ..... - 193 -
5.1.3.1. Diffusion aux interfaces : effet du gradient de concentration ..... - 193 -
5.1.3.2. Prise en compte de la dynamique des chaînes..... - 198 -
5.1.3.3. Couplage entre les différents phénomènes..... - 200 -
5.2. Cinétique de montée en adhérence d'un couple d'élastomères immiscibles .... - 205 -
5.2.1. Corrélation entre montée en adhérence et cinétique de diffusion ..... - 206 -
5.2.2. Vérification expérimentale de la « fast theory » ..... - 206 -
5.2.2.1. Polymères de même microstructures..... - 206 -
5.2.2.2. Cas de polymères de microstructures différentes..... - 208 -
5.2.2.3. Diffusion mutuelle de deux polymères de taille de tube différente .. - 210 -
5.2.3. Effet du paramètre de Flory sur la diffusion ..... - 213 -
5.2.4. Conclusion..... - 218 -
6. Conclusion..... - 221 -

1. Introduction

1.1. Contexte de l'étude

Les pneumatiques sont composés d'un grand nombre de matériaux : ils contiennent de très nombreux polymères différents, mais également des charges minérales, des fibres métalliques, des fibres textiles,…

Ces matériaux sont choisis pour leurs propriétés spécifiques (propriétés mécaniques, étanchéité à l'air,…) qui leur permettent de remplir un rôle précis dans la structure du pneumatique. Pour que le pneu ait une bonne tenue mécanique globale, il est également nécessaire d'avoir une excellente adhérence entre ces différents composés. Par exemple, l'interaction entre une charge minérale et la matrice polymère est un paramètre crucial de l'efficacité du renforcement mécanique obtenu. Ceci a amené le développement de très nombreux agents de couplage polymère – charge, notamment dans le cas de la silice.

De même, durant le procédé de fabrication du pneumatique, des couches d'élastomères non réticulés sont déposées successivement sur la carcasse. Il est nécessaire d'avoir une bonne tenue mécanique des interfaces polymère – polymère ainsi formées dès les premiers instants de contact pour éviter tout risque de décollement qui peut entraîner une ruine du pneu durant son utilisation.

Nous nous sommes intéressé spécifiquement à cette problématique d'adhésion élastomère – élastomère à cru. Dans cette première partie, nous expliciterons plus précisément les paramètres de cette étude qui ont orienté le choix des polymères que nous avons utilisés.

1.1.1. L'adhérence élastomère – élastomère dans les pneumatiques

Les matériaux polymères utilisés dans les pneumatiques sont choisis en premier lieu pour leurs propriétés spécifiques liées au rôle qu'ils joueront dans la structure globale du pneu. Lors de la formulation des mélanges, les paramètres structuraux de ces polymères sont ajustés pour optimiser ces propriétés particulières. Ces paramètres vont également avoir un effet sur les propriétés d'adhérence et d'autohésion de ces matériaux.

L'autohésion d'une gomme est un paramètre important lors de la confection du pneu : les gommes, sous forme de bandes, sont assemblées sur un tambour et chaque gomme est soudée à elle-même pour compléter le bandage. La Figure 1-1 montre des exemples de soudures ainsi effectuées. D'un autre côté, si les propriétés d'autohésion de la gomme sont très fortes, elle devient difficilement manipulable par l'opérateur de confection, il est donc important de bien contrôler cette caractéristique.

Les propriétés d'adhérence des gommes entre elles sont également critiques : les différentes gommes qui sont posées successivement sur la carcasse doivent adhérer suffisamment entre elles pour que l'ensemble reste bien cohésif. Par exemple, le caoutchouc butyl (polyisobutylène – co – isoprène, Figure 1-3) est utilisé pour ses propriétés d'imperméabilité à l'air. Ce polymère est connu pour la très faible adhérence qu'il développe avec les autres polymères typiquement utilisés dans l'industrie pneumatique, mais est incontournable dans les mélanges utilisés pour la fabrication de la paroi intérieure du pneu.

Lors de certaines étapes du procédé, il peut également être nécessaire de décoller certains produits. Par exemple, les flancs du pneu sont posés sur la carcasse, ils sont ensuite partiellement décollés puis rabattus par-dessus la bande de roulement. Les images de la Figure 1-2 montrent comment se déroule ce processus. La première photographie montre une carcasse juste après la pose des flancs. La seconde photographie montre le flanc partiellement retourné et décollé pour libérer l'espace de pose de la bande de roulement. Après la pose de la bande de roulement, le flanc est à nouveau rabattu par-dessus le bloc sommet, et doit pouvoir adhérer fortement sur cette partie du bandage.

Il ne suffit donc pas d'obtenir une adhérence très forte entre l'ensemble des mélanges utilisés dans la fabrication du pneumatique, le procédé nécessitant parfois des opérations plus délicates avec des étapes intermédiaires de décollement de certaines couches de la carcasse avant l'obtention du produit final.

Les propriétés des polymères choisis sont ajustées très finement pour répondre le mieux possible au cahier des charges établi par les concepteurs. Par exemple, les propriétés mécaniques de la bande de roulement, et plus particulièrement les gammes de fréquences pour lesquelles le matériau dissipe de l'énergie, doivent être positionnées de manière optimale à la température de roulement du pneu. Ces propriétés de dissipation vont par exemple influer directement sur des performances telles que la résistance au roulement où l'adhérence du pneumatique sur la route. Les fréquences dissipatives du spectre de relaxation du matériau vont dépendre entre autre de l'écart entre la température d'utilisation et la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. La valeur de la T_g est donc un paramètre clef pour ces gommes.

Si l'on prend l'exemple d'un copolymère styrène butadiène (appelé SBR pour styrene butadiene rubber, Figure 1-4), la T_g va dépendre essentiellement de la proportion de groupements vinyle et styrène (la présence de ces chaînes pendantes augmente considérablement la T_g par rapport à un butadiène 1,4). La proportion de styrène va

Figure 1-1 : Exemple de soudures sur les bandages.

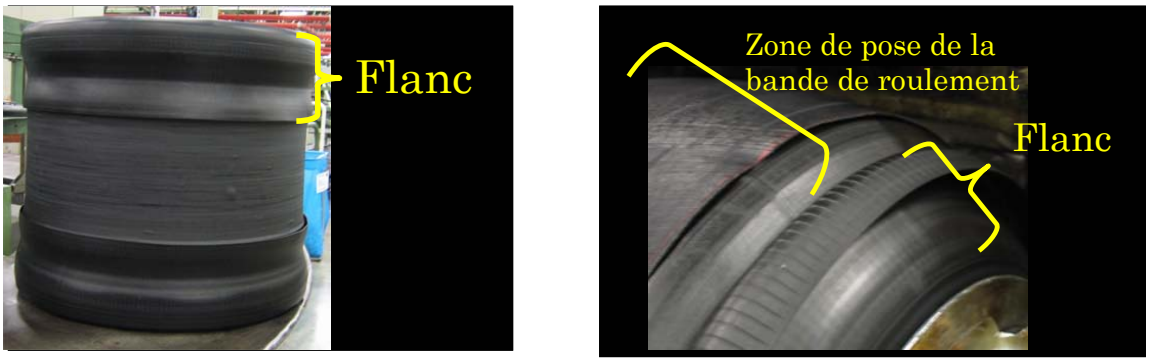
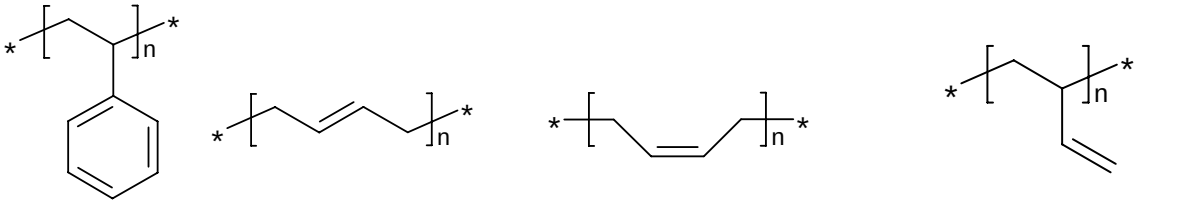


Figure 1-2 : Décollement du flanc extérieur pour la pose de la bande de roulement

Motif isobutylène — Motif isoprène

Figure 1-3 : Structure chimique du caoutchouc butyl



Motif styrène — Motif butadiène 1,4-*cis* — Motif butadiène 1,4-*trans* — Motif butadiène 1,2 (vinyle)

Figure 1-4 : Schéma des monomères du SBR

également avoir un effet très important sur la miscibilité de ces SBR avec d'autres polymères, comme par exemple le polybutadiène (PB) : un SBR riche en styrène sera immiscible avec un PB, alors qu'avec un faible taux de styrène, on aura miscibilité. Cet effet de miscibilité est un facteur déterminant pour l'adhérence des polymères.

En plus de ces paramètres de microstructure (c'est-à-dire de composition chimique à l'échelle du monomère), on peut jouer sur la macrostructure des polymères. Le premier paramètre de macrostructure que l'on peut étudier est la masse moléculaire du polymère. Le second est l'architecture du polymère, c'est-à-dire la manière dont les monomères sont organisés à grande échelle. La Figure 1-5 montre des exemples de cette architecture.

Lors de la formation du réseau par l'étape finale de réticulation du pneumatique toutes les données de macrostructure seront « effacées », à l'exception des effets liés à la présence des bouts de chaînes. Ces paramètres auront donc essentiellement un effet durant le procédé, et une incidence plus réduite sur le produit final.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de ces différents paramètres de macro- et microstructure sur l'adhérence entre élastomères. Pour ce faire, nous avons choisi de simplifier le système au maximum pour pouvoir réellement comprendre le rôle de l'élastomère dans ces phénomènes : nous avons travaillé avec l'élastomère pur, sans charge, sans plastifiant, ni système de vulcanisation.

Nous avons d'une part sélectionné une gamme de polymères de structure chimique différente connus pour poser des problèmes d'adhérence, et d'autre part toute une série de SBR de micro- et de macrostructure contrôlées, permettant de faire varier indépendamment les différents paramètres au cours de nos expériences.

1.1.2. Choix du système expérimental

Nous avons tout d'abord choisi un polymère de référence qui servira dans tous les tests d'adhérence : un PB 1,4 de masse moléculaire 420 000 g/mol. Ce polymère a été acheté à la société Polymer Source. D'après les données fournisseurs, il est constitué de plus de 90% d'unités 1,4, il est linéaire et a un indice de polymolécularité proche de 1. Nous avons également acheté des polymères deutérés chez Polymer Source pour mener à bien des expériences de réflectivité des neutrons. Les données du fournisseur figurent dans le Tableau 1-1 (les noms utilisés dans les tableaux de cette introduction seront utilisés dans toute la suite du manuscrit pour désigner les différents polymères).

Nous avons ensuite sélectionné une série de polymères adhérant très peu sur le PB : un polydiméthylsiloxane (PDMS), un polyisobutylène (PIB) et un copolymère éthylène-propylène-diène (EPDM). Ces deux derniers polymères sont des polymères « industriels », dont la structure n'est pas très bien caractérisée (polymolécularité importante, architecture a priori branchée,…). Le Tableau 1-2 regroupe les informations dont nous disposons sur ces différents matériaux.

Nous avons également sélectionné un certain nombre de SBR de structures différentes permettant d'étudier plus finement les effets de micro- et de macrostructures sur l'adhérence. Les paramètres que nous avons choisit d'étudier sont les suivants :

- miscibilité du SBR avec le PB
- masse moléculaire des SBR
- température de transition vitreuse du SBR
- effet d'une architecture étoilée

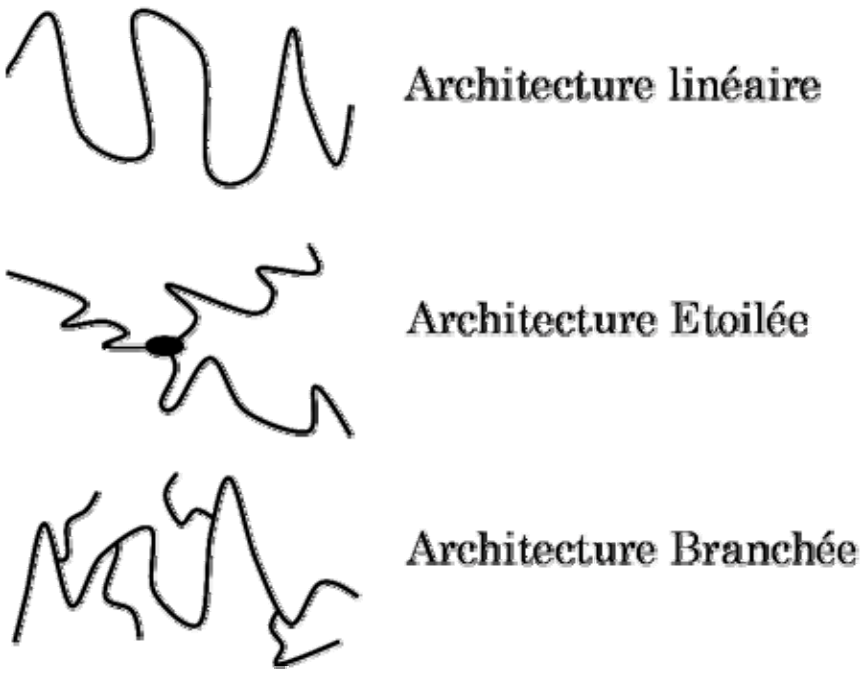


Figure 1-5 : Architecture des polymères.

Polymère	Deutération	Mn (g/mol)	I_p	Structure
PB-H-420K	Non	420 000	1.1	Linéaire
PB-H-150K	Non	133 000	1.12	Linéaire
PB-D-150K	Oui	145 000	1.09	Linéaire
PB-D-18K	Oui	17 000	1.03	Linéaire

Tableau 1-1 : Données fournisseur des PB polymersource.

Polymère	Miscibilité PB	Tg (°C)	Mn (g/mol)	Structure
PDMS	Non	~ -100	~1000000	Linéaire
PIB	Non	~ -60	~200000	Branchée
EPDM	Non	~ -50	~150000	Branchée

Tableau 1-2 : Caractéristiques des polymères « industriels » de l'étude.

Pour ce faire, deux séries de SBR ont été synthétisées par le service de synthèse de la société Michelin. Une première série à fort taux de styrène (de l'ordre de 40%), immiscible avec le PB et une deuxième série, à faible taux de styrène (de l'ordre de 20%), miscible avec le PB.

Pour chacune de ces deux séries, trois masses moléculaires (masses visées : 80, 160 et 240 Kg/mol) ont été synthétisées, avec une même microstructure correspondant à une T_g de l'ordre de -35°C. Les microstructures ciblées ont été déterminées à l'aide d'abaques permettant d'évaluer la T_g pour une microstructure donnée. Deux SBR de masse moléculaire 160 Kg/mol et de T_g de l'ordre de -50°C, l'un miscible avec le PB et l'autre immiscible ont également été synthétisés par la société Michelin.

Finalement, un SBR de masse 160 Kg/mol, de Tg de l'ordre de -35°C et miscible avec le PB a été synthétisé, avec une architecture étoilée à trois branches.

Le Tableau 1-3 rappelle les caractéristiques structurales visées lors de la synthèse pour l'ensemble de ces SBR.

L'ensemble de ces polymères permet de tester l'adhérence entre de nombreux couples d'élastomères. Nous disposons ainsi de systèmes notoirement très peu adhérents, comme par exemple, le couple PDMS/PB mais également de systèmes à forte adhérence, comme par exemple l'adhérence d'un élastomère sur lui-même, le balayage systématique des différents paramètres expérimentaux devant permettre d'identifier les paramètres clefs qui pilotent l'efficacité de l'adhérence.

Polymère	Miscibilité PB	Tg (°C)	Mn (g/mol)	Structure
SBR20% 80K	Oui	-35	240 000	Linéaire
SBR20%160K	Oui	-35	160 000	Linéaire
SBR20%240K	Oui	-35	80 000	Linéaire
SBR20%Tg-50	Oui	-50	160 000	Linéaire
SBR20%-étoilé	Oui	-35	160 000	Etoilé 3 branches
SBR40%80K	Non	-35	240 000	Linéaire
SBR40%160K	Non	-35	160 000	Linéaire
SBR40%240K	Non	-35	80 000	Linéaire
SBR40%Tg-50	Non	-50	160 000	Linéaire

Tableau 1-3 : Caractéristiques visées pour les différents SBR.

1.2. Etat de l'art

Les problèmes d'adhérence à cru entre élastomères (également appelé « tack ») sont une problématique industrielle à laquelle sont confrontés plusieurs secteurs depuis de nombreuses années. De nombreux travaux ont donc déjà été réalisés par le passé pour expliquer ces phénomènes. Ces premières recherches ont permis d'établir des corrélations entre adhérence et propriétés structurales, mais la compréhension de ces phénomènes est loin d'être complète.

L'objet de cette partie est de présenter un bref état de l'art de la connaissance de ces phénomènes, sans s'attarder sur la description précise des méthodes et des théories qui ont été avancées (la bibliographie sera décrite de manière plus détaillée au fur et à mesure que les problématiques seront abordées dans les différents chapitres). Ceci nous permettra de souligner l'originalité expérimentale de notre plan d'expérience et les informations que nous souhaitions en retirer.

1.2.1. Généralités sur l'adhérence, ou tack, des élastomères

Les élastomères sont généralement utilisés dans des formulations complexes comprenant des charges minérales, des plastifiants,… De nombreuses études portent sur les variations des propriétés de tack avec cette formulation (type de polymère[1-12], présence de petites molécules[1], de charge[2]), le procédé (pression d'extrusion[3]), paramètre du test[1-12] (temps de contact, pression, vitesse de décollement, température)….

Certains polymères sont connus pour adhérer fortement sur eux mêmes, comme le caoutchouc naturel, alors qu'un SBR aura une énergie d'autohésion plus faible et un EPDM une autohésion plutôt mauvaise. Les propriétés d'adhérence des élastomères sur d'autres élastomères sont encore plus complexes et dépendent des couples mis en jeu[4].

Les paramètres de mesure ont également une influence très importante sur l'énergie d'adhésion[1-12] (Figure 1-6) : l'énergie d'adhésion va typiquement croître avec le temps de contact, la vitesse de décollement, et dans une moindre mesure avec la pression de contact, mais de manière différente en fonction des matériaux. Si la variation de ces paramètres de test permet de tester un matériau pour une application industrielle bien définie, la compréhension des phénomènes associés reste difficile.

Il existe également de forts couplages entre ces paramètres, par exemple entre temps de contact, vitesse de décollement et masse moléculaire du polymère : d'après les résultats de Rhee[3], pour différents couples temps de contact – vitesse de décollement, la masse moléculaire optimale qui permet de maximiser l'autohésion est différente.

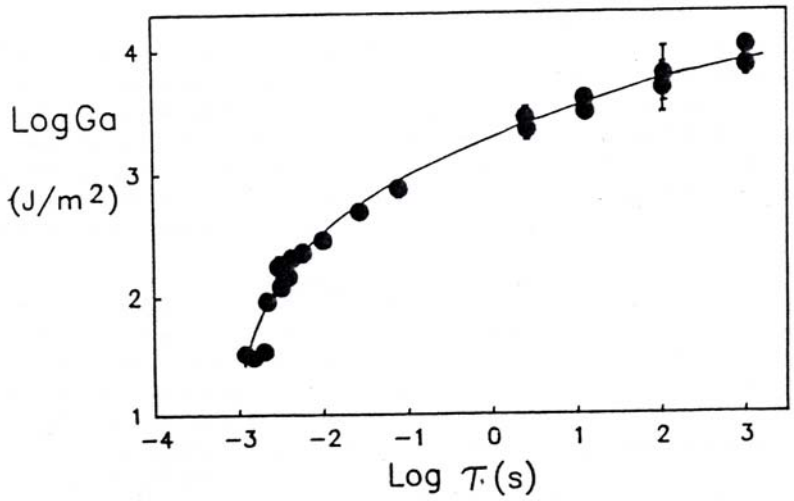
Ces nombreux résultats permettent de comprendre dans un premier temps un certain nombre de tendances, mais les forts couplages qui existent entre les paramètres structuraux des polymères et expérimentaux rendent l'interprétation globale très complexe. Nous allons à présent essayer de décrire les principaux résultats qui se dégagent de ces travaux.

1.2.2. Conditions nécessaires à l'adhérence des polymères

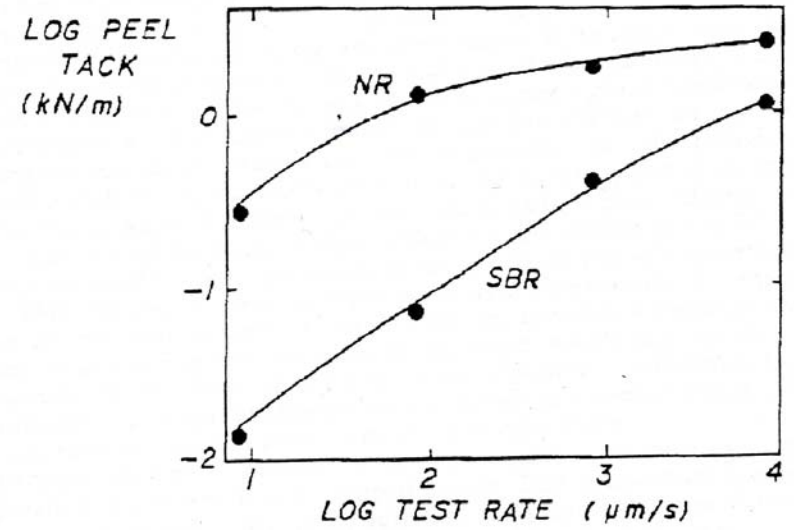
D'après Hamed[5], pour obtenir une bonne adhérence polymère – polymère il est nécessaire de réunir plusieurs conditions :

- un bon contact à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire que les deux polymères doivent être en contact sur toute la surface de l'interface, et non pas un contact localisé sur des aspérités, par exemple.
- les polymères doivent avoir de bonnes propriétés de résistance à la rupture.
- Il est également nécessaire d'avoir une interface suffisamment solide pour transmettre les contraintes.

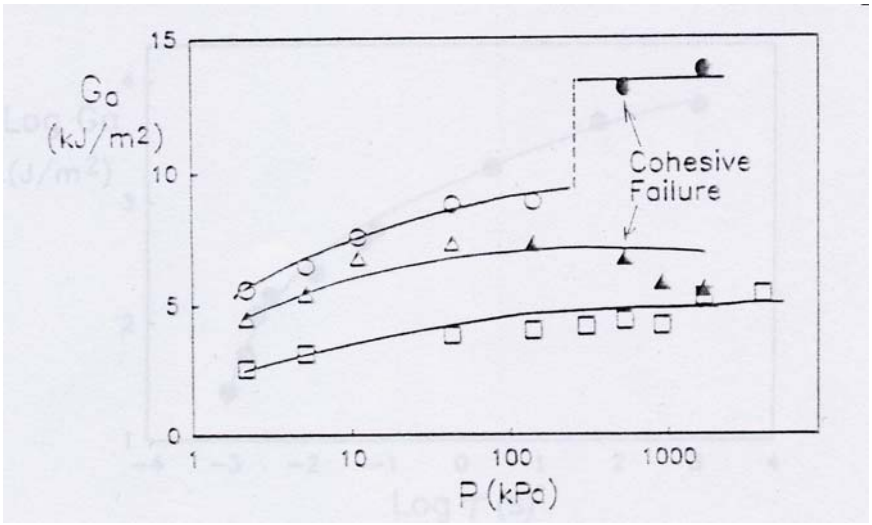
Ces différentes conditions ne sont pas indépendantes, par exemple, un polymère très résistant mécaniquement (seconde condition) fluera moins rapidement qu'un polymère moins cohésif (d'où un mauvais contact macroscopique, la première condition n'est alors plus remplie). Nous allons à présent examiner l'influence de ces trois points sur l'adhérence des élastomères et les couplages qui peuvent exister entre elles.



a) Effet du temps de contact (d'après 7)



b) Effet de la vitesse de décollement (d'après 5)



c) Effet de la pression de contact (d'après 7)

Figure 1-6 : Variation de l'énergie d'adhésion avec les paramètres de mesure

1.2.2.1. Contact macroscopique : fluage des polymères à l'interface

La première condition nécessaire à l'obtention d'une bonne adhérence polymère – polymère à cru est l'établissement d'une surface de contact la plus continue possible. Si les surfaces mises en contact sont rugueuses le fluage des deux polymères sous la pression de contact peut prendre un certain temps et l'énergie d'adhésion va directement dépendre de la vitesse à laquelle les deux polymères fluent.

Pour démontrer cet effet de fluage, Hamed[6] a étudié l'adhésion entre deux couches de caoutchouc naturel, l'une rugueuse et l'autre lisse. En faisant varier systématiquement la rugosité, la pression de contact, ainsi que la viscosité du caoutchouc (par des opérations de malaxage du polymère), Hamed a clairement mis en évidence la corrélation entre l'adhérence et la cinétique de fluage du caoutchouc naturel, c'est-à-dire la vitesse à laquelle le contact macroscopique est établi (Figure 1-7).

Gent[7] a également mis en évidence ce phénomène de fluage, et plus précisément le couplage qui existe entre l'augmentation de la surface réelle de contact et l'augmentation de l'énergie d'adhésion ou d'autohésion. Ces travaux soulignent également l'existence de plusieurs échelles de temps dans l'augmentation de l'énergie d'adhésion avec le temps de contact : une première caractéristique du fluage à l'interface, et une autre caractéristique des processus de renforcement de l'interface à un niveau plus moléculaire (cf. 1.2.2.3).

1.2.2.2. Relation cohésion – adhérence

Lorsqu'un joint polymère – polymère est sollicité, le polymère situé en volume dans le voisinage de l'interface est également déformé. Dans le cas où cette interface est au moins aussi résistante mécaniquement que le polymère massif, l'énergie d'adhésion correspondante sera alors égale à l'énergie de cohésion du matériau, la rupture ayant éventuellement lieu en dehors de la zone interfaciale.

Ainsi, un polymère dont les propriétés mécaniques sont très faibles en termes de résistance à la rupture sera caractérisé par de mauvaises propriétés d'adhérence dans la mesure où même si l'interface est solide, c'est le polymère voisin de l'interface qui cassera lors de la sollicitation. Ces couplages entre énergie de cohésion et d'adhésion ont été décrits par de nombreux auteurs d'un point de vue expérimental[8, 9, 10, 11].

L'importance des propriétés mécaniques de la couche explique également les effets de vitesse de décollement sur l'énergie d'adhésion mesurée : c'est en fait la signature du comportement viscoélastique des matériaux polymères au-dessus de leur T_g qui sont d'autant plus rigides et dissipatifs que la vitesse de sollicitation est élevée. On peut également utiliser le même raisonnement pour expliquer l'effet de la température sur l'énergie d'adhésion.

Ce critère de résistance mécanique permet d'expliquer les excellentes propriétés d'adhérence du caoutchouc naturel : le phénomène de cristallisation sous tension qui confère à ce polymère de très bonnes propriétés mécaniques en élongation se traduit ici par une augmentation de l'énergie d'adhésion corrélée à la meilleure cohésion du matériau.

Cette notion d'énergie maximum d'autohésion liée à la cohésion du système a amené certains auteurs à utiliser le « tack relatif », égal au rapport de l'énergie d'adhésion mesurée et de l'énergie de cohésion du système. Cette grandeur est particulièrement

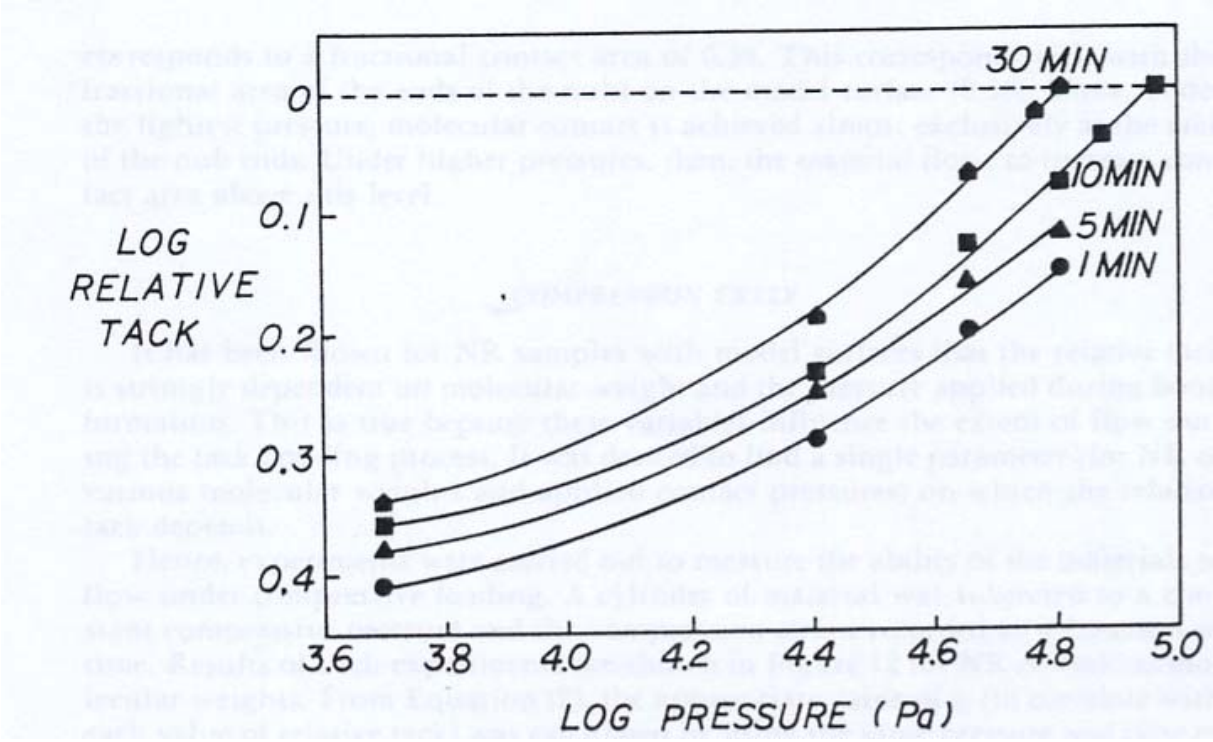


Figure 1-7 : Effet du fluage à l'interface sur l'adhérence. Les temps indiqués sur le graphe sont les durées de malaxage qui fixent la viscosité du polymère. Plus le malaxage est long, et plus le polymère est fluide, l'effet du fluage avec la pression est alors d'autant plus net (d'après 6).

utile pour comparer les cinétiques de montée en adhérence de deux systèmes expérimentaux.

La cohésion du polymère est directement reliée à la première condition qui concerne le fluage de l'élastomère. Dans les expériences d'Hamed[6], la viscosité est utilisée pour souligner l'importance du fluage : un polymère moins visqueux adhère plus rapidement, mais son énergie de cohésion, c'est-à-dire l'énergie d'adhésion maximum du système, est plus faible. Ainsi, la diminution de la viscosité augmente l'adhérence aux faibles temps de contact, mais diminue l'adhérence à temps longs (Figure 1-8).

Ces deux premières conditions, pourtant très simples, ne sont donc pas indépendantes et sont même contradictoires, nécessitant la recherche d'un compromis entre fluage et résistance mécanique.

1.2.2.3. Résistance mécanique de l'interface

La capacité de l'interface à transférer les contraintes est particulièrement critique pour obtenir une bonne adhérence. Gent a réalisé une série d'expériences qui illustrent parfaitement ce point[12] : il met en contact deux élastomères identiques, partiellement réticulés, et termine le processus de réticulation après la mise en contact. Il obtient ainsi une série d'éprouvettes dont l'énergie d'interface est directement contrôlée par la co-réticulation des deux films, paramètre ajustable lors de l'étape de pré – réticulation avant la mise en contact (Figure 1-9). Ces expériences établissent clairement la corrélation entre l'énergie d'adhésion et la densité de points de réticulation à l'interface. Ces résultats sont de plus en accord avec la théorie de Lake et Thomas[13] sur la rupture des élastomères réticulés.

Gent a confirmé ces premiers résultats lors d'expériences mettant en jeu des couples de polymères différents[14]. D'autres expériences sur des systèmes expérimentaux proches confirment également ces résultats, comme le renforcement des interfaces entre polymères vitreux par des molécules diblocs[15]. Gent a généralisé son approche du renforcement des interfaces entre élastomères à cru au cas des interfaces renforcées par des enchevêtrements[16]. Là encore, les expériences existant sur les vitreux confirment ces hypothèses[17,18].

L'augmentation de l'énergie d'adhésion entre polymères à cru est donc vraisemblablement due au renforcement de l'interface par la formation d'enchevêtrements entre les deux matériaux. Ces derniers résultats confirment également les hypothèses de Voyutskii[19] qui a avancé que l'adhésion à cru des élastomères était essentiellement reliée au phénomène d'interdiffusion de part et d'autre de l'interface.

Le modèle de Voyutskii prévoit une augmentation de l'énergie d'autohésion de l'élastomère avec le temps de contact jusqu'à atteindre la cicatrisation de l'interface, c'est-à-dire le temps nécessaire à une molécule du polymère pour diffuser sur une distance de l'ordre de grandeur de son rayon de giration.

Wool[20] a construit un modèle découlant directement des hypothèses de Voyutskii pour décrire l'autohésion des élastomères. En utilisant un modèle de diffusion pour décrire le renforcement de l'interface et un modèle de désenchevêtrement pour décrire la rupture du polymère, Wool prévoit que la contrainte d'autohésion varie comme $t_c^{1/4}M^{-1/4}$ avant la saturation en temps de contact, la valeur à saturation variant comme $M^{1/2}$. Ce modèle se restreint néanmoins au voisinage immédiat de l'interface et ne prend pas en compte la déformation volumique de l'ensemble de l'éprouvette que l'on retrouve dans toute mesure d'adhérence. Wool précise également que la mesure du temps de saturation de

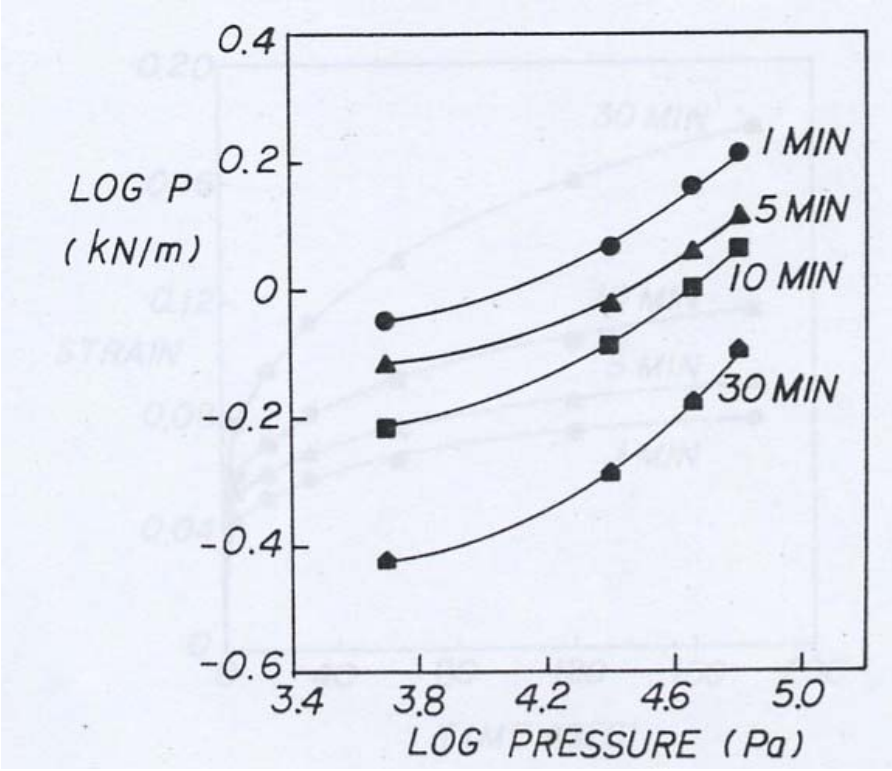


Figure 1-8 : Effets de la viscosité sur les phénomènes de fluage et comparaison des forces de pelage pour différentes viscosité : l'effet de la pression est plus fort à faible viscosité, mais la force de pelage est systématiquement plus faible.

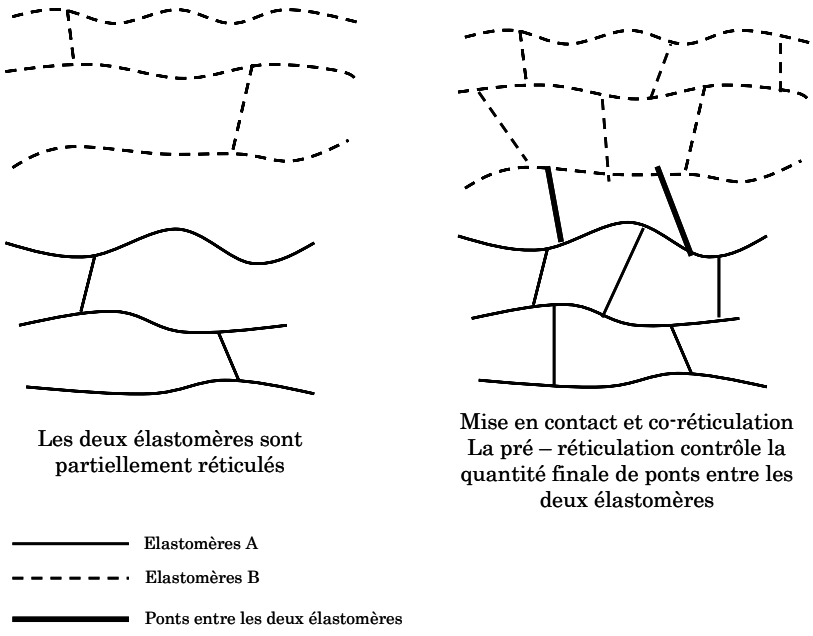


Figure 1-9 : Renforcement de l'interface entre deux élastomères réticulés par co – réticulation. La densité de ponts à l'interface est contrôlée par la pré – réticulation.

l'autohésion peut constituer une méthode de mesure des coefficients de diffusion des polymères.

Skewis a étudié l'autohésion d'un caoutchouc naturel et d'un SBR[21] et a comparé ses résultats d'adhérence aux coefficients de self diffusion des polymères[22]. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion mesurés correspond à ce qui est attendu suite aux résultats d'adhérence, mais les différences de coefficients de diffusion des polymères ne suffisent pas à expliquer les comportements d'autohésion des polymères. Les différences de comportement entre le SBR et le caoutchouc naturel observées par Skewis peuvent cependant s'expliquer par les propriétés de cristallisation sous tension de ce dernier polymère.

Gent a également étudié expérimentalement ces effets d'interpénétration en comparant l'évolution avec le temps de contact de l'énergie d'autohésion et de l'énergie d'adhésion sur un substrat solide de polymères (PIB[23], EPDM et EPR[24]) faiblement réticulés, comprenant de nombreuses chaînes libres. Ces travaux confirment l'hypothèse de la diffusion comme moteur du renforcement, l'énergie d'autohésion augmentant avec le temps de contact et avec la proportion de chaînes libres, contrairement à l'énergie d'adhésion sur substrat solide (Figure 1-10).

D'autres expériences d'autohésion sur le PB ont montré des écarts par rapport aux prédictions de Wool, la cicatrisation de l'interface étant atteinte pour des temps de contact beaucoup plus longs que ceux attendus au vu de la masse des polymères utilisés[25]. Les auteurs attribuent cet écart à la macro – structure de leur polymère, probablement branchée, qui entraîne une diminution conséquente du coefficient de diffusion à même masse moléculaire par rapport au linéaire.

Ces principes ont également été appliqués à l'adhérence entre polymères différents[4,7,22]. En règle générale, l'adhérence entre deux élastomères différents est moins bonne que l'autohésion (il existe des exceptions comme le couple PB – SBR étudié par Gent dans la référence 7), ce phénomène étant d'autant plus fort que les polymères sont immiscibles. Outre un ralentissement de la cinétique de montée en adhérence, probablement lié à un ralentissement de la diffusion, l'énergie d'adhésion maximum reste très faible pour certains couples comme le PB et le caoutchouc naturel[4].

Il est néanmoins difficile de comparer les tests d'adhérence aux tests d'autohésion, les propriétés mécaniques des deux polymères mis en jeu dans un test d'adhérence étant couplées pour donner une réponse mécanique complexe lors du décollement. Les tendances observées restent cependant assez claires.

Ces aspects de diffusion moléculaire à l'interface sont également couplés aux premières conditions décrites précédemment. En effet, le coefficient de diffusion d'un polymère linéaire varie avec l'inverse du carré de sa masse moléculaire. Ainsi, un polymère de faible masse moléculaire diffusera rapidement, permettant d'obtenir une interface solide plus rapidement, mais il sera également moins résistant en élongation, d'où une énergie d'adhésion maximale plus faible. Encore une fois, optimiser les propriétés d'adhérence pour un matériau et pour un usage donné est une affaire de compromis.

L'idéal pour un bon adhésif est donc un polymère fluide, au coefficient de diffusion élevé et avec une bonne résistance à la rupture. C'est pour cette raison que le caoutchouc naturel a d'aussi bonnes propriétés d'autohésion : même si sa masse moléculaire est faible, sa résistance à la rupture provient essentiellement de la cristallisation sous contrainte, on peut donc obtenir une bonne interface rapidement, tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

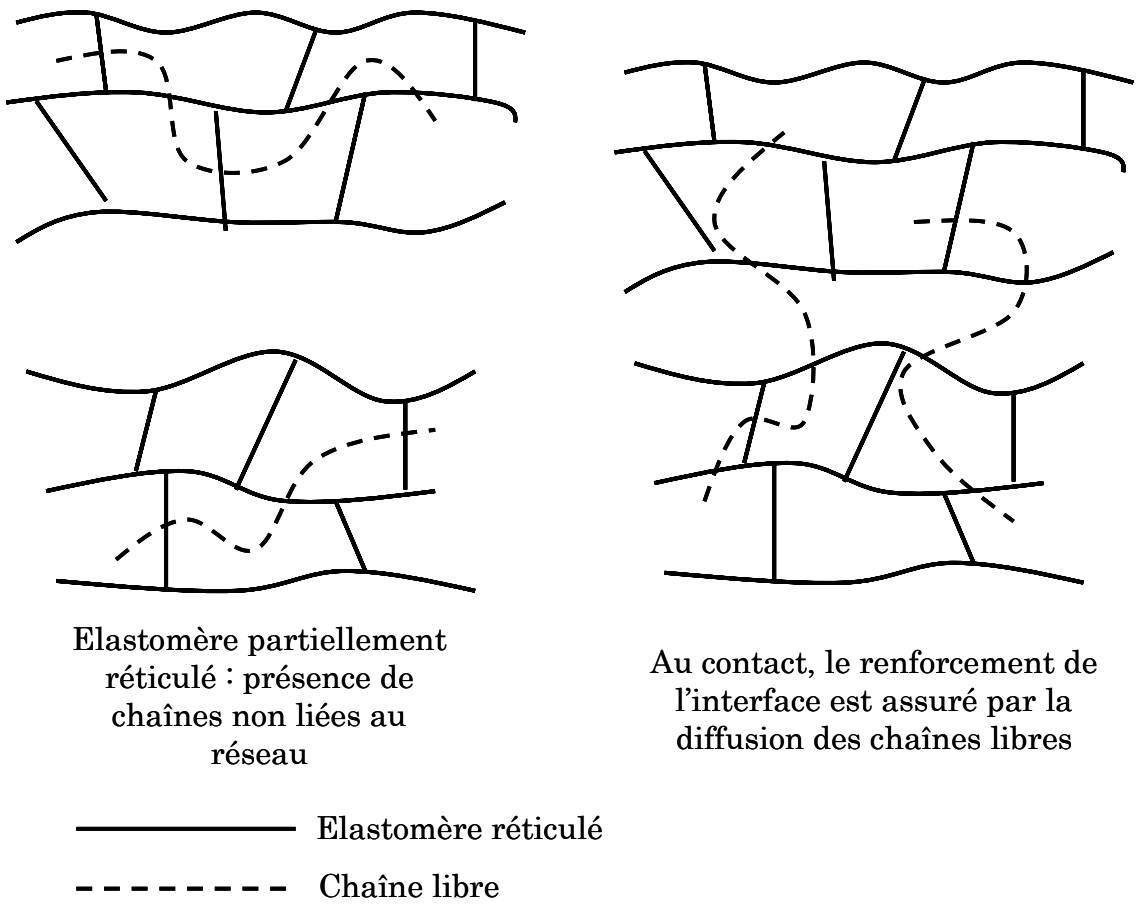


Figure 1-10 : Schéma expérience matrice réticulée/chaînes libres de Gent

1.2.3. Conclusion

De nombreux travaux expérimentaux ont été consacrés à la compréhension des phénomènes d'adhérence entre élastomères non réticulés, et ont permis la compréhension d'un certain nombre de concepts. Cependant, les expériences qui ont été menées jusqu'à présent ne permettent pas de découpler les différents paramètres expérimentaux. Par exemple, les polymères utilisés sont généralement mal connus (polymères industriels, micro- et macro – structure mal caractérisées, polydispersité,…) et les effets des différents paramètres structuraux sont donc difficiles à discriminer. C'est l'intérêt principal du plan analytique qui a été présenté dans la première partie de cette introduction et qui permet de découpler les différents paramètres de structure des polymères, que ce soit pour l'étude de l'autohésion des polymères ou de leur adhérence mutuelle.

Il est également nécessaire de choisir une technique expérimentale permettant de contrôler de manière reproductible et indépendante les paramètres expérimentaux. En effet, les techniques classiquement utilisées, comme le pelage, ou le pendule de Gent sont limitées au niveau de la maîtrise de ces paramètres. Le pelage ne permet pas de tester des temps de contact très courts, et le pendule de Gent ne permet pas de faire varier indépendamment le temps de contact et la vitesse de décollement. Le couplage des différents paramètres de test et leur effet sur la mesure étant clairement établi, il est nécessaire, pour pouvoir bien comprendre les phénomènes mis en jeu, de les contrôler indépendamment.

Dans cette introduction, nous avons mis en évidence que pour établir les relations qui relient les propriétés d'adhérence des polymères à leur structure, il est nécessaire d'une part de parfaitement connaître cette structure, et d'autre part de parfaitement maîtriser les paramètres de mesure de l'adhérence. Dans le 2ème chapitre de ce manuscrit, nous nous attacherons à décrire les différentes caractérisations des élastomères que nous avons effectuées. Le chapitre 3 décrit précisément la technique expérimentale que nous avons utilisé pour mesurer l'adhérence et les avantages et inconvénients de cette technique par rapport aux procédés plus classiques. La seconde partie du chapitre 3 concerne l'application de cette méthode à la compréhension des mécanismes d'autohésion des élastomères. Enfin, les chapitres 4 et 5 se focalisent sur les phénomènes d'adhérence des élastomères entre eux, le 4 étant consacré aux aspects thermodynamiques, et le 5 à des mesures cinétiques. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Bibliographie

[1] Smitthipong, W; Nardin, M.; Schultz, J.; Nipithakul, T.; Suchiva, K *J. Adhesion Sci. Technol.,* **2004**, *18(12),* 1449
[2] Hamed, G.R.; Wu, P.S. *Rubber Chem Tech*, **1995**, *68*, 248
[3] Rhee, C.K.; Andries, J.C. *Rubber Chem Tech*, **1980**, *54*, 101
[4] Ansarifar, M.A.; Fuller, K.N.G.; Lake, G.J. *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **1993**, *13(2)*, 105
[5] Hamed, G.R. *Rubber Chem Tech*, **1981**, *54*, 576
[6] Hamed, G.R.; Shieh, C.H. *Rubber Chem Tech*, **1982**, *55*, 1469
[7] Gent, A.N. ; Kim, H.J. *Rubber Chem Tech*, **1990**, *63*, 613
[8] Hamed, G.R.; Shieh, C.H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1983**, *21*, 1415
[9] Hamed, G.R.; Shieh, C.H. *Rubber Chem Tech*, **1985**, *58*, 1038
[10] Hamed, G.R.; Shieh, C.H. *Rubber Chem Tech,* **1986**, *59*, 883
[11] Gent, A.N. *Langmuir*, **1996**, *12*, 4492
[12] Chang, R.J. ; Gent, A.N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1981**, *19*, 1619
[13] Lake, G.J. ; Thomas, A.G. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1967**, *300*, 108
[14] Chang, R.J. ; Gent, A.N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1981**, *19*, 1635
[15] Creton, C. ; Kramer, E.J. ; Washiyama, J. ; Hui, C.Y. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3075
[16] Gent, A.N. ; Tobias, R.H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1984**, *22*, 1483
[17] Schnell, R. ; Stamm, M. ; Creton C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2284
[18] Benkoski, J.J. ; Fredrickson G.H. ; Kramer, E.J. *J. Polym.Sci. Part B : Polym. Phys*, **2002**, *40*, 2377
[19] Voyutskii, S.S. *Autohesion and Adhesion of High Polymers,* **1963**, Interscience, New York
[20] Wool, R.P. *Rubber Chem. Tech.*, **1983**, *57*, 307
[21] Skewis, J.D. *Rubber Chem. Tech.*, **1965**, *38*, 689
[22] Skewis, J.D. *Rubber Chem. Tech.*, **1966**, *39*, 217
[23] Ellul, M.D. ; Gent, A.N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1984**, *22*, 1953
[24] Ellul, M.D. ; Gent, A.N. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1985**, *23*, 1823
[25] Roland, C.M. ; Böhm G.G.A. *Macromolecules*, **1985**, *18*, 1310

2. Caractérisation des élastomères

2.1. Caractérisation structurale des élastomères

L'étude des effets de la structure des polymères sur l'adhérence polymère – polymère nécessite en premier lieu de parfaitement connaître cette structure. Il est donc nécessaire de caractériser les microstructures (composition en terme de monomères) et les macrostructures (masse moléculaire, statistique de répartition des monomères et architecture) des homopolymères et copolymères utilisés.

Dans le cas des copolymères, la microstructure a été déterminée par résonance magnétique nucléaire. Cette technique très sensible permet de caractériser très finement la structure chimique d'un composé. La statistique de répartition des monomères a également été caractérisée à l'aide de cette technique expérimentale.

La masse moléculaire et l'architecture des copolymères ont été caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique associée à une triple détection (réfractométrie, viscosimétrie, diffusion de lumière).

Un dernier paramètre crucial pour notre étude est la miscibilité des copolymères entre eux. Cette compatibilité a été caractérisée qualitativement par calorimétrie différentielle. La même technique a été utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse des élastomères.

2.1.1. Structure chimique des polystyrènes-co-butadiène

Les copolymères styrène butadiène sont constitués de 4 motifs distincts : le motif styrène et les 3 types de motifs butadiène possibles (1,4-*cis*, 1,4-*trans* et vinyle). Ces motifs sont représentés sur la Figure 2-1. La proportion relative des ces différents motifs va dépendre de la composition en monomère du mélange réactionnel et surtout des conditions de polymérisation.

Ces motifs vont être répartis selon une certaine statistique. On distingue deux cas extrêmes de répartition : copolymères statistiques, avec une répartition aléatoire des motifs, et copolymères à bloc où les motifs identiques sont groupés. Les différentes configurations possibles sont représentées sur la Figure 2-2.

A plus grande échelle, on peut obtenir différentes architectures pour le polymère (Figure 2-3) : structure linéaire, structure étoilée (constituée de plusieurs bras de même longueur fixés au centre du polymère) ou structure branchée (analogue à la structure étoilée, mais aléatoire).

Ces caractéristiques structurales ont été mesurées avec précision au centre d'analyse de Michelin.

2.1.2. Caractérisation structurale des copolymères par résonance magnétique nucléaire

2.1.2.1. Technique expérimentale

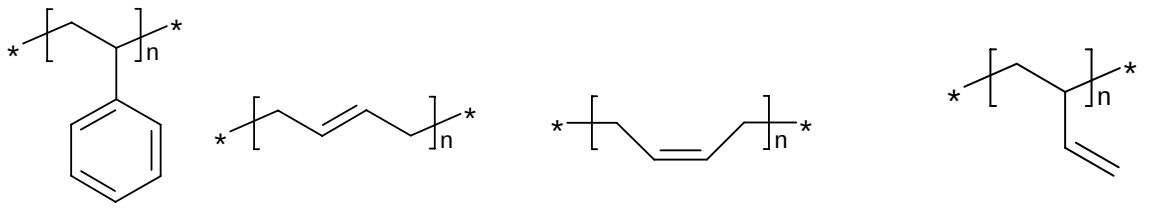
Les noyaux des atomes sont caractérisés par un spin nucléaire (noté S) qui dépend de leur composition (nombre de protons et de neutrons). Le nombre quantique de spin prend des valeurs demi-entières ou entières (Tableau 2-1). Les caractérisations structurales par résonance magnétique se font généralement avec des atomes de spin ½ (par exemple, ^{1}H ou ^{13}C). Si l'on place un atome de spin non nul dans un champ magnétique B_0, on observe une levée de dégénérescence de ses niveaux d'énergie. Ceci signifie que chaque niveau d'énergie de l'atome se subdivise en plusieurs niveaux (le nombre de niveaux résultant étant égal à 2S+1). Pour un spin ½, on observe donc deux niveaux : l'un d'énergie plus forte, et l'autre d'énergie plus faible, cet écart d'énergie ΔE étant directement relié à la valeur de B_0 et au type de noyau (Figure 2-4).

L'environnement direct de l'atome va avoir un effet sur la valeur de ΔE. On observe un phénomène d'écrantage : le champ B_0 « vu » par l'atome est inférieur au champ macroscopique appliqué, à cause de la proximité des atomes voisins. ΔE sera donc différent pour chaque atome.

Si cet atome est irradié avec une onde électromagnétique de fréquence $\nu=\Delta E/h$ (où h *est* la constante de Planck), cette onde induira des transitions entre les niveaux dégénérés et son énergie sera absorbée. Ce phénomène d'absorption permet la mesure de la fréquence de résonance ν.

On note ν_0 la fréquence de résonance en l'absence d'écrantage. Chaque atome d'une molécule va ainsi avoir une fréquence de résonance propre de ν_0. L'unité de mesure en RMN est le déplacement chimique δ (en ppm) défini par :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \qquad \textit{Eq. 2-1}$$



Motif styrène | Motif butadiène 1,4-*cis* | Motif butadiène 1,4-*trans* | Motif butadiène 1,2 (vinyle)

Figure 2-1 : Schéma des monomères.

répartition statistique :

ABABBABABABABBABABABAAAB

présence de blocs :

AAAABBBBAABABBBBBBAABBBA

polymères à bloc :

AAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBB

Figure 2-2 : Exemple de répartition des monomères (les motifs sont représentés par les lettres A et B) d'un copolymère.

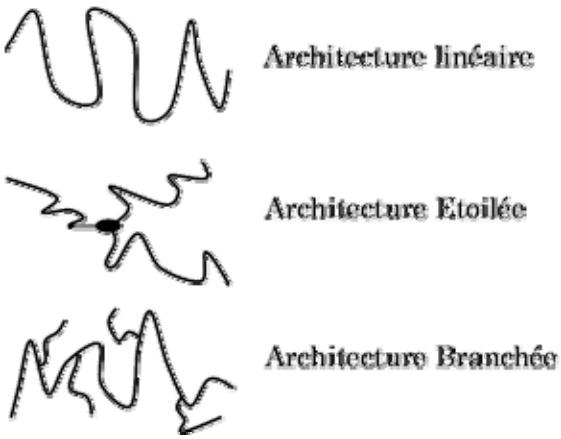


Figure 2-3 : Architecture des polymères.

Atome	Spin
^{1}H	½
^{2}H	1
^{12}C	0
^{13}C	½
^{14}N	1
^{16}O	0
^{31}P	½

Tableau 2-1 : Valeur du spin de quelques atomes.

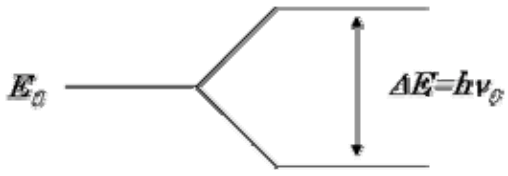


Figure 2-4 : Dégénérescence des niveaux d'énergie d'un atome de spin ½ dans un champ magnétique.

Où ν_{TMS} est la fréquence de résonance pour le tétraméthylsilane qui sert de référence. Ainsi, en caractérisant le spectre d'absorption au voisinage de ν_0 pour les différents atomes de spin ½ d'une molécule (typiquement ^{1}H et ^{13}C), on peut obtenir des informations structurales très précises.

2.1.2.2. Microstructure des polymères

La microstructure de nos co-polymères styrène – butadiène a été déterminée par RMN du proton et du carbone. La Figure 2-5 montre le spectre ^{1}H d'un SBR. Le massif à δ=7 ppm correspond aux protons aromatiques du motif styrène. Les deux massifs vers δ=5 ppm correspondent aux protons des doubles liaisons des motifs butadiène 1,2 et 1,4 (pic à δ=4.9 ppm pour les protons en bout de chaîne vinyle et pic à δ=5.3 ppm pour les autres).

Le signal RMN étant quantitatif, l'intégration des différents pics permet de déterminer avec précision la proportion de motifs styrène, butadiène-1,2 et butadiène-1,4.

La RMN du ^{13}C permet de différencier les pics de résonance des carbones des doubles liaison cis et trans. Un raisonnement analogue sur le spectre de RMN du carbone permet ainsi d'obtenir les proportions de motifs cis et trans dans la phase butadiène..

Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le Tableau 2-2. Ils correspondent bien au cahier des charges établi avant la synthèse des polymères.

2.1.2.3. Statistique de la répartition des monomères

La résolution de la RMN permet d'étudier également l'environnement plus lointain d'un atome. Ainsi, au second ordre, la fréquence de résonance d'un proton va dépendre des monomères qui se trouvent autour de lui. C'est notamment le cas dans les blocs de polystyrène où la présence de nombreux noyaux benzéniques perturbe beaucoup les fréquences de résonance des protons se trouvant sur la chaîne aliphatique.

Sur le spectre du copolymère, les hydrogènes de la chaîne aliphatique présentent un déplacement chimique δ=1-2 ppm. En cas de présence de blocs styrène, on voit apparaître des pics satellites à des déplacements chimiques plus faibles (Figure 2-6).

L'analyse de cette zone du spectre permet de déterminer si le copolymère présente des blocs styrène, et dans ce cas, d'évaluer approximativement la taille de ces blocs.

Cette analyse a permis de démontrer que tous les SBR utilisés dans cette étude présentent une distribution statistique et n'ont pas de séquences styrène importantes.

2.1.3.Microstructure des polymères Polymer Source

Les PB fournis par Polymer Source ont été caractérisés par cette société avant la commercialisation. La microstructure a été caractérisée par spectroscopie infra rouge. Cette technique permet de déterminer la proportion de motifs 1,2 et de motifs 1,4, mais pas de différencier un motif 1,4 cis d'un motif 1,4 trans. Cette technique est également beaucoup moins précise que la RMN, mais permet d'affirmer que tous ces polybutadiènes sont composés de motif 1,4 à plus de 80%.

Pour les polybutadiènes deutérés, la société Polymer Source a également vérifié la deutération par RMN. En effet, si la deutération est totale, on ne mesure aucun signal en RMN du proton. La société Polymersource a ainsi pu vérifier l'absence d'hydrogène dans les deux polymères deutérés. Le Tableau 2-3 résume les données structurales fournies par Polymersource.

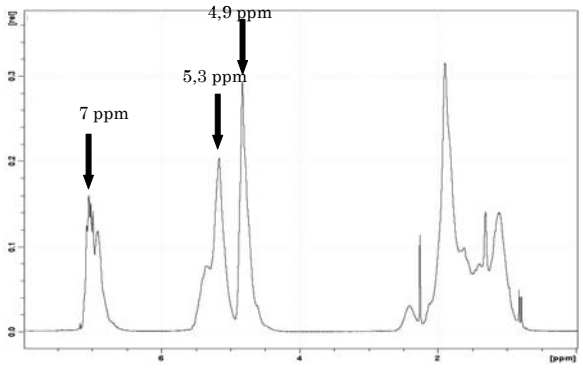


Figure 2-5 : Spectre proton d'un polystyrène-co-butadiène statistique.

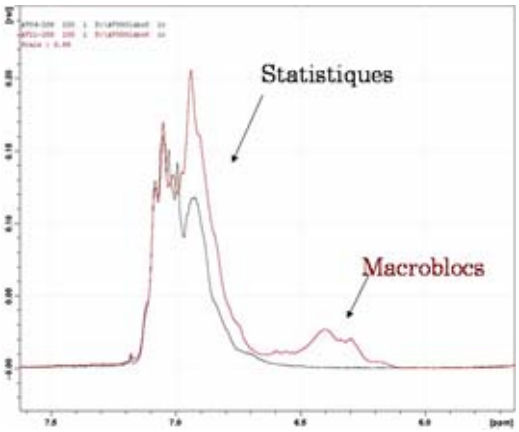


Figure 2-6 : Comparaisons des spectres proton d'un SBR présentant des blocs de styrène et d'un SBR statistique.

Polymère	Styrène	1,4-*cis*	1,4-*trans*	vinyle
SBR20%240K	20	18	19	43
SBR20%160K	21	19	19	41
SBR20%80K	20	19	19	42
SBR20%-Etoilé	20	19	19	42
SBR20%Tg-50	18	23	26	33
SBR40%240K	39	15	34	12
SBR40%160K	40	15	34	11
SBR40%80K	41	14	34	11
SBR40%Tg-50	36	18	38	8

Tableau 2-2 : Microstructure des copolymères styrène – butadiène de l'étude.

Polymère	Styrène	1,4-*cis*	1,4-*trans*	vinyle
PB-H-420K	0	>80		<20
PB-H-150K	0	>80		<20
PB-D-150K	0	>80		<20

Tableau 2-3 : Données fournisseur des PB polymersource.

2.1.4. Caractérisation de la macrostructure de l'ensemble des polymères par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une méthode analytique qui permet de séparer les polymères en fonction de leur rayon hydrodynamique (R_H) dans un solvant donné. Cette séparation est obtenue en faisant passer le polymère à travers un gel polystyrène divinylbenzène, le temps nécessaire au polymère pour le traverser dépendant directement du volume hydrodynamique (Figure 2-7). On va ainsi pouvoir étudier les caractéristiques de la structure du polymère sur l'ensemble de sa distribution de masse.

En fonction des paramètres que l'on souhaite mesurer, on peut utiliser différents détecteurs : un simple détecteur réfractométrique, qui permettra d'obtenir une masse moléculaire relative, un détecteur réfractométrique couplé à une cellule de diffusion de lumière, qui donne une masse absolue et des informations d'architecture pour des homopolymères, ou encore un détecteur réfractométrique couplé à un viscosimètre qui permet de déterminer la masse absolue et l'architecture du polymère, quelque soit sa nature chimique.

2.1.4.1. CES couplée à un réfractomètre

Le détecteur réfractométrique permet de mesurer la concentration de polymères en sortie de la colonne, connaissant l'incrément d'indice de réfraction du polymère (noté $\partial n/\partial c$, paramètre facilement mesurable). La relation entre le volume d'élution et la masse moléculaire du polymère n'est pas simple, et est fonction du couple polymère – solvant. On réalise en règle générale un étalonnage à partir de polymères de même microstructure et de masse connue. Ceci permet de construire une courbe d'étalonnage donnant la masse moléculaire pour un volume d'élution donné. La Figure 2-8 représente des exemples de courbes d'étalonnages pour différents polymères.

Ce système est extrêmement simple à mettre en œuvre et convient tout à fait pour des caractérisations de routine pour lesquelles on dispose d'étalons. En revanche, elle n'est pas très adaptée pour étudier des polymères à la microstructure complexe.

2.1.4.2. CES couplée à un réfractomètre et à une cellule de diffusion

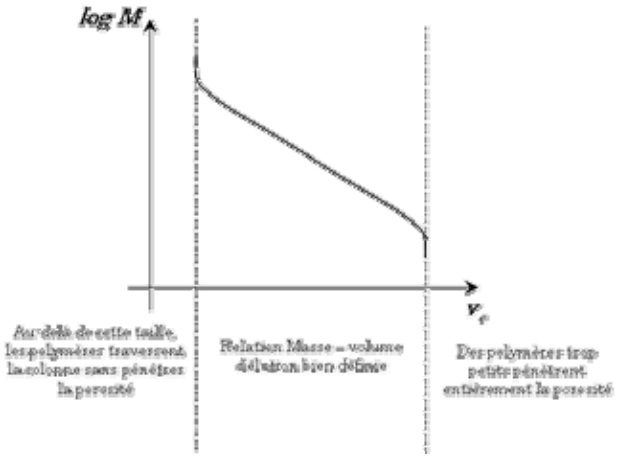
La diffusion de la lumière est une technique analytique puissante qui permet de déterminer avec précision le rayon hydrodynamique d'un polymère en solution. En effet, si on éclaire une solution diluée de polymère avec une lumière cohérente et monochromatique, l'intensité diffusée à l'angle θ sera reliée aux caractéristiques structurales du polymère par l'équation[1,2] (dans l'hypothèse d'une solution diluée, ce qui est le cas en chromatographie) :

$$\frac{K_\theta C}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2 R_g^{\,2}}{3\lambda^2 M}\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad \textit{Eq. 2-2}$$

Avec ΔR_θ l'intensité diffusée, M la masse moléculaire, R_g le rayon de giration du polymère, λ la longueur d'onde, C la concentration, et K_θ une constante optique liée à l'incrément d'indice de réfraction.

La valeur de la concentration est mesurable par réfractométrie, on peut ensuite aisément mesurer M et R_g à l'aide d'un diagramme de Debye (Figure 2-9).

Figure 2-7 : Chemin parcouru à travers une colonne de CES par deux polymères de R_H différents.



Il existe deux valeurs limites de taille de molécules pour une colonne :

- une limite inférieure, en dessous de laquelle les polymères peuvent passer par tous les pores de la colonne. Ils ont alors tous le même volume de rétention.

- Une limite supérieure au-delà de laquelle les polymères ne peuvent plus pénétrer la porosité de la colonne. Là aussi, ils ont alors tous le même volume de rétention.

Figure 2-8 : Exemple de courbe d'étalonnage en CES couplée à un réfractomètre.

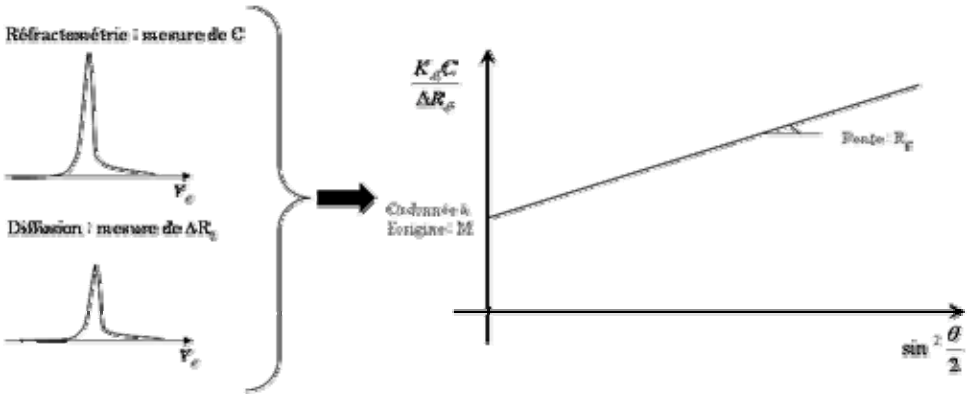


Figure 2-9 : Analyse des données couplées de réfractométrie et de diffusion de la lumière à l'aide d'un diagramme de Debye.

Cette mesure nécessite la connaissance du $\partial n/\partial c$ mais ne demande aucun étalonnage. De plus, cette technique permet d'obtenir les variations du rayon de giration R_g et de la masse moléculaire M le long de la distribution de masse. Cette information permet alors de remonter à des données sur l'architecture du polymère, puisque la relation qui lie M à R_g dépend directement de l'architecture. Par exemple, le rayon de giration d'un polymère étoilé augmentera moins vite avec la masse que celui d'un polymère linéaire. On pourra ainsi déterminer l'architecture d'un polymère en traçant les variations du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire (Figure 2-10).

Cette technique analytique a cependant un certain nombre de limites. Tout d'abord, elle ne peut s'appliquer qu'à des polymères de masse suffisamment importante pour diffuser la lumière (le Rg doit être au moins égal à λ/20, ce qui correspond à typiquement 20 000 g/mol). D'autre part, l'Eq. 2-2 n'est plus exacte si l'on a une distribution du ∂n/∂c (cas des co-polymères). On mesure alors une masse moléculaire apparente.

2.1.4.3. CES couplée à un réfractomètre et à un viscosimètre

La CES couplée à une détection par réfractométrie et viscosimétrie a été développée par H. Benoit[3] en 1967. Elle repose sur une mesure de la viscosité intrinsèque du polymère. Flory et Fox ont démontré que pour tout polymère, on a la relation générale[4] :

$$M[\eta] = \phi_0 R_H^{\ 3} \qquad \textit{Eq. 2-3}$$

Avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque et ϕ_0 une constante qui ne dépend pas du couple polymère - solvant. Pour une colonne donnée, le volume d'élution v_e d'un polymère ne dépend que du volume hydrodynamique R_H^3, donc du produit $M[\eta]$. On peut ainsi construire une courbe de calibration $M[\eta] = f(v_e)$ (analogue à celle présentée sur la Figure 2-8) qui sera vrai quelle que soit la nature et l'architecture du polymère.

La mesure de v_e et de $[\eta]$ permet ainsi de déterminer directement la masse moléculaire du polymère et d'obtenir des informations sur son architecture. En effet, la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque (cf. Eq. 2-3) sont reliées au rayon hydrodynamique. Les variations de la viscosité intrinsèque avec la masse vont donc dépendrent de l'architecture. On peut alors utiliser un protocole identique à celui présenté plus haut dans la Figure 2-10 en traçant $[\eta]$ en fonction de M sur un graphe log – log.

Cette méthode de détection permet de s'affranchir de toutes les limites posées par les méthodes précédemment présentées. C'est donc cette technique que nous avons choisie pour caractériser la macrostructure de nos polymères.

2.1.4.4. Présentation des résultats

Nous avons utilisé la technique de CES couplée à un réfractomètre et à un viscosimètre pour déterminer la masse moléculaire et l'architecture de l'ensemble des polymères utilisés dans cette étude.

Nous avons utilisé un chromatographe Viscotek équipé d'une colonne gel polystyrène divinylbenzène de porosité adaptée aux masses attendues pour nos polymères. Nous avons utilisé le THF comme éluant, les solutions de polymères injectées ont une concentration de 1 mg/mL, le volume d'injection est de 100 µL et la vitesse d'élution de 0.7 mL/min. Les expériences ont été réalisées à 35°C.

Nous avons ainsi caractérisé les masses moléculaires et vérifié la structure de l'ensemble de nos polymères. La Figure 2-11 montre la superposition de trois chromatogrammes correspondant à trois masses différentes. Le logiciel de traitement de données du

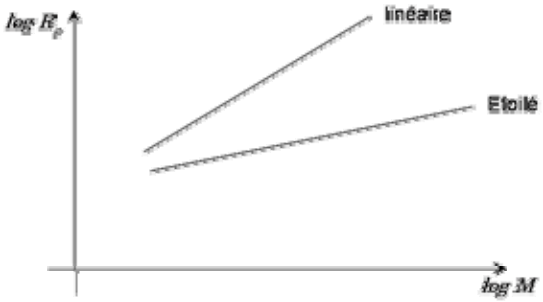


Figure 2-10 : Détermination de l'architecture d'un polymère par CES – réfractométrie – diffusion de lumière.

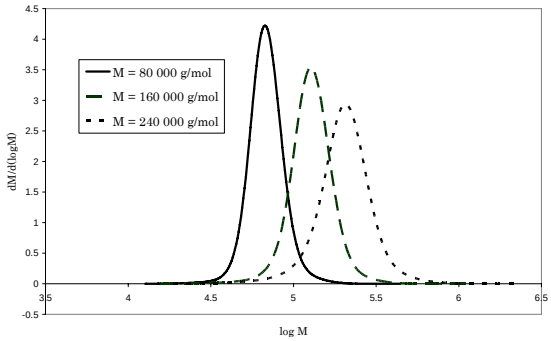
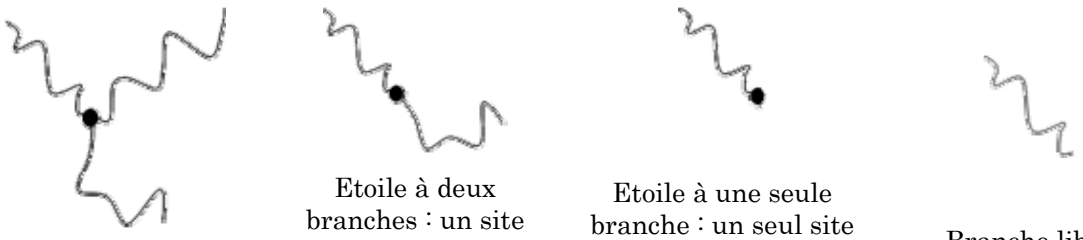


Figure 2-11 : Superposition des chromatogrammes de trois SBR de masses différentes.

Polymère	Mn visée	Mn mesurée	Architecture	Polydispersité
SBR20%240K	240 000	235 400	Linéaire	1.12
SBR20%160K	160 000	144 900	Linéaire	1.10
SBR20%80K	80 000	74 200	Linéaire	1.07
SBR20%-Etoilé	160 000	166 900	Etoilé 3 branches	1.06
SBR20%Tg-50	160 000	158 900	Linéaire	1.05
SBR40%240K	240 000	213 100	Linéaire	1.13
SBR40%160K	160 000	139 800	Linéaire	1.08
SBR40%80K	80 000	83 100	Linéaire	1.03
SBR40%Tg-50	160 000	153 100	Linéaire	1.09

Tableau 2-4 : Caractérisation de la macrostructure des polymères synthétisés par Michelin par CES – réfractométrie – viscosimétrie.



Etoile complète

Etoile à deux branches : un site réactionnel du centre n'a pas réagit

Etoile à une seule branche : un seul site réactionnel du centre a réagit

Branche libre

Figure 2-12 : Différentes populations de polymères présents dans le polymère étoilé.

chromatographe permet de tracer directement la proportion de chaînes de masse *M* (*dM/d(logM)*) en fonction de *M*. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2-4. Les masses moléculaires moyennes mesurées correspondent bien aux masses moléculaires visées lors de la synthèse et les indices de polydispersité sont très proches de 1.

Le chromatogramme du polymère étoilé révèle la présence de deux populations de polymères (l'indice de polydispersité est calculé sur le pic principal uniquement). En effet, pour synthétiser un polymère étoilé, on commence par synthétiser ses branches, puis on ajoute dans le milieu réactionnel une espèce chimique polyfonctionnelle (trifonctionnelle dans notre cas) qui formera le centre des étoiles. Cette dernière réaction n'a pas un rendement de 100% : on aura donc présence de plusieurs populations de polymère comme le montre la Figure 2-12. Nous avons mesuré une proportion de 90% d'étoiles complètes et de 10% de branches libres (ou de centres liés à une seule branche). Nous n'avons pas détecté de polymères formés de deux branches.

Les architectures de ces polymères sont toutes linéaires, sauf pour le polymère étoilé qui montre une architecture à trois branches pour son pic principal et une structure linéaire pour le second pic (comme prévu par le cahier des charges).

Nous avons également vérifié les masses moléculaires et les indices de polydispersité des polymères fournis par Polymersource que nous avions déjà commandé au moment de ces expériences : les polybutadiènes hydrogéné et deutéré de masse 150 000. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2-5. Ces résultats étant en bon accord avec les données fournisseurs, nous n'avons pas jugé utile de caractériser les autres PB.

Finalement, nous avons caractérisé les polymères dits « industriels » utilisés dans cette étude : le PIB, l'EPDM. Les résultats figurent dans le Tableau 2-6. Ces polymères sont beaucoup plus polydisperses que les précédents. Ils ont tous trois une structure partiellement branchée.

2.1.5. Mesure de la miscibilité des SBR avec le $PB_{1,4}$

2.1.5.1. Mesure de la T_g par calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (notée DSC pour Differential Scanning Calorimetry) consiste à chauffer ou à refroidir un échantillon de produit et une référence à une vitesse donnée, et à mesurer les flux thermiques qui sont nécessaires pour les maintenir à la même température. On peut ainsi caractériser les changements d'état liés à la température, comme par exemple la transition vitreuse qui est caractérisée par un saut de capacité calorifique. La Figure 2-13 présente le schéma de principe d'un calorimètre.

Nous avons mesuré la température de transition vitreuse de nos polymères à l'aide d'un appareil 2820 Modulated DSC de TA Instrument. Les échantillons d'une dizaine de milligrammes sont rapidement (20°C par minute) chauffés à 120°C, puis refroidis plus lentement (10°C par minute) à -150°C. Après une phase de stabilisation de 5 minutes, On applique une rampe modulée en température aux échantillons (5°C par minute, amplitude de la modulation ± 0.1°C par minute) jusqu'à la température ambiante. Les températures de transition vitreuse T_g sont mesurées durant cette dernière phase (Figure 2-14).

Les valeurs de T_g obtenues figurent dans le Tableau 2-7. Elles sont très proches des valeurs ciblées lors de la commande des différents polymères.

Polymère	Mn fournisseur	Ip fournisseur	Mn mesurée	Ip mesurée
PB-D-150K	145 000	1.09	130 300	1.146
PB-H-150 K	133 000	1.12	158 700	1.017

Tableau 2-5 : Caractérisation de la macrostructure des polymères fournis par Polymersource par CES – réfractométrie – viscosimétrie.

Polymère	Mn	Polydispersité
PIB	172 000	2.39
EPDM	115 200	3.18

Tableau 2-6 : Caractérisation de la macrostructure du PIB, de l'EPDM et du SBR industriels par CES – réfractométrie – viscosimétrie.

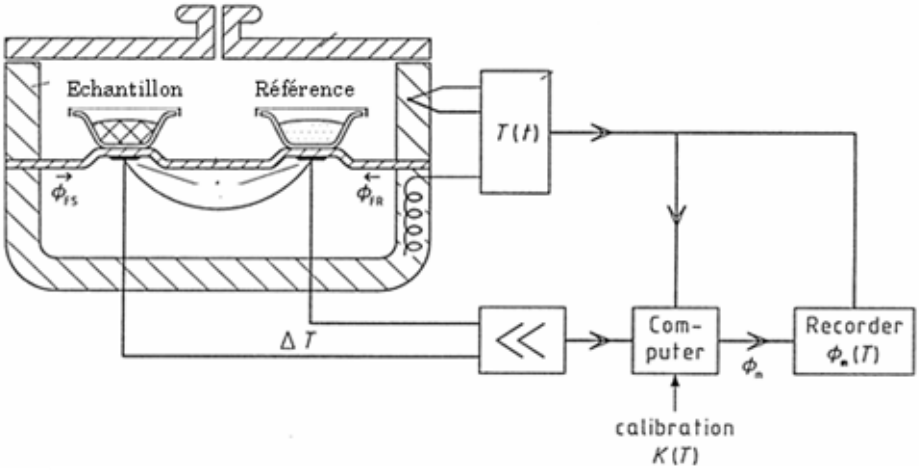


Figure 2-13 : Schéma de principe d'un calorimètre

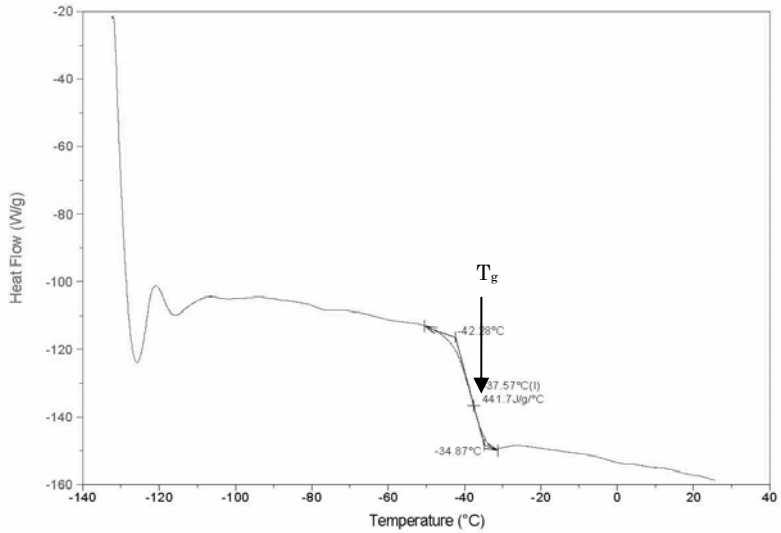


Figure 2-14 : Mesure de la valeur de T_g et de la largeur de la transition au point d'inflexion du saut de capacité calorifique

2.1.5.2. Miscibilité des polymères

Lorsque deux polymères A et B sont mélangés, on distingue, en première approximation, deux cas : il y a soit miscibilité des polymères, soit coexistence de deux phases, l'une formée majoritairement de polymère A et l'autre majoritairement du polymère B.

La mesure de la T_g de tels mélanges peut permettre d'évaluer en première approximation le degré de miscibilité de deux polymères. Si les deux polymères sont immiscibles ou très faiblement miscibles, chaque phase présentera une T_g égale à celle du polymère A, ou du polymère B pur. En revanche, dans le cas d'une miscibilité complète, on ne mesurera qu'une seule T_g, intermédiaire entre les T_g de A et B. On peut également avoir une miscibilité partielle, avec deux phases en équilibre, l'une riche en polymère A et l'autre riche en polymère B. Dans ce dernier cas, on mesurera deux T_g, intermédiaires entre les T_g des polymères purs.

Nous avons caractérisé la miscibilité des différents SBR, de l'EPDM et du PIB avec le PB-H-420K par DSC de mélanges 50/50. Les échantillons ont été fabriqués comme suit : 250 mg de PB-H-420K et 250 mg de l'autre polymère sont solubilisés dans environ 20 mL de toluène (agitation de la solution pendant une semaine). Le toluène est ensuite évaporé (étuve à 80°C pendant deux jours, puis deux jours sous vide à 80 °C). On prélève ensuite environ 15 mg de ce mélange pour l'analyse par DSC.

Les Figure 2-15 et Figure 2-16 présentent les thermogrammes d'un mélange miscible et d'un mélange immiscible. Dans le cas où les deux polymères sont mutuellement miscibles, on mesure effectivement une T_g intermédiaire entre celles des deux polymères purs (Figure 2-15). Dans le cas immiscible (Figure 2-16), on retrouve systématiquement les T_g des deux polymères purs, ce qui signifie que les immiscibilités sont totales.

Les résultats de compatibilité sont regroupés dans le Tableau 2-8. Ces données sont en accord avec les prévisions de compatibilité qui ont orienté notre choix des polymères.

2.1.6. Conclusion

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons établi une liste précise des paramètres structuraux dont nous voulions étudier l'influence sur l'adhérence polymère – polymère. Cela nous a mené à une série de polymères de micro- et de macrostructure données.

La structure des polymères utilisés pour les expériences d'adhérence a donc été caractérisée très précisément en utilisant toute une gamme de techniques analytiques : résonance magnétique nucléaire, chromatographie d'exclusion stérique et calorimétrie.

Ces résultats d'analyse nous permettrons dans les chapitres suivants d'étudier indépendamment les effets de chaque paramètre de structure : masse, Tg, degré de miscibilité, architecture.

Les données que nous avons obtenues se sont également révélées très utiles pour interpréter le comportement rhéologique du polymère (cf. § 2.2) et les expériences de réflectivité des neutrons (cf. § 4.4).

Polymère	T_g visée (°C)	T_g mesurée (°C)
SBR20%80K	-35	-37,5
SBR20%160K	-35	-38,5
SBR20%240K	-35	-36
SBR20%-étoilé	-35	-36
SBR20%-Tg-50	-50	-53
SBR40%80K	-35	-41
SBR40%160K	-35	-40
SBR40%240K	-35	-42
PB-H-420K	-	-94
PIB	-	-66
EPDM	-	-52

Tableau 2-7 : valeurs de T_g mesurée au point d'inflexion du saut de capacité calorifique.

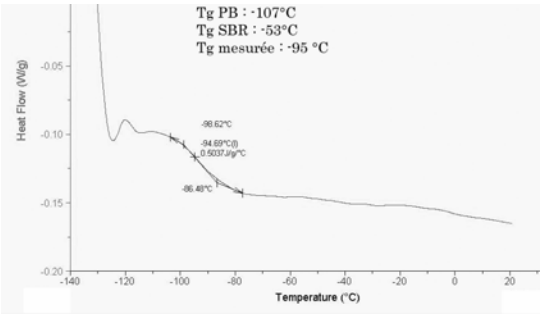


Figure 2-15 : Thermogramme d'un mélange miscible

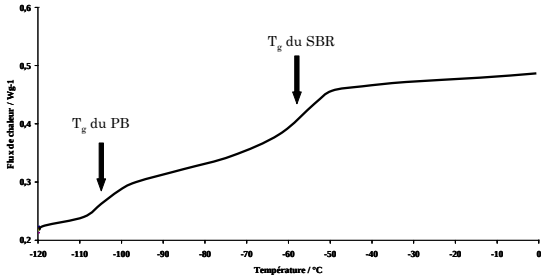


Figure 2-16 : Thermogramme d'un mélange immiscible

Polymère	Miscibilité avec le PB
SBR20%80K	oui
SBR20%160K	oui
SBR20%240K	oui
SBR20%-étoilé	oui
SBR20%-Tg-50	oui
SBR40%80K	non
SBR40%160K	non
SBR40%240K	non
PIB	non
EPDM	non

Tableau 2-8 : Compatibilité des différents polymères avec le PB.

2.2. Caractérisation mécanique des matériaux

Lors d'un test d'adhésion, on observe systématiquement une déformation volumique du matériau au voisinage de l'interface. En règle générale, le travail à effectuer pour fracturer le joint adhésif provient essentiellement de la dissipation d'énergie liée à cette déformation (cf. § 1.2.2.2). Malheureusement les déformations du matériau lors d'un test de fracture d'une interface sont toujours inhomogènes et souvent dans le domaine des grandes déformations où le comportement du matériau n'est plus linéaire. Pour comprendre et interpréter ce type de déformation il est nécessaire mais pas suffisant de caractériser les propriétés rhéologiques des polymères utilisés dans le domaine linéaire (c'est-à-dire pour de petites déformations).

Les polymères de notre étude sont tous bien enchevêtrés et présentent un comportement rhéologique dit viscoélastique dans un large domaine de fréquence/température. Ceci signifie que leur réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre un comportement solide élastique et un comportement liquide. Ces propriétés mécaniques évoluent considérablement en fonction de la température ou de la fréquence de la sollicitation. A faible température, ou pour des fréquences de sollicitations très élevées, la réponse du matériau est essentiellement élastique, alors qu'à haute température ou pour des sollicitations très lentes, la composante visqueuse de la réponse est prédominante.

Les caractéristiques de ces comportements solide et liquide, ainsi que la transition d'un domaine à l'autre, vont dépendre de la macro- (masse moléculaire, branchement) et de la microstructure (effet de la T_g) du polymère. En utilisant un certain nombre de modèles théoriques reliant les propriétés viscoélastiques macroscopiques des matériaux à leur structure microscopique, nous avons également pu estimer les valeurs de plusieurs paramètres moléculaires caractéristiques de ces matériaux.

Dans cette partie, nous commencerons par donner une description générale des effets viscoélastiques que nous illustrerons avec les résultats que nous avons obtenus. Nous présenterons ensuite, la technique expérimentale que nous avons utilisée. Enfin, nous exposerons de manière systématique les différents effets de structure que nous avons observés et les valeurs des paramètres moléculaires que nous avons pu estimer en utilisant les modèles théoriques décrivant la rhéologie des polymères enchevêtrés.

2.2.1. Propriétés rhéologiques des polymères

2.2.1.1. La viscoélasticité

Si on applique une contrainte à un matériau, il subit une déformation. Les principes de base de la mécanique décrivent, dans l'hypothèse de petites déformations, deux cas extrêmes de comportement. Le premier, régi par la loi de Hooke, est le cas du solide élastique parfait. Dans le cas simple d'une élongation uniaxiale d'un matériau isotrope, la contrainte (égale à la force appliquée divisée par la section de l'éprouvette) notée σ est directement proportionnelle à la déformation $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ (où l est la longueur de l'éprouvette contrainte et l_0 sa longueur au repos), mais est indépendante de la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$). La constante de proportionnalité est le module d'Young (E) :

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \textit{Eq. 2-4}$$

L'autre cas est celui des fluides newtoniens. Si on applique une contrainte en cisaillement à un tel fluide, cette contrainte sera directement proportionnelle à la vitesse de déformation (généralement notée $\dot{\tau}$ en cisaillement), mais sera indépendante de la valeur de la déformation. La constante de proportionnalité est alors la viscosité du liquide (η) :

$$\sigma = \eta\dot{\tau} \qquad \textit{Eq. 2-5}$$

Les matériaux polymères présentent en règle générale un comportement mécanique intermédiaire[5] dit viscoélastique qui peut être mis en évidence de nombreuses façons. Il existe plusieurs catégories de matériaux viscoélastiques. Les matériaux polymères que nous avons utilisés sont des fluides viscoélastiques, nous allons à présent qualitativement décrire ce comportement. Deux essais mécaniques simples permettent de mettre en évidence ce comportement : le test de fluage (contrainte imposée, et mesure de la déformation) et le test de relaxation (déformation imposée et mesure de l'évolution de la contrainte).

Si on applique une brusque variation de contrainte à un matériau viscoélastique, on observe tout d'abord une augmentation rapide de la déformation aux temps courts (comportement proche de celui d'un solide élastique), puis aux temps longs, on observe l'établissement d'un régime visqueux avec une augmentation linéaire de la déformation avec le temps, appelée fluage (Figure 2-17). De même, si on applique une brusque déformation à un tel matériau, on observe une augmentation subite de la contrainte, puis une relaxation de la contrainte aux temps longs (Figure 2-18).

Les matériaux polymères présentent ainsi une large gamme de temps de relaxation. D'après le principe de superposition de Boltzmann[6], la réponse du matériau à une sollicitation présentant plusieurs temps caractéristiques sera la somme des réponses correspondant à chaque sollicitation. Ainsi, plutôt que de mener des tests de fluage ou de relaxation qui mettent en jeu l'ensemble des temps de relaxation du matériau, il peut être plus aisé de mesurer la réponse du matériau à une sollicitation sinusoïdale, la fréquence de la sinusoïde étant directement reliée au temps de relaxation sondé.

Si on applique une déformation sinusoïdale de fréquence ω ($\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$) à un matériau viscoélastique, la contrainte résultante aura deux composantes[7] : une composante en phase avec la déformation (réponse élastique) et une composante en quadrature de phase (réponse visqueuse). La contrainte résultante sera donc sinusoïdale, mais déphasée par rapport à la déformation imposée. Le déphasage est donc lié directement au rapport de

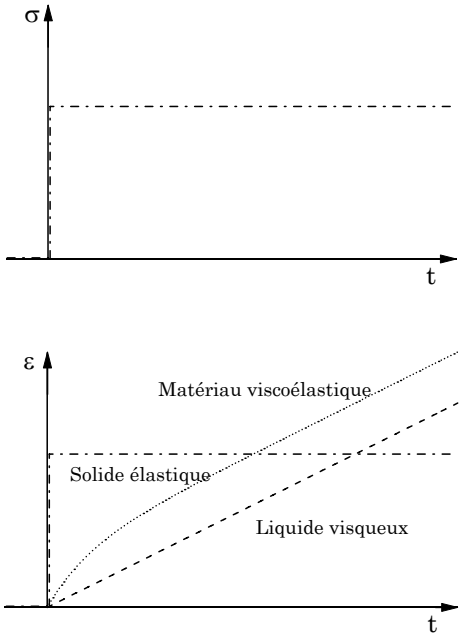


Figure 2-17: Fluage de différents matériaux à contrainte imposée.

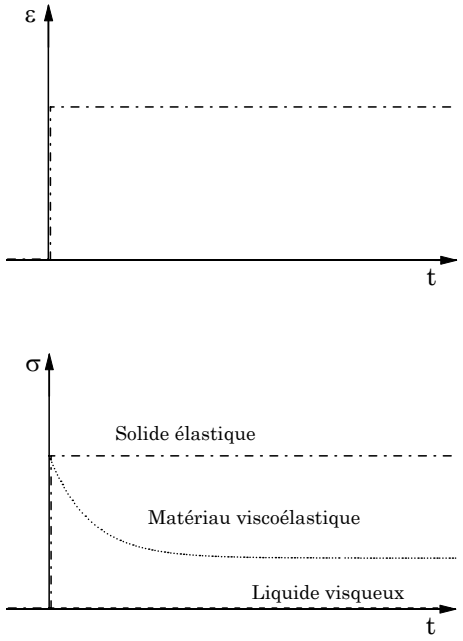


Figure 2-18 : Relaxation de différents matériaux à déformation imposée.

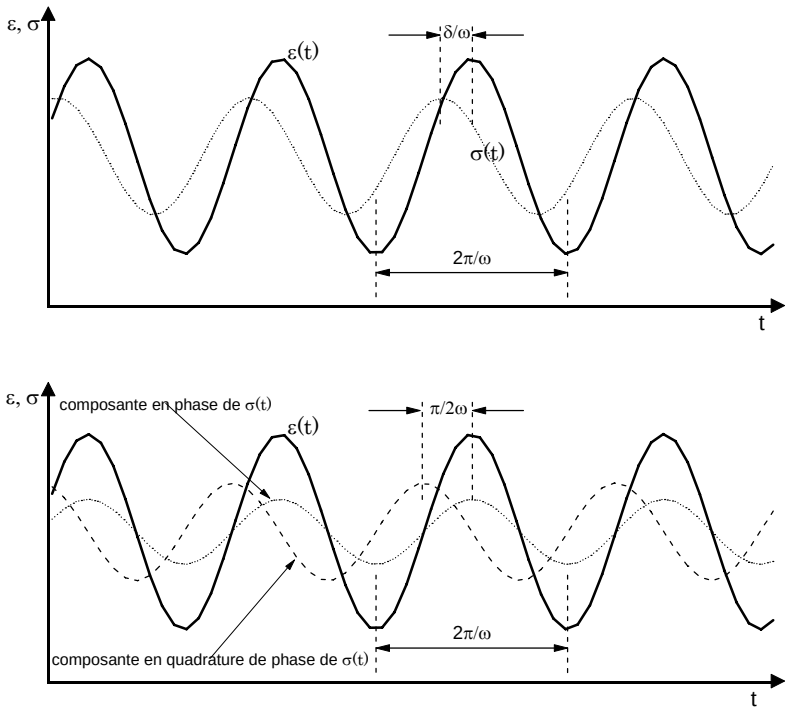


Figure 2-19 : Réponse d'un matériau viscoélastique à une sollicitation sinusoïdale

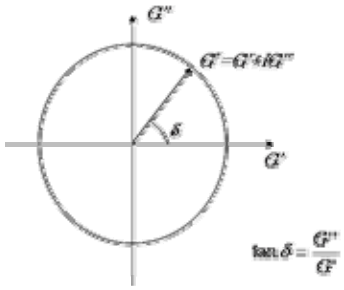


Figure 2-20 : définition du facteur de perte (dans le plan complexe)

ces deux composantes, élastique et visqueuse (Figure 2-19). On note le module complexe $G^*=G'+iG''$ avec G' le module élastique, caractéristique de l'énergie stockée et restituée à chaque cycle et G'' le module de perte du matériau, caractéristique de la dissipation visqueuse. Le facteur de perte est défini par $\tan\delta = G''/G'$ (Figure 2-20.).

2.2.1.2. L'équivalence temps – température[8]

Les propriétés rhéologiques du matériau varient sur une gamme de fréquence extrêmement large, typiquement de 10^{-3} à 10^{10} Hz pour un élastomère à température ambiante. Une telle gamme de fréquence n'est pas facilement accessible expérimentalement. On utilise donc généralement une autre propriété de ces matériaux polymères, appelée l'équivalence temps – température. En effet, le comportement d'un polymère soumis à des sollicitations rapides à haute température sera le même que celui d'un polymère soumis à des sollicitations lentes à basse température. Ce phénomène se comprend aisément si on considère un processus activé : l'augmentation de la température fournit plus d'énergie pour franchir la barrière d'activation, et la diminution de la fréquence donne un temps d'essai plus long pour franchir cette même barrière. Cette équivalence temps – température n'est vraie que dans l'hypothèse où tous les processus de relaxation mis en jeu ont la même dépendance en température.

Dans ce cas, il est possible de construire une courbe maîtresse pour une température de référence donnée, en superposant les résultats obtenus à différentes températures pour le même matériau par un glissement le long de l'axe des fréquences (Figure 2-21). Une formulation analytique de ce concept est donnée par une équation du type :

$$G'(\omega,T) = \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} G'(a_{T/T_0}\omega, T_0) \qquad \textit{Eq. 2-6}$$

Avec ρ la masse volumique, T la température et ω la pulsation. L'indice 0 se rapporte à la température à laquelle la courbe maîtresse est construite. La correction de masse volumique permet de tenir compte des effets de dilatations qui peuvent être très importants dans les gammes de températures concernées (typiquement de Tg à Tg+100°C).

Williams, Landel et Ferry[9] ont proposé un modèle pour cette équivalence temps - température. Ils ont montré que le facteur de glissement peut s'écrire sous la forme :

$$\log(a_{T/T_0}) = \frac{-C_1^0(T-T_0)}{C_2^0 + (T-T_0)} \qquad \textit{Eq. 2-7}$$

Cette équation est appelée l'équation *WLF*, du nom de ses auteurs. C_1^0 et C_2^0 dépendent du matériau et du choix de la température de référence. Ces deux grandeurs viscoélastiques peuvent être déterminées à partir des valeurs mesurées des coefficients de glissement a_{T/T_0}. En effet, l'Eq. 2-7 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{T_0 - T}{\log(a_{T/T_0})} = \frac{C_2^0}{C_1^0} + \frac{T - T_0}{C_1^0} \qquad \textit{Eq. 2-8}$$

La détermination graphique de C_1^0 et C_2^0 se fait alors aisément. La Figure 2-22 montre un exemple de mesure de ces coefficients à partir des données expérimentales obtenues pour un PIB. Ceci nous a permis de comparer directement les valeurs de C_1^0 et C_2^0 obtenues avec les données de la littérature.

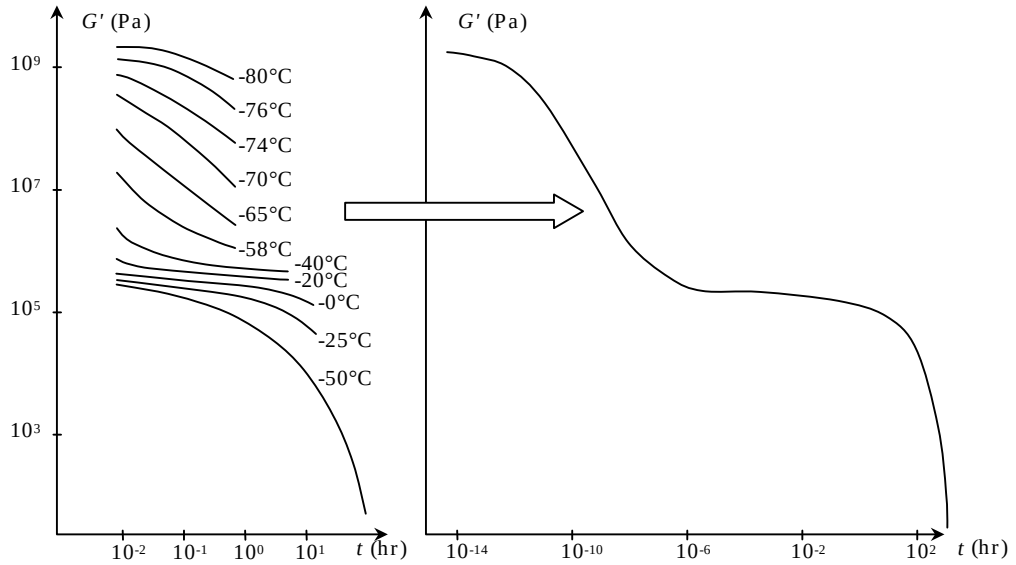


Figure 2-21 : construction d'une courbe maîtresse en utilisant le principe de superposition temps – température

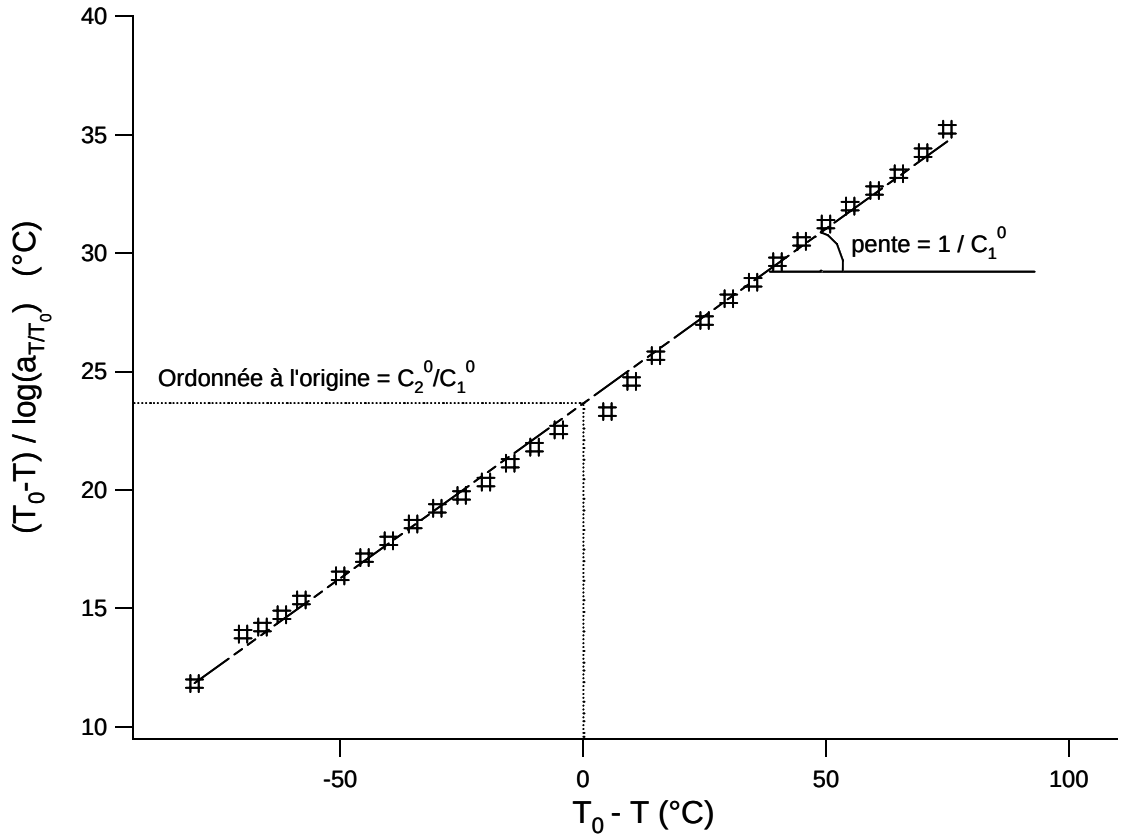


Figure 2-22 : détermination graphique des coefficients C_1^0 et C_2^0 à partir de la valeur des coefficients de glissement a_{T/T_0}

On peut ainsi prévoir le comportement rhéologique d'un polymère sur une gamme de température et de fréquence extrêmement large, à partir d'une série de mesures réalisées dans une zone beaucoup plus restreinte.

2.2.1.3. Description du spectre de relaxation d'un élastomère

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes zones des courbes maîtresses obtenues et les différents paramètres moléculaires qui peuvent en être déduits.

La Figure 2-23 représente les courbes maîtresses à 20°C du module élastique *G'*, du module de perte *G"* et du facteur de perte $tan\ \delta$ obtenues expérimentalement pour un SBR de masse 80 000 g/mol. Cette courbe se subdivise en trois domaines, les variations des fonctions rhéologiques et les fréquences de transition entre ces différents domaines étant directement reliées aux caractéristiques structurales du matériau.

Le premier domaine, pour les hautes fréquences correspond à un état vitreux du matériau. Il se caractérise par des modules très élevés (de l'ordre du GPa) et correspond à des temps de relaxations très courts, associés aux mouvements intramoléculaires des segments de chaînes. Le comportement du polymère dans cette zone est donc indépendant de la masse moléculaire, comme le montrent les résultats de la Figure 2-24.

Lorsque l'on diminue la fréquence de sollicitation, on observe une zone de transition, avec une chute du module élastique (typiquement trois ordres de grandeur) suivie d'un nouveau plateau. Les temps de relaxation associés à cette zone de transition entre le domaine vitreux et le plateau caoutchoutique sont associés à des mouvements locaux de la chaîne polymère. Cette transition dépend des caractéristiques structurales du polymère à l'échelle locale, c'est à dire à l'échelle du monomère, et en particulier du coefficient de frottement monomère. Une modification de la théorie de Rouse[10] faite par Mooney[11] permet de modéliser les variations de *G'* et de *G"* dans cette zone de transition dans le cas de polymères réticulés. A ces fréquences de sollicitations, les points d'enchevêtrement sont assimilables à des points de réticulations (ce point sera discuté plus précisément dans la suite du manuscrit). Le module complexe peut alors s'écrire (*R* la constante des gaz parfaits, *k* la constante de Boltzmann, τ_{tr} le temps de relaxation le plus long de la zone de transition, *b* la longueur du monomère, M_0 sa masse, M_e la masse entre enchevêtrement et ζ_0 le coefficient de frottement monomère) :

$$G'+iG''=\frac{\rho RT}{2M_e}y\coth y \qquad \textit{Eq. 2-9}$$

$$\text{avec } y=(i\pi^2\omega\tau_{tr})^{1/2} \qquad \textit{Eq. 2-10}$$

$$\text{et } \tau_{tr}=\frac{b^2M_e^2\zeta_0}{6\pi^2M_0^2kT} \qquad \textit{Eq. 2-11}$$

La Figure 2-25 montre les résultats expérimentaux obtenus dans la zone de transition ainsi que l'allure des courbes obtenues pour *G'* et *G"* avec ce modèle. Pour les fréquences faibles, *G'* tend vers le module au plateau G_N^0. Pour les fréquences élevées, *G'* et *G"* sont égaux et ont une asymptote d'équation :

$$G'=G''=\frac{\rho RT}{2M_e}\left(\frac{\pi^2\omega\tau_{tr}}{2}\right)^{1/2} \qquad \textit{Eq. 2-12}$$

Cette asymptote va couper la droite d'équation $G'=G_N^0$ à une valeur ω_{tr} (Figure 2-25) pour laquelle on aura (d'après Eq. 2-12) :

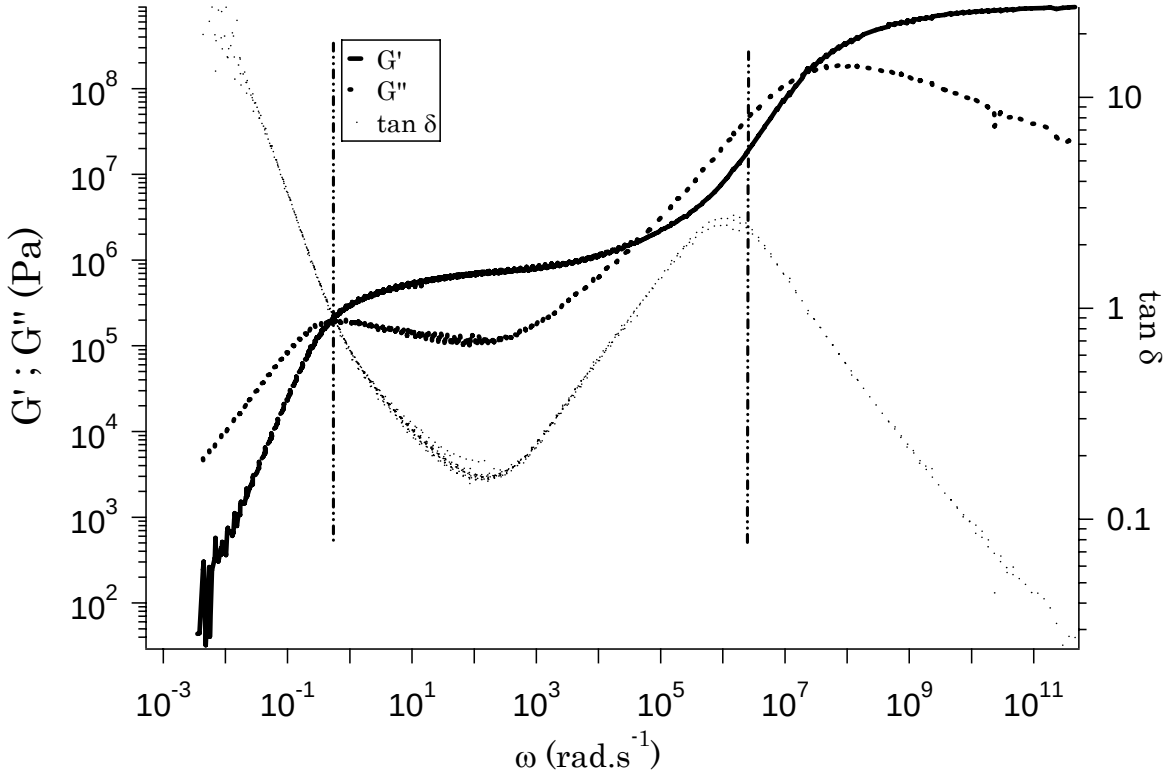


Figure 2-23 : Courbe maîtresse de G', G" et tanδ pour un SBR de masse moléculaire 80 000 g/mol

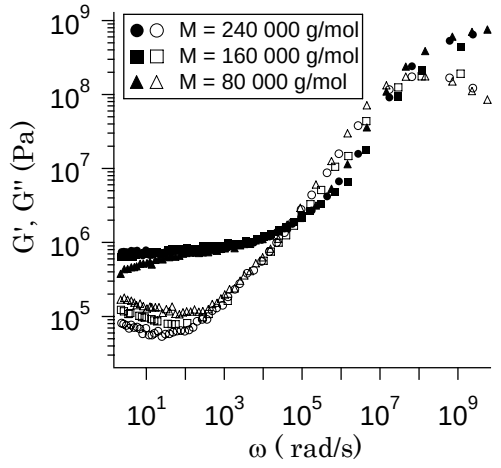


Figure 2-24 : Variations de G' (symboles pleins) et de G" (symboles ouverts) pour 3 SBR de masses différentes dans le domaine haute fréquence

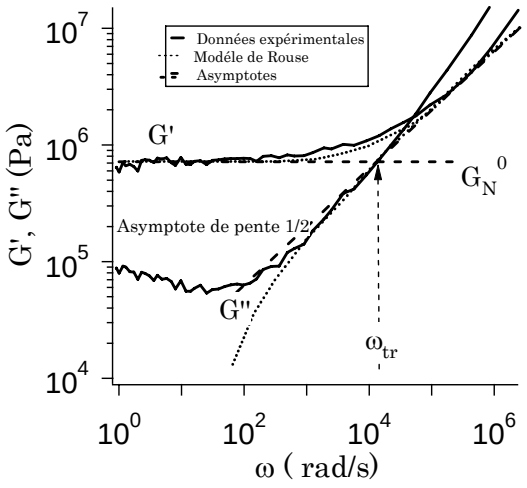


Figure 2-25 : Comparaison du modèle de Rouse modifié par Mooney pour le calcul des modules dans la zone de transition vitreux – caoutchoutique avec l'expérience.

$$\frac{\rho RT}{2M_e}\left(\frac{\pi^2\omega_{tr}\tau_{tr}}{2}\right)^{1/2} = \frac{\rho RT}{M_e} \qquad \textit{Eq. 2-13}$$

Les Eq. 2-13 et Eq. 2-11 donnent alors l'expression du coefficient de frottement monomère ζ_0 :

$$\zeta_0 = \frac{48kTM_0^{\,2}}{a^2 M_e^{\,2}\omega_{tr}} \qquad \textit{Eq. 2-14}$$

La transition du domaine vitreux vers le domaine caoutchoutique est donc essentiellement pilotée par le coefficient de frottement monomère et la masse entre enchevêtrements. La mesure de la pulsation caractéristique de cette transition et de la masse entre enchevêtrements permet ainsi la détermination de ce coefficient de frottement.

Le second domaine de fréquence correspond à un état « caoutchoutique » et est caractéristique des polymères enchevêtrés. En effet pour ces fréquences de sollicitation, les points d'enchevêtrement sont assimilables à des points de réticulation physique et le matériau se comporte comme un réseau : on observe un plateau pour le module élastique et le module de perte passe par un minimum. On peut faire une analogie directe avec la théorie de l'élasticité caoutchoutique, qui décrit un système réticulé : la valeur du module au plateau est directement reliée à la densité de points de réticulation, c'est-à-dire, dans notre cas, à la densité d'enchevêtrements. Dans cette hypothèse, l'application de la théorie de l'élasticité caoutchoutique à ce système enchevêtré donne la relation suivante liant le module au plateau à la densité du polymère ρ et à sa masse entre enchevêtrement M_e[12] :

$$G_N^0 \approx \frac{\rho RT}{M_e} \qquad \textit{Eq. 2-15}$$

En règle générale, le plateau caoutchoutique n'est pas parfaitement plat et nous avons considéré que la valeur de G_N^0 est égale à la valeur de *G'* au minimum de *G"*. La Figure 2-26 donne un exemple de détermination expérimentale de G_N^0. Cette mesure du module au plateau permet ainsi, d'une part, de connaître précisément le comportement viscoélastique linéaire du polymère dans ce domaine de fréquence et, d'autre part, de déterminer la valeur de la masse moyenne entre enchevêtrements qui nous sera utile pour les phénomènes interfaciaux et de diffusion.

Le matériau garde un comportement caoutchoutique tant que le temps caractéristique de sollicitation reste inférieur au temps caractéristique de désenchevêtrement. Dans le cas contraire, les enchevêtrements ne peuvent plus être considérés comme des points de réticulation physique, leur durée de vie étant plus courte que le cycle de sollicitation, et le polymère aura un comportement fluide, caractérisé par une importante chute des modules avec la fréquence et un *G"* plus élevé que *G'* (Figure 2-27). Ce temps de désenchevêtrement, noté τ_d est, dans le cas des polymères linéaires, le temps terminal de relaxation aussi appelé temps de reptation. Les théories moléculaires de la reptation[13],[14],[15] permettent d'aboutir à l'expression suivante pour ce temps terminal de relaxation (valable pour des polymères linéaires) :

$$\tau_d = \frac{a^2\zeta_0 M^3}{M_e M_0^{\,2}\pi^2 kT} \qquad \textit{Eq. 2-16}$$

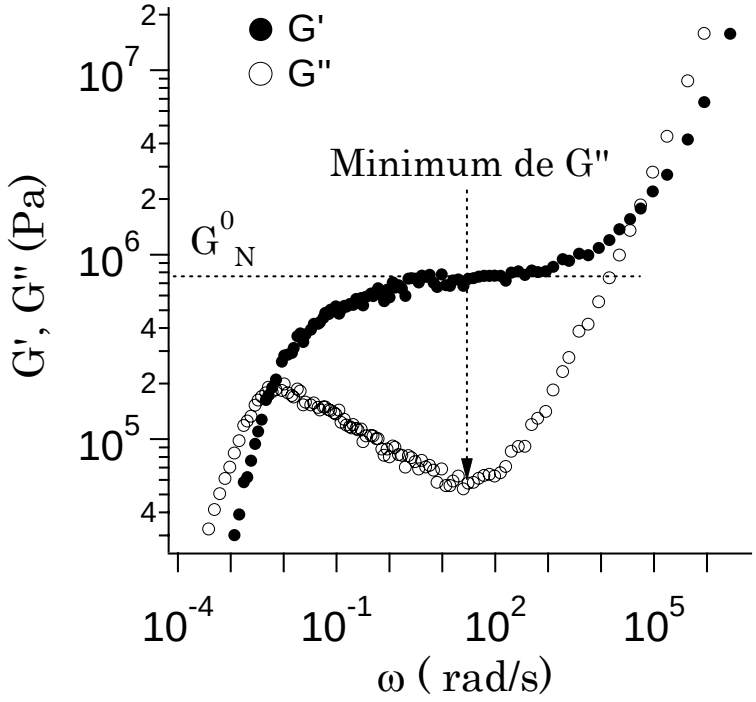


Figure 2-26: Détermination de la valeur du module au plateau

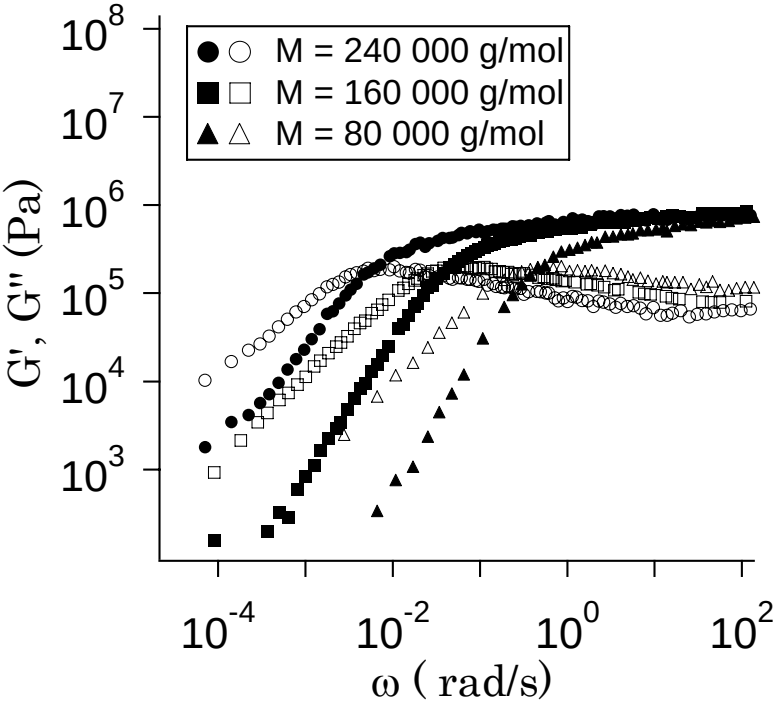


Figure 2-27 : Variations de G' (symboles pleins) et de G" (symboles ouverts) pour trois SBR de masses différentes dans la zone de transition caoutchoutique – visqueux. La transition élastique – liquide est décalée vers les basses fréquences quand la masse augmente (plateau caoutchoutique plus long)

Le temps terminal de relaxation varie théoriquement avec le cube de la masse moléculaire. L'exposant mesuré expérimentalement est cependant légèrement différent, proche de 3,4. Graessley a suggéré que l'exposant 3 n'était exact que pour les polymères de très forte masse[15].

On va donc avoir une forte influence de la masse sur cette transition, comme le montrent les résultats expérimentaux de la Figure 2-27. En règle générale, on considère que la fréquence correspondant à la transition du régime caoutchoutique au régime visqueux est la fréquence pour laquelle *G'=G".* Pour des fréquences plus élevées, *G'* est plus important que *G"* et le matériau a un comportement plutôt élastique, alors que pour des fréquences plus basses, *G"* est plus élevé et le comportement mécanique du polymère sera plutôt visqueux. Le temps de reptation est donc mesuré en prenant l'inverse de cette fréquence (Figure 2-28).

A très basse fréquence de sollicitations, on a un comportement complètement analogue à celui d'un liquide. Si on trace la viscosité dynamique ($\eta=G'/\omega$) du polymère en fonction de la fréquence de sollicitation, on va tendre, quand la fréquence tend vers zéro, vers une valeur notée η_0, appelée viscosité limite,(Figure 2-29). Les propriétés mécaniques du polymère sont dans ce domaine régies par l'Eq. 2-5 qui décrit le comportement des fluides newtoniens.

L'expression de cette viscosité à vitesse de déformation infinitésimale η_0 a été déterminée par Graessley[15] en fonction des paramètres structuraux du polymère (pour des polymères linéaires et enchevêtrés) :

$$\eta_0 = \frac{1}{15}\frac{\rho N_0 a^2 \zeta_0 M^3}{M_e^{\,2} M_0^{\,2}} \qquad \textit{Eq. 2-17}$$

En conclusion, le rhéogramme d'un polymère est extrêmement riche en informations. Il permet non seulement de connaître les propriétés mécaniques du polymère dans la gamme de fréquence sondée, mais également de déterminer ses caractéristiques structurales, en utilisant des modèles moléculaires reliant les propriétés mécaniques macroscopiques aux paramètres moléculaires tels que la masse entre enchevêtrement ou le coefficient de frottement monomère. Ces modèles permettent également la détermination de temps caractéristiques de la dynamique des chaînes avec par exemple la mesure du temps de reptation.

2.2.2.Description du rhéomètre

Les mesures de rhéologie ont été réalisées en cisaillement sur un rhéomètre RDA II (Rheometrics Dynamic Analyser) de la société Rheometrics. Cet appareil permet des mesures à déformation imposée et nous avons utilisé une géométrie plan/plan. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2-30.

L'appareil est constitué de deux plateaux entre lesquels l'échantillon est placé. Le plateau inférieur impose une déformation à l'échantillon et le capteur de force du plateau supérieur permet la mesure des contraintes de cisaillement résultantes. Le pilotage du rhéomètre et l'acquisition des données se font à l'aide du logiciel RDA Orchestrator de Rheometrics.

Les plateaux sont dans une chambre contrôlée en température qui permet de travailler de -150°C à 600°C. La régulation en température se fait à l'aide d'une résistance chauffante et d'un flux d'air comprimé ou d'azote liquide. La température est mesurée par un thermocouple en contact avec le plateau inférieur.

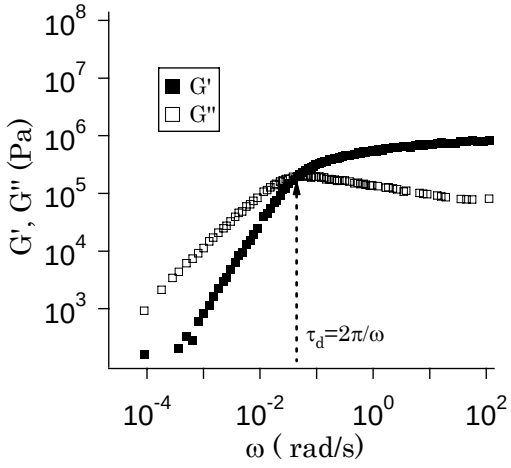


Figure 2-28: Détermination du temps de désenchevêtrement à partir du croisement de G' et de G".

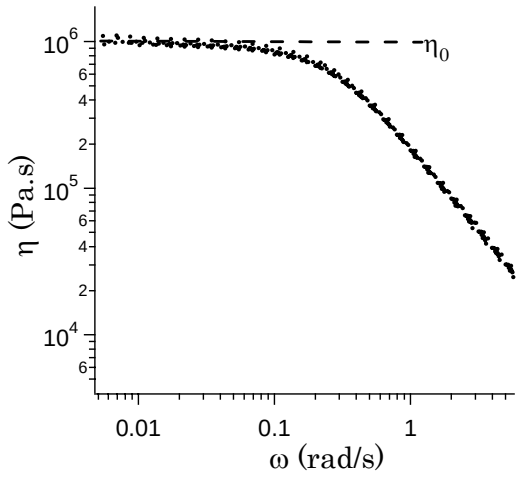


Figure 2-29 : Variation de la viscosité du polymère dans le régime d'écoulement.

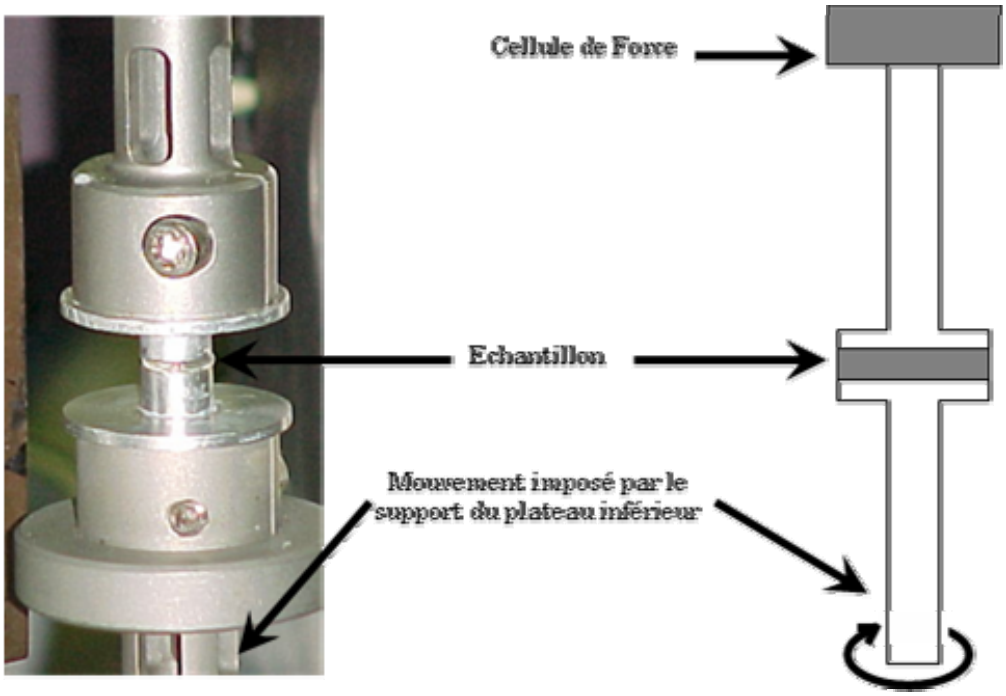


Figure 2-30 : Rhéomètre RDA II en géométrie plan/plan

La gamme de fréquence accessible avec cet appareillage va de 10^{-3} à 500 rad/s.

Les éprouvettes peuvent être préparées de deux manières : par moulage, en utilisant une presse hydraulique, ou par mise en solution et évaporation de solvant. Nous avons choisit la seconde méthode, plus longue à mettre en œuvre, mais qui a l'avantage de supprimer tout risque de formation de bulles dans l'éprouvette. Les échantillons ont été préparés à partir de solutions de polymères de concentration 15% en masse. Ces solutions sont versées dans des capsules d'aluminium, puis évaporées 5 jours à température ambiante et pression atmosphérique, puis 2 jours sous vide à 50°C. Nous avons obtenu des films d'épaisseur 1.5 mm environ. Les éprouvettes sont ensuite découpées à l'aide d'un emporte pièce de 8 mm de diamètre.

L'éprouvette est placée sur le plateau inférieur à température ambiante. On applique ensuite entre les deux plateaux une légère pression pour assurer une bonne adhérence de l'éprouvette sur le plateau et éviter le glissement durant la mesure. Ces mesures doivent être réalisées dans le domaine linéaire, il est donc nécessaire de déterminer la zone de viscoélasticité linéaire pour l'échantillon, dans la gamme de fréquence et de température concernée. L'essai de linéarité consiste à mesurer le module élastique du matériau durant un balayage en déformation à fréquence et température constante. On utilise généralement la fréquence la plus élevée de la gamme d'intérêt (c'est à dire la fréquence pour laquelle la zone linéaire est la plus restreinte) et le test est mené à diverses températures (Figure 2-31). Nous avons réalisé l'ensemble des mesures à la limite supérieure de la zone de linéarité : ceci permet en effet de maximiser le signal mesuré (déformation imposée plus grande). Pour l'ensemble des matériaux, nous avons réalisé des tests de balayage en fréquence (de 0.01 à 100 rad/s ou 10 rad/s à basse température, pour ne pas dépasser la limite du capteur de force) pour des températures allant de la T_g à 80°C, les déformations imposées variant de 0.1% (basses températures) à 5% (hautes températures). Ces expériences nous ont permis, en utilisant le principe de superposition temps – température, de construire les courbes maîtresses pour le module élastique, le module de perte et la tangente de l'angle de perte pour l'ensemble de nos matériaux.

2.2.3. Présentations des résultats

2.2.3.1. Construction des courbes maîtresses

Les modules élastiques et de pertes sont proportionnels à l'énergie respectivement stockée ou dissipée à chaque cycle par unité de volume. La valeur mesurée est donc directement reliée au volume de l'éprouvette qui n'est pas parfaitement bien connu. De plus, la dilatation de l'éprouvette entraîne une variation systématique du module entre chaque expérience, et les courbes G' et G'' sont donc systématiquement décalées verticalement. La construction d'une courbe maîtresse de module demande donc l'application d'un glissement horizontal d'une part, puis d'un glissement vertical pour corriger les effets de dilatation. En revanche, cette dépendance en volume disparaît dans les variations de $tan\ \delta$ qui est simplement égal au rapport des énergies stockées et dissipées.

En conséquence, les courbes maîtresses ont été construites de la manière suivante : les coefficients de glissement horizontaux a_{T/T_0} sont déterminés par construction de la courbe maîtresse de $tan\ \delta$. Ces coefficients de glissement horizontaux sont appliqués aux courbes G' et G''. Nous avons ensuite mesuré avec précision la valeur absolue des modules (une dizaine de mesures avec des éprouvettes différentes) pour plusieurs températures données (dans le domaine vitreux, sur le plateau caoutchoutique et dans le

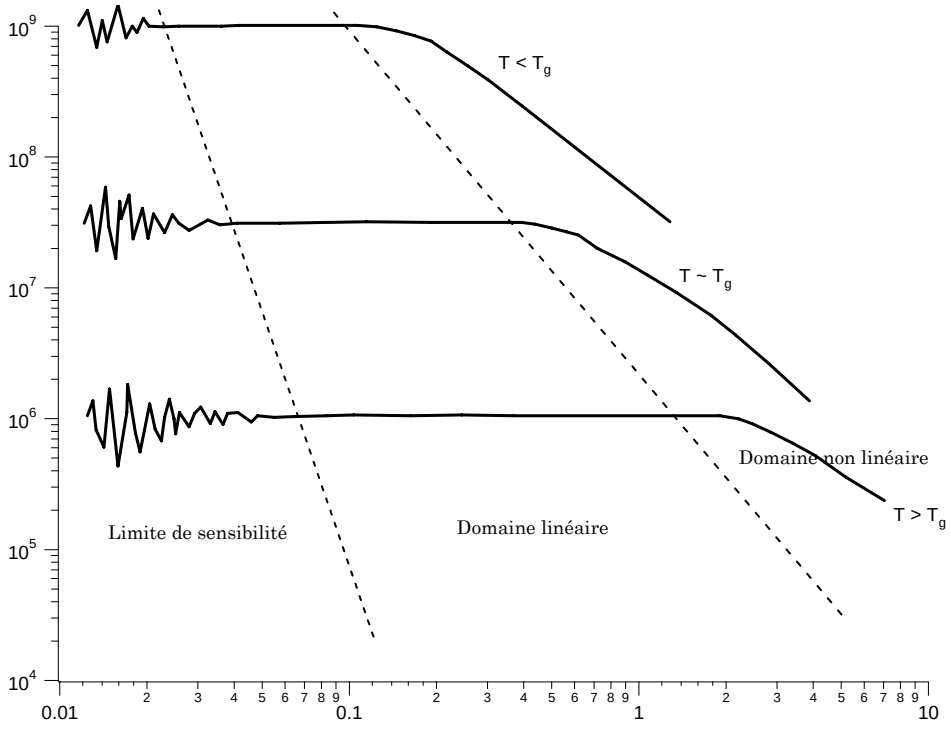


Figure 2-31 : Détermination du domaine de viscoélasticité linéaire.

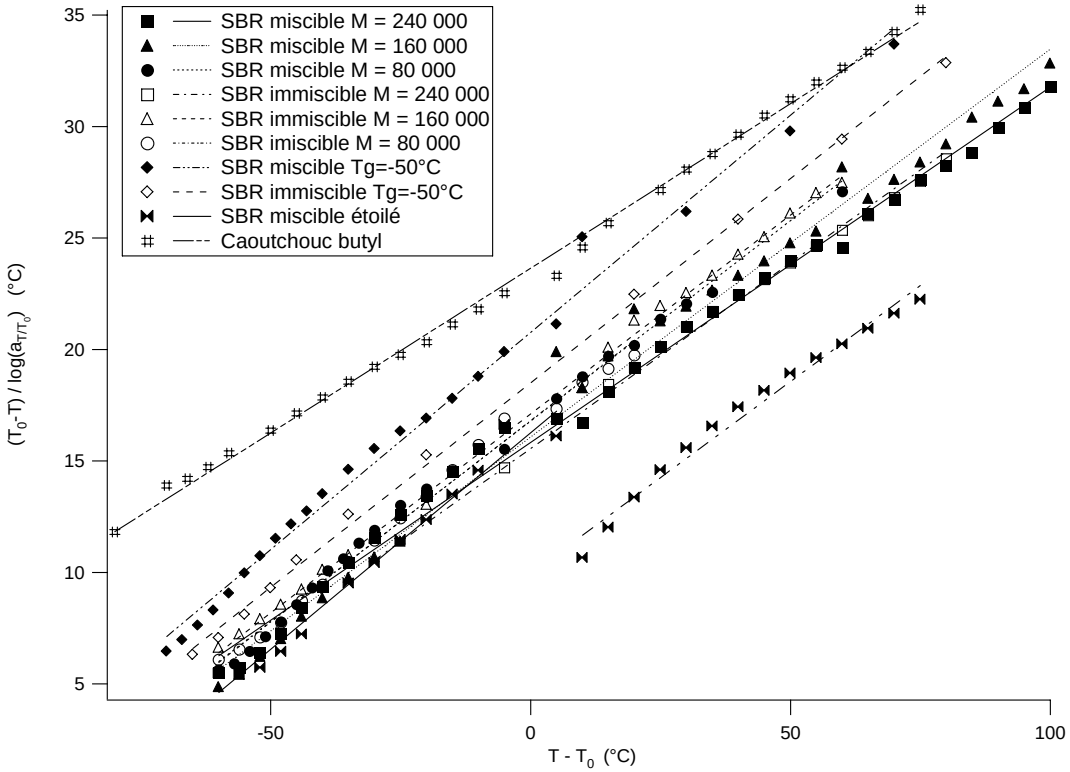


Figure 2-32 : Ajustement des coefficients a_{T/T_0} obtenus expérimentalement par la loi WLF.

domaine d'écoulement). Finalement, nous avons ajusté les courbes maîtresses de G' et G" sur ces mesures, à l'aide de glissements verticaux.

Nos matériaux sont des polymères homogènes et les variations de leur rhéologie avec la température suivent a priori une loi de type WLF dans la gamme de température étudiée (typiquement entre *Tg* et *Tg*+100). Les facteurs de glissement horizontaux obtenus doivent donc vérifier la loi WLF. Dans le cas contraire, la validité des courbes maîtresses obtenues est à remettre en cause. Sur la Figure 2-32 on utilise l'Eq. 2-8 pour ajuster les facteurs a_{T/T_0} obtenus avec l'équation WLF. Les ajustements linéaires sont satisfaisants pour l'ensemble des polymères, mis à part pour le polymère étoilé. En effet, ce polymère montre deux régimes : un régime basse température, où la structure en étoile n'a aucune influence (sa rhéologie est très proche des équivalents linéaires) et un régime haute température ou son comportement s'écarte de celui des polymères linéaires. Les coefficients de glissement vérifient cependant la loi WLF dans les deux domaines, même si les coefficients C_1^0 et C_2^0 ne sont pas les mêmes.

Les ajustements réalisés sur la Figure 2-32 permettent le calcul de ces coefficients. Les résultats obtenus à température ambiante sont résumés dans le Tableau 2-9. Les valeurs obtenues pour les coefficients WLF sont du même ordre de grandeur que celles tabulées dans la littérature[16]. Nous avons ainsi pu vérifier la validité de nos courbes maîtresses sur toute la gamme de fréquence et de température sondée.

2.2.3.2. Le module au plateau et la masse moyenne entre enchevêtrements

Les courbes maîtresses obtenues nous ont permis de déterminer aisément les conditions de température et de fréquence correspondant à la zone du plateau. Nous avons donc fait des mesures complémentaires dans ce domaine, avec une dizaine d'échantillons différents. La Figure 2-33 montre les résultats obtenus pour le SBR20%240K. Nous avons déterminé la gamme de fréquence correspondant au minimum de $tan\ \delta$ et la valeur de G' à cette fréquence est égale au module au plateau. Connaissant la densité de ces polymères (la densité est très proche de 1 pour l'ensemble de ces polymères), nous avons pu déterminer la masse moyenne entre enchevêtrements en utilisant l'Eq. 2-15. Le Tableau 2-10 résume les résultats obtenus.

Les modules au plateau sont de l'ordre de 0.8 MPa pour l'ensemble des SBR, ce qui correspond à des masses moyennes entre enchevêtrements de l'ordre de 3 500 g/mol. Les masses moléculaires des SBR vont de 80 000 à 240 000 g/mol, ils sont donc très enchevêtrés avec un nombre d'enchevêtrements par chaîne variant de 20 à 60 environ.

Le PB a un module au plateau plus élevé, de 1.1 MPa. Il a donc une masse moyenne entre enchevêtrements plus faible que les SBR, de l'ordre de 2 200 g/mol, et est également plus enchevêtré (200 points d'enchevêtrement par chaîne).

Le PIB a un module au plateau beaucoup plus faible (0,25 MPa), donc une masse moyenne entre enchevêtrements très grande (11 000 g/mol). Il est en conséquence moins enchevêtré que les autres polymères (15 enchevêtrements par chaîne).

L'ensemble de ces données concorde avec celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des systèmes proches[17,18,19].

2.2.3.3. Le coefficient de frottement monomère

Le coefficient de frottement monomère peut être mesuré à partir de la zone de transition vitreuse, comme le montre la Figure 2-26. Nous avons mesuré le coefficient de

Polymère	Coefficient C_1^0 (°C) à 20°C	Coefficient C_2^0 (°C) à 20°C
SBR20%240K	6.27	99.29
SBR20%160K	5.75	92.40
SBR20%80K	5.56	93.38
SBR40%240K	6.00	93.33
SBR40%160K	5.61	95.88
SBR40%80K	5.54	93.04
SBR20%T_g-50	5.13	106.58
SBR40%T_g-50	5.46	100.93
SBR20%-Etoilée, basse température	5.15	83.74
SBR20%-Etoilé, haute température	5.81	57.77
PIB	6.77	160.11

Tableau 2-9 : Valeur des coefficients WLF pour les différents polymères caractérisés.

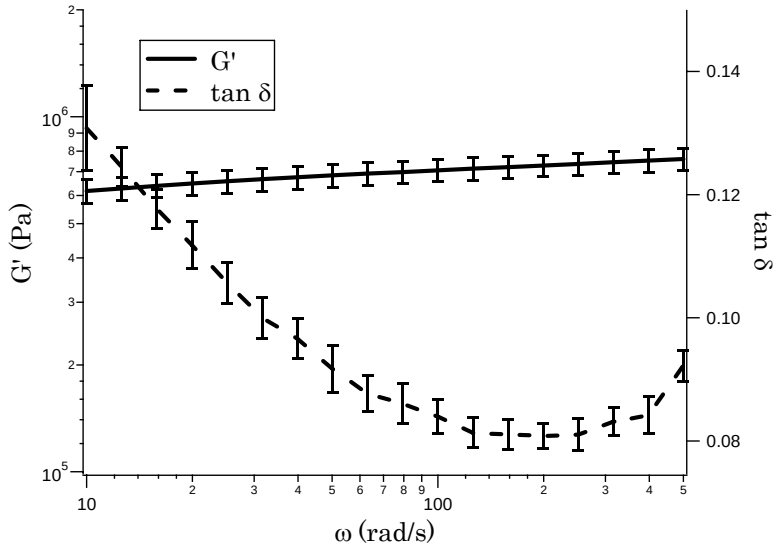


Figure 2-33 : Variations de G' et de tan δ dans la zone du plateau (valeurs moyennes obtenues pour dix mesures indépendantes)

Polymère	G_N^0 (MPa)	M_e (g/mol)
SBR20%240K	0.73 ± 0.07	3400 ± 300
SBR20%160K	0.75 ± 0.1	3350 ± 450
SBR20%80K	0.715 ± 0.15	3650 ± 750
SBR20%-Etoilé	0.72 ±0.06	3450 ± 250
SBR20%Tg-50	0.72 ± 0.04	3380 ± 200
SBR40%240K	0.77 ± 0.11	3300 ± 500
SBR40%160K	0.88 ± 0.06	2800 ± 200
SBR40%80K	0.82 ± 0.09	3050 ± 350
SBR40%Tg-50	0.686 ± 0.08	3550 ± 400
PB	1.1 ± 0.11	2200 ± 200
PIB	0.25 ± 0.04	10100 ± 1600

Tableau 2-10 : Valeur du module au plateau et de la masse moyenne entre enchevêtrement pour les différents polymères.

frottement monomère pour l'ensemble de ces polymères à partir de la courbe maîtresse. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2-11. Les barres d'erreur sont importantes à cause d'une part de la détermination de ω_{tr} et, d'autre part de l'évaluation de la longueur du monomère qui reste très approximative (la valeur utilisée est une valeur moyenne des données de la littérature : 7,5 ± 2,5 Å).

Pour la série de SBR, les variations du coefficient de frottement monomère vont essentiellement dépendre de la T_g. En effet, d'après l'Eq. 2-14, ζ_0 dépend de la masse du monomère (masse moyenne de 64 g/mol pour les SBR miscibles et 74 g/mol pour les immiscibles), de la masse entre enchevêtrement (quasi constante sur la série de SBR), de la longueur du monomère, de la température et de ω_{tr} qui dépend directement de la T_g. Nous avons en effet mesuré des valeurs de coefficient de frottement du même ordre de grandeur pour tous les SBR de T_g = -35°C (les coefficients de frottement étant légèrement supérieurs pour la série immiscible) et des valeurs plus faibles (environ un ordre de grandeur) pour les SBR de T_g = -50°C.

Le coefficient de frottement monomère mesuré pour le PIB est également du même ordre de grandeur que celui des SBR de T_g = -35°C alors qu'il a une T_g de -66°C.

2.2.3.4. Le temps de reptation et la viscosité limite

Après avoir déterminé à l'aide des courbes maîtresses les conditions expérimentales permettant d'étudier spécifiquement la zone de transition vers l'écoulement et l'écoulement, nous avons caractérisé précisément les propriétés rhéologiques de chaque polymère dans cette zone (une dizaine d'expériences indépendantes). La Figure 2-34 montre l'évolution de $tan\ \delta$ pour un SBR de masse 80 000 g/mol dans le domaine du croisement de G' et G''. Le temps de reptation à la température de travail a été calculé à partir de la fréquence pour laquelle $G'=G''$, c'est-à-dire $tan\ \delta = 1$ (cf. §2.2.3.4).

La Figure 2-35 montre les variations de la viscosité ($\eta=G''/\omega$) dans le domaine d'écoulement. La valeur limite η_0 a été déterminée à partir de ces données à des températures permettant l'analyse du domaine d'écoulement aux fréquences accessibles expérimentalement.

Pour obtenir les valeurs de τ_d et η_0 à température ambiante, nous avons utilisé les facteurs de glissement a_{T/T_0} :

$$\tau_d(T_0) = \frac{\tau_d(T_0)}{a_{T/T_0}} \qquad \textit{Eq. 2-18}$$

$$\eta_0(T_0) = \frac{\eta_0(T)}{a_{T/T_0}} \qquad \textit{Eq. 2-19}$$

Les résultats obtenus pour T_0=20°C figurent dans le Tableau 2-12.

Nous disposons de deux séries de SBR de même microstructure et de masse moléculaire variable. Ceci nous permet de vérifier expérimentalement les résultats théoriques présentés au §2.2.3.4. La Figure 2-36 représente les variations de τ_d en fonction de M pour l'ensemble des élastomères caractérisés. On retrouve bien une loi de puissance avec un exposant égal à 3,4 pour les séries de SBR de masse différente.

A même masse, la diminution de la T_g diminue également le temps de reptation. Ceci est du au fait que la longueur du plateau dépend directement du nombre d'enchevêtrements par chaîne. On observe bien ce comportement pour les polymères à faible taux de styrène. En revanche, pour le SBR40%Tg-50, la diminution du temps de reptation par

Polymère	ζ_0(10 -9 J.s/m²)
SBR20%240K	11.6 ± 3.89
SBR20%160K	9.17 ± 4.20
SBR20%80K	12.6 ± 6.73
SBR20%-Etoilé	21.1 ± 6.11
SBR20%Tg-50	1.84 ± 0.397
SBR40%240K	30.8 ± 9.33
SBR40%160K	23.6 ± 7.12
SBR40%80K	48.1 ± 23.1
SBR40%Tg-50	5.91 ± 3.19
PB	0.114 ± 0.0250
PIB	13.8 ± 5.65

Tableau 2-11 : Coefficient de frottement monomère des différents polymères.

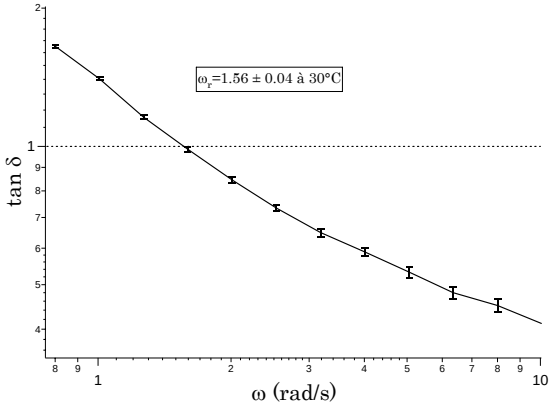


Figure 2-34 : Variations de tanδ à 30°C pour un SBR de masse moléculaire 80 000 g/mol.

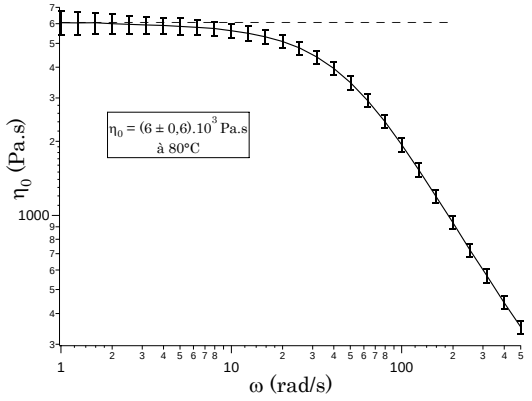


Figure 2-35 : Variations de la viscosité à 80°C pour un SBR de masse moléculaire 80 000 g/mol.

Polymère	τ_d (s)	η_0 (MPa.s)
SBR20%240K	1170 ± 200	120 ± 20
SBR20%160K	140 ± 15	11 ± 2
SBR20%80K	13 ± 2	1 ± 0.1
SBR20%-Etoilé	750 ± 150	28 ± 3
SBR20%Tg-50	48 ± 4	4.2 ± 0.4
SBR40%240K	1200 ± 155	79 ± 14
SBR40%160K	120 ± 15	10.5 ± 1.5
SBR40%80K	25 ± 5	2.45 ± 0.25
SBR40%Tg-50	116 ± 6	7.8 ± 0.5
PB	60 ± 6	5.4 ± 0.3
PIB	800 ± 200	13 ± 3

Tableau 2-12 : Valeurs du temps terminal de relaxation et de la viscosité limite à 20°C.

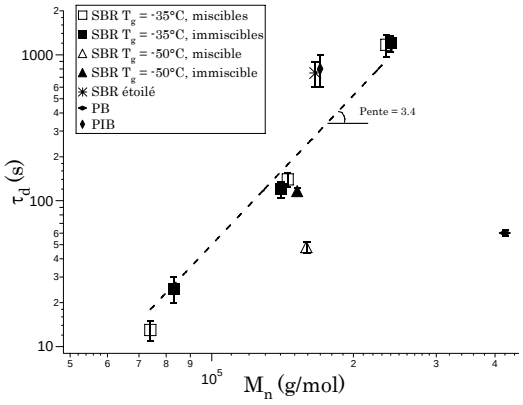


Figure 2-36 : Variation du temps terminal de relaxation en fonction de la masse moléculaire.

rapport à celui du SBR40%160K est négligeable. Nous n'avons pas d'explication pour cette différence de comportements.

Ce nombre d'enchevêtrements par chaîne varie peu avec la T_g, donc si la transition vitreuse est décalée vers les grandes fréquences, il en sera de même du seuil d'écoulement. On a également un très fort effet de l'étoilage qui augmente considérablement le temps terminal de relaxation. Le processus de reptation, qui est à l'origine du renouvellement du tube pour les polymères linéaires, ne peut pas se faire avec un polymère étoilé. Le renouvellement du tube se fait alors par un mécanisme analogue à celui des brosses polymère : le centre de la molécule est un point fixe, et une branche du polymère doit tout d'abord faire demi tour le long se son propre tube avant de trouver un autre chemin (Figure 2-37). Le renouvellement du tube est donc beaucoup plus lent que pour un polymère linéaire de même masse, ce qui explique la valeur élevée du temps de relaxation terminal pour le polymère étoilé[20,21,22].

D'après l'Eq. 2-16 et l'Eq. 2-17, η_0 et τ_r sont liés par une relation simple. Le produit de la viscosité limite et de la masse entre enchevêtrement est directement proportionnel à τ_r, la constante de proportionnalité ne dépendant pas du polymère (dans l'hypothèse où les polymères sont linéaires et monodisperses). La Figure 2-38 représente le produit $\eta_0 M_e$ en fonction de τ_d. L'ensemble des données se regroupe bien sur la même droite, excepté le PIB et le SBR étoilé qui s'écartent des hypothèses du modèle de Graessley (le PIB est très polydisperse et probablement branché).

2.2.4. Conclusion

Nous avons caractérisé les propriétés rhéologiques de l'ensemble de nos matériaux en cisaillement dans le domaine linéaire. Nous avons ainsi pu déterminer les propriétés mécaniques de ces matériaux dans une vaste gamme de fréquences, ainsi que certains paramètres structuraux du polymère, comme sa masse entre enchevêtrements, le coefficient de frottement monomère ou son temps terminal de relaxation. L'ensemble de ces données forme un ensemble très cohérent en très bon accord avec les données existant dans la littérature et avec les théories prévoyant les comportements rhéologiques des polymères enchevêtrés.

Les propriétés mécaniques de la série de SBR suivent parfaitement le comportement de polymères monodisperses et très enchevêtrés. Le plateau caoutchoutique est très net et permet une mesure propre du module au plateau et de la masse entre enchevêtrements (tous les SBR ont une masse entre enchevêtrement de l'ordre de 3500 g/mol et un module au plateau de l'ordre de 0.8 MPa). Les différences de T_g se répercutent directement sur les valeurs des coefficients de frottement monomère qui sont plus faibles pour les T_g de -50°C que pour -35°C, même si cette tendance n'est pas claire pour le SBR40%Tg-50. C'est dans le domaine d'écoulement que les propriétés de ces SBR diffèrent le plus : les temps de reptation s'échelonnent sur trois décades (de 10 à 1000 secondes), ainsi que la valeur des viscosités limites.

On retrouve globalement le même comportement de polymère enchevêtré pour le PB-H-420K. Le module au plateau est plus élevé, de l'ordre de 1.1 MPa et la masse entre enchevêtrement plus faible (2200 g/mol environ). Son temps de reptation est de l'ordre de 60 secondes.

Le PIB est plus polydisperse, mais on retrouve la même allure générale caractéristique des polymères enchevêtrés. Son module au plateau n'est pas très bien défini, le module élastique décroissant relativement rapidement avec la fréquence dans la zone caoutchoutique. On mesure une valeur très basse (de l'ordre de 0.25 MPa) correspondant

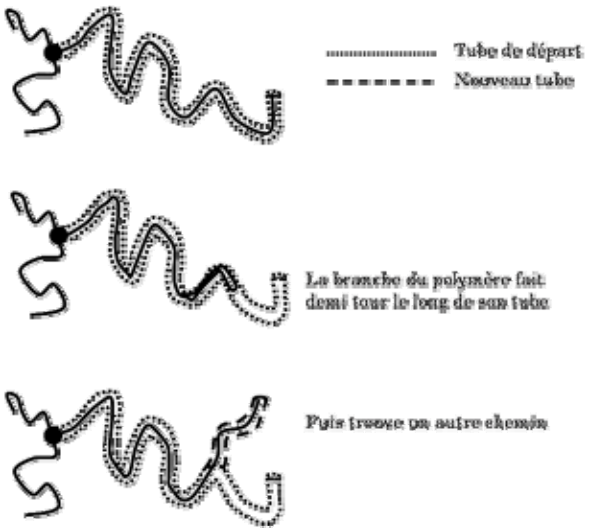


Figure 2-37 : Représentation du processus de renouvellement du tube pour un polymère étoilé.

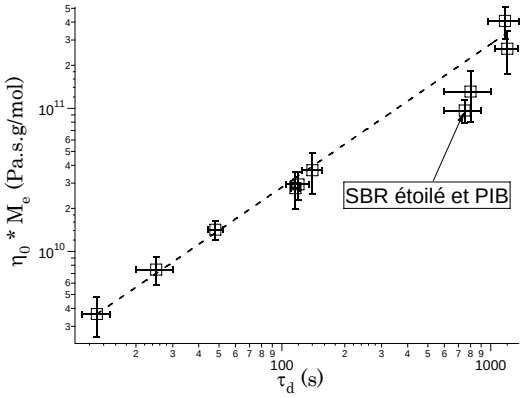


Figure 2-38 : Variation du produit $\eta_0 * M_e$ en fonction du temps terminal de relaxation.

à une masse moyenne entre enchevêtrements très élevée (environ 10 000 g/mol). Son temps de reptation est quant à lui également assez élevé, de l'ordre de 800 secondes.

L'ensemble de ces données nous permettra, dans la suite du manuscrit, d'analyser précisément les phénomènes mis en jeu lors des tests d'adhésion que nous avons menés sur ces différents polymères.

Bibliographie

[1] Debye, P. *J. Phys. Colloid Chem* **1947**, *51*, 18
[2] Zimm, B. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1093
[3] Grubisic, Z. ; Rempp, R.; Benoit, H. *Polymer Letters* **1967**, *5*, 753
[4] Flory, P. J. ; Fox, T. G. *J. Am. Chem. Soc*. **1951**, *73*, 1904
[5] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980, p.1
[6] Boltzmann, L. *Pogg. Ann. Phys.* **1876**, *7*, 624
[7] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980, p.12
[8] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980, p.266
[9] Williams, M. L. ; Landel, R. F., ; Ferry J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701
[10] Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272
[11] Mooney, M. *J. Polym. Sci.* **1959**, *34*, 599
[12] Graessley, W. W. Adv. Polym. Sci. **1974**, *16*, 1
[13] de Gennes, P.-G. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572
[14] Doi, M. ; Edwards, S. F. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1978**, *74*, 1789
[15] Graessley, W. W. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 27
[16] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980, p.277-278
[17] Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, 1980, p.374
[18] Z. Xu, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, J. W. Mays, *Advances in Polymer Science* **1995**, *120*, 1
[19] L. J. Fetters, D. J. Lohse, W. W. Graessley, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1999**, *37*, 1023.
[20] de Gennes, P.G. *Journal de Physique*, **1975**, *36*, 1199
[21] Doi, M. ; N.Y. Kuzuu, *Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition*, **1980,** *18*, 775
[22] Pearson, D.S., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1983,** *21*, 2287

3. Etude de l'adhérence d'un polymère fondu sur lui même

3.1. Technique expérimentale : le test de « Probe Tack »

Nous avons mis en évidence dans le premier chapitre (cf. § 1.2) de ce manuscrit, l'importance capitale du choix du système expérimental pour la mesure des propriétés d'adhérence d'un polymère. En effet, les couplages entre les paramètres de mesure et l'énergie d'adhésion sont nombreux du fait de la complexité de ces systèmes et il est nécessaire de bien maîtriser ces paramètres pour comprendre les phénomènes mis en jeu.

L'objet de cette partie est de décrire la méthode que nous avons utilisée, le test de « probe tack », ainsi que les avantages et inconvénients qu'il apporte par rapport à des techniques plus classiques de mesure de l'adhérence.

Le protocole expérimental que nous avons utilisé, d'une part pour la mesure et d'autre part pour le traitement des données, pour adapter cette méthode expérimentale au système très particulier de l'adhésion polymère – polymère est également décrit dans cette partie.

3.1.1. Choix de la méthode de mesure de l'adhérence

Il existe de nombreuses méthodes permettant d'évaluer l'adhérence entre deux matériaux, la plupart d'entre elles étant des tests industriels permettant de parfaitement bien classer les performances de différents adhésifs en fonction de leur utilisation (en faisant varier, par exemple, la géométrie du test et donc le champ de contrainte appliqué).

La Figure 3-1 représente un test dit « de pelage »[1]. L'adhésif à tester est déposé sur un substrat, et est décollé, comme un rouleau de ruban adhésif. La couche adhésive est généralement renforcée par une feuille d'un matériau souple mais se déformant très peu en traction, pour ne pas fausser la mesure. L'énergie d'adhésion lors du test de pelage est mesurée par la force nécessaire à maintenir une certaine vitesse de décollement pour un front de pelage d'une largeur donnée. En fonction de l'angle de pelage, le matériau sera sollicité dans des directions différentes, l'énergie d'adhésion mesurée va donc dépendre de la géométrie utilisée. Un test de pelage dure de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes, il n'est donc pas possible d'étudier des temps de contact très courts avec ce système.

La Figure 3-2 représente un autre type de test : le test de la bille[1]. Ce test permet d'évaluer l'adhérence à faible temps de contact entre une bille en acier et un matériau adhésif. La bille est lâchée sur un plan incliné, depuis une certaine hauteur. Elle arrive sur le matériau à une vitesse donnée, et parcourt une certaine distance qui va dépendre des propriétés adhésives du matériau. Les paramètres expérimentaux dans ce test sont difficilement maîtrisés et il est difficile de l'interpréter autrement que qualitativement : on mesure une énergie d'adhérence, mais la vitesse de la bille évoluant au cours du test, cette énergie sera moyennée. Les résultats de ce test sont très dépendants des conditions expérimentales et surtout de l'épaisseur de l'adhésif qui influe sur l'aire de contact. Néanmoins, ce test permet de comparer l'efficacité de différentes mises en œuvre d'adhésifs et reste simple à mettre en œuvre.

D'autres tests ont été mis au point plus spécifiquement dans le cadre de l'étude de l'adhérence des élastomères, comme par exemple le test du pendule de Gent[2]. Ce test consiste à étudier l'impact, puis le décollement sur un substrat d'élastomère d'un pendule sur lequel est collé un film d'élastomère. On peut ainsi accéder à des temps de contact très courts, mais les paramètres du test ne sont pas indépendants, comme nous l'avons précisé dans le § 1.2.3.

Nous voulons caractériser l'adhérence d'un polymère sur un autre polymère en maîtrisant parfaitement les paramètres expérimentaux tels que le temps de contact et la vitesse de décollement. Nous avons choisi d'adapter le test de « probe tack » à notre système expérimental. Ce test[3], très utilisé dans l'industrie des adhésifs autocollants, dits aussi sensibles à la pression (PSA), permet d'évaluer les propriétés adhésives et cohésives de matériaux sur une surface rigide. La Figure 3-3 représente le principe de cette technique. Ce test peut être décomposé en trois parties. Tout d'abord, un poinçon cylindrique en acier de diamètre de l'ordre du centimètre est mis en contact à vitesse constante avec une couche d'adhésif de l'ordre de 100 micromètres d'épaisseur déposée sur une lame de verre. Lorsqu'une pression de contact de l'ordre du MPa est atteinte, le poinçon s'arrête durant un temps de contact prédéterminé. Enfin, à la fin de cette phase de contact, le poinçon est décollé à vitesse constante. On peut ainsi parfaitement contrôler le temps de contact (de 1 seconde à quelques milliers de secondes) et la vitesse de décollement (de 1 à 1000 μm/s).

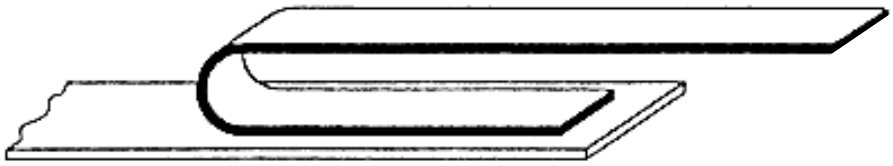


Figure 3-1 : Schéma de principe d'un test de pelage à 180°

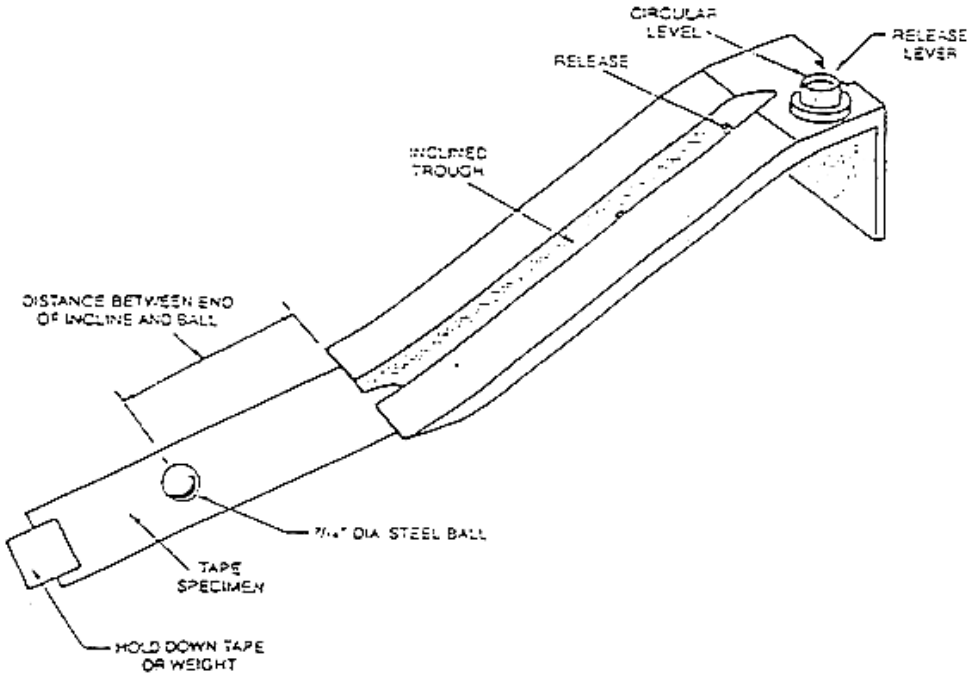


Figure 3-2 : Schéma de principe du test de la bille roulante.

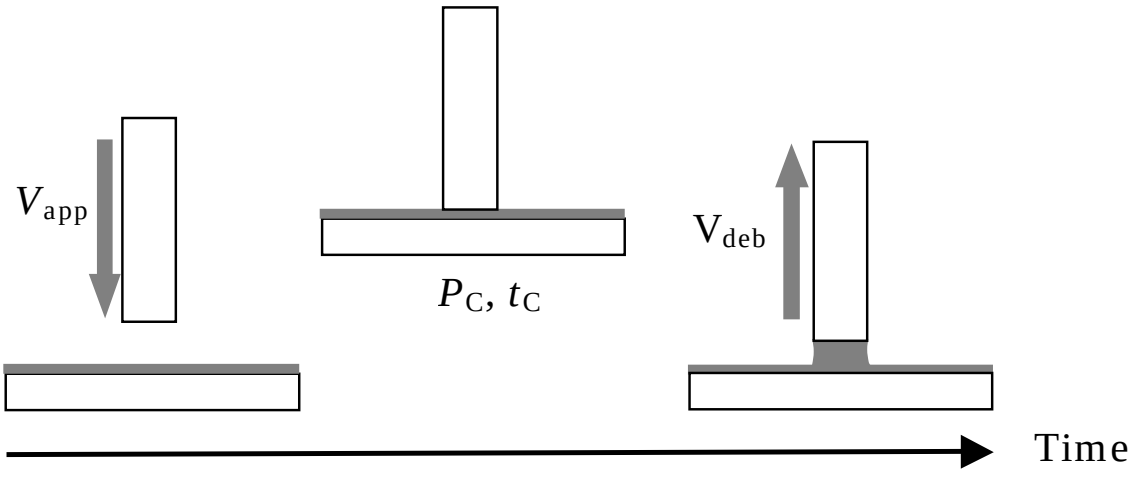


Figure 3-3 : Schéma de principe du test « probe tack »

Cette technique permet ainsi de tester l'adhérence entre un matériau et un substrat rigide avec un excellent contrôle des paramètres expérimentaux. Elle ne peut cependant pas être directement appliquée à notre système expérimental. En effet, nous nous intéressons à l'adhérence d'un polymère sur un autre polymère. Il est par exemple nécessaire de modifier le poinçon en recouvrant sa surface de polymère. On peut aisément fabriquer un film de polymère bien homogène sur une lame de verre, mais il est plus délicat d'en faire autant sur un poinçon d'un centimètre de diamètre. De plus, l'adhérence d'un polymère sur le verre ou sur l'acier peut être beaucoup plus faible que l'adhérence d'un polymère sur un autre polymère, et le décollement peut ainsi avoir lieu à une autre interface du système expérimental. Nous allons à présent décrire plus précisément la technique du « probe tack », ainsi que notre dispositif expérimental et le protocole de fabrication des échantillons que nous avons mis au point.

3.1.2. Avantages et inconvénients de la technique de « probe tack »

Nous avons utilisé la technique du « probe tack », en géométrie plan – plan pour tester l'adhérence entre nos matériaux. Cette géométrie apporte plusieurs avantages par rapport aux autres techniques classiques de mesure de l'adhérence.

Le test de probe tack permet notamment une analyse plus détaillée des mécanismes ayant lieu durant le décollement. En effet, l'ensemble du joint adhésif est sollicité de la même manière, ce qui permet d'étudier séparément les différentes phases du décollement. La Figure 3-4 montre la répartition des contraintes dans un front de pelage pour un adhésif de type PSA[4]. Au tout début du décollement, on observe une zone dans laquelle on a compression. On a ensuite une croissance de la contrainte jusqu'à un maximum qui correspond à l'apparition de cavités dans le matériau. On a alors une chute de contrainte et on atteint un plateau qui correspond à la traction de filaments de matière, appelés fibrilles, qui se forment lors du décollement. La contrainte devient nulle à la rupture de ces fibrilles. Lors d'un test de pelage, on mesure la force par unité de largeur, nécessaire à décoller le ruban adhésif. Cette force par unité de largeur représente l'intégrale sous la courbe de contrainte de la Figure 3-4 et intègre donc sur tous ces mécanismes de déformation qui sont couplés. On mesure donc bien la difficulté d'interpréter la force de pelage d'une façon fine.

La Figure 3-5 montre une courbe contrainte – temps obtenue lors d'un test de tack d'un adhésif industriel. On observe une première partie compressive, correspondant à la période de mise en contact. La contrainte augmente ensuite jusqu'à un maximum, correspondant à une phase de cavitation. La contrainte atteint alors un plateau qui correspond à la formation de fibrilles, puis chute à la rupture finale de ces fibrilles. On a donc des phénomènes complètement analogues, mais ici, ils sont observés non pas simultanément, mais les uns après les autres, ce qui permet de découpler et de comprendre les phases successives du décollement.

D'autre part, le test de probe tack permet d'avoir une maîtrise des conditions aux limites du test (film confiné entre deux surfaces rigides), et applique un très fort degré de confinement, c'est à dire que la surface de contact est grande par rapport au volume de l'éprouvette. Lors du décollement d'un matériau souple de ce type, l'énergie mesurée va dépendre d'une part des propriétés de l'interface (qui agiront comme conditions aux limites), et d'autre part de la dissipation d'énergie due aux déformations volumiques qui ont lieu dans la couche. Ce fort degré de confinement permet de minimiser et de contrôler cette part volumique et d'être ainsi plus sensible à la structure de l'interface.

Un autre avantage de ce test est de permettre un contrôle très fin du temps de contact, indépendamment des autres paramètres expérimentaux, ce qui est un avantage

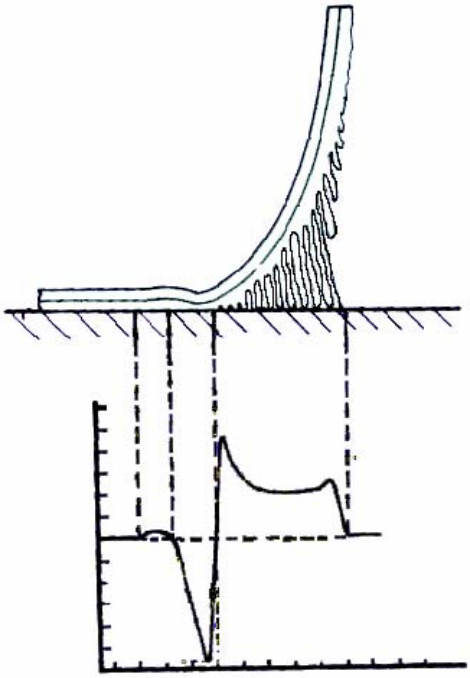


Figure 3-4 : Profil des contraintes dans un front de pelage.

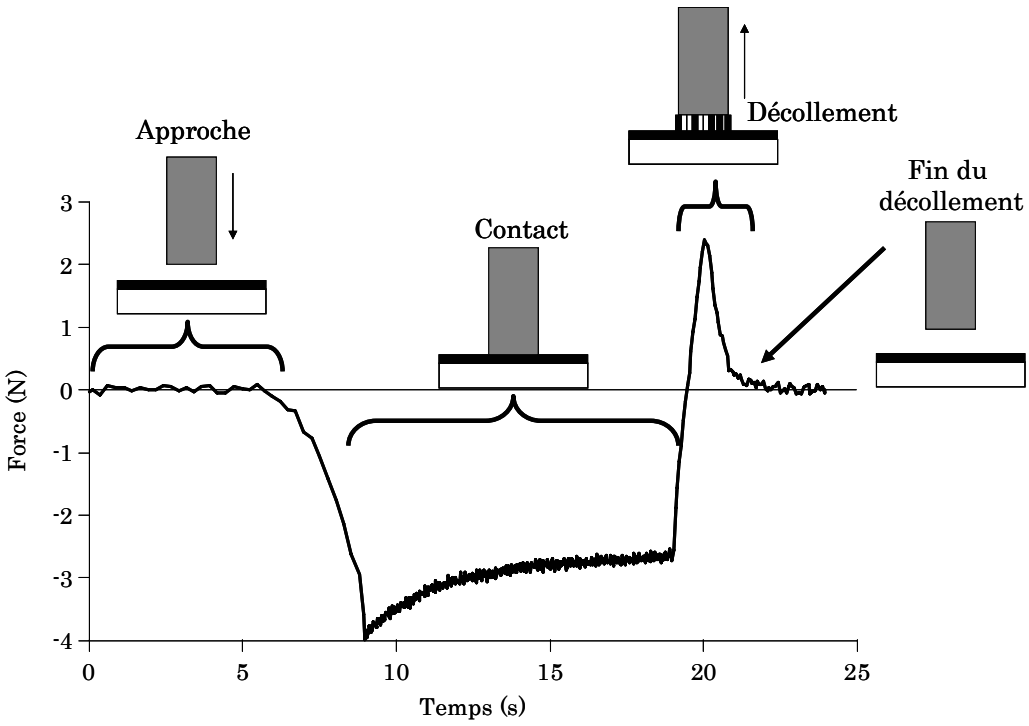


Figure 3-5 : Courbe contrainte – temps obtenue lors d'un test de tack.

important par rapport aux autres tests utilisés précédemment pour étudier cette problématique. Cette géométrie pose néanmoins quelques problèmes techniques dans la mise en place du dispositif expérimental : il n'est pas aisé de réaliser un bon contact entre un substrat rigide et une couche mince d'un matériau souple, tout en gardant un montage très rigide. Ceci requiert un très bon alignement qui est généralement obtenu à l'aide d'un plateau goniométrique.

Ce système de réglage de l'alignement apporte un certain nombre de complications expérimentales : un tel système est généralement lâche, et est à l'origine de vibrations mécaniques qui diminuent grandement la résolution en force et en déplacement du montage. Il est donc nécessaire, pour conserver une bonne résolution, de concevoir un système de réglage qui s'affranchisse de ces problèmes.

Une autre difficulté expérimentale est la résolution nécessaire au test de tack : il s'agit de mesurer la déformation d'une couche mince de 100 micromètre dans un montage dont la taille est de l'ordre du mètre, avec des forces de l'ordre de 100 N. A ces échelles, la déformation du montage est de l'ordre de grandeur du déplacement mesuré, il est donc nécessaire de mesurer très précisément la complaisance de la machine de test.

3.1.3.Description du montage expérimental

Le montage de tack que nous avons utilisé a été fabriqué au laboratoire à partir d'une machine de test hydraulique MTS[5,6] (Figure 3-6).

La Figure 3-7 représente schématiquement le système expérimental. Le poinçon, de un centimètre de diamètre, est fixé au vérin inférieur (vérin mobile) de la machine hydraulique à l'aide d'un mandrin. Un extensomètre est fixé à la base de ce vérin, et permet la mesure du déplacement sur une course de 5 millimètres avec une précision d'un micromètre. Le déplacement du vérin est asservi sur cet extensomètre.

La lame de verre est fixée sur un plateau solidaire du vérin supérieur (vérin fixe) dont l'alignement est réglable à l'aide de trois vis micrométriques. Des ressorts associés à chaque vis ainsi que le contact sphère – plan entre les deux plateaux permettent d'obtenir un ensemble parfaitement rigide, avec un bon amortissement des vibrations. Ce système est relié à une cellule de force de 2500 Newtons (résolution de 1N) qui permet la mesure de la force.

Ce système expérimental a une complaisance relativement faible, de 0.2 µm/N en compression et 0,4 µm/N en traction (la fixation de la lame de verre n'est pas symétrique, ce qui explique cette différence).

Le porte-lame est également équipé d'un miroir, orienté à 45° qui permet d'observer directement, par transparence à travers la lame de verre, les mécanismes de décollement mis en jeu. Un enregistrement vidéo synchronisé avec l'acquisition des signaux de force et de déplacement permet ainsi de corréler directement les données mécaniques obtenues aux images enregistrées durant le test d'adhésion.

Ce système expérimental a été mis au point pour étudier l'adhérence d'un adhésif souple sur un substrat rigide. L'étude de la problématique de l'adhérence polymère – polymère demande la mise au point d'un protocole de fabrication des échantillons adapté. Nous allons à présent décrire le protocole que nous avons mis au point.

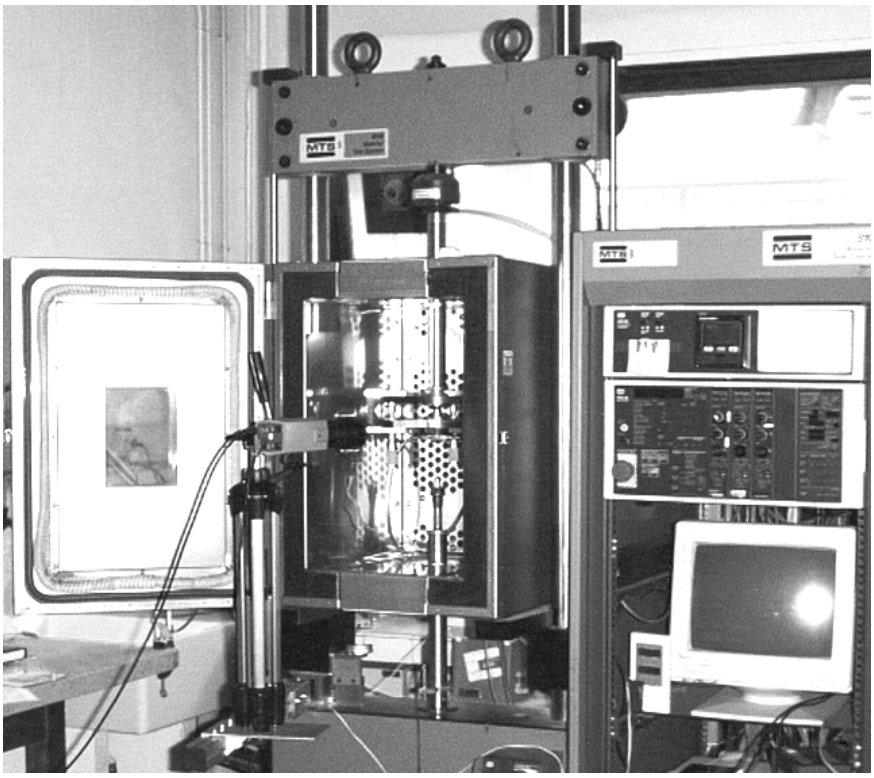


Figure 3-6 : Machine de tack développée à l'ESPCI

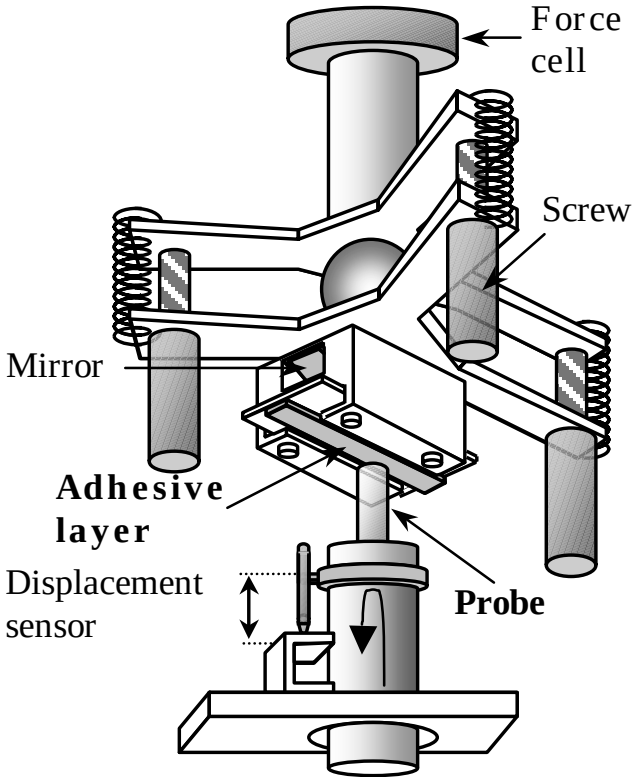


Figure 3-7 : Schéma du porte échantillon du montage expérimental.

3.1.4.Protocole de fabrication des échantillons.

Le dispositif expérimental dont nous disposons permet de réaliser des contacts entre un poinçon plan en acier et une couche mince déposée sur une lame de verre. Pour réaliser un contact entre deux polymères, on peut simplement déposer une couche de polymère sur le poinçon d'acier, et une autre couche sur la lame de verre. Cependant, l'adhérence entre les deux polymères peut être beaucoup plus forte que l'adhérence entre les polymères et les substrats, le décollement aura alors lieu à l'interface polymère – substrat et la mesure ne sera pas pertinente.

Pour résoudre ce problème, nous avons choisi de greffer chimiquement le polymère au substrat, ce qui assure une très bonne résistance de l'interface polymère – substrat, et permet de tester la résistance à la fracture de l'interface polymère - polymère.

3.1.4.1. Préparation des lames de verre

Les polymères sont greffés sur les lames de verre (dimension 26mm*76mm) en deux étapes, à l'aide d'un agent de couplage, le 3-(mercaptopropyl)-trimethoxysilane. Les lames de verre sont tout d'abord nettoyées dans une solution de piranha (70% acide sulfurique, 30% eau oxygénée, 150°C) pendant une heure. Cette solution, très oxydante, permet d'augmenter la réactivité de la surface du verre en activant les groupements silanols de la silice qui sont présents à la surface. Les wafers sont ensuite rincés à l'eau distillée, sont séchés sous flux d'azote, puis sont plongés dans un cristallisoir contenant une solution de mercaptosilanes à 10% en volume dans le toluène. On place le cristallisoir dans une étuve sous azote, en présence de cristaux de cobalt pour absorber toute humidité résiduelle qui pourrait entraîner une polymérisation des silanes. La réaction chimique entre les groupements silanols et l'agent de couplage est représentée sur la Figure 3-8. Au bout de trois heures, les lames de verre fonctionnalisées sont rincées à l'éthanol et séchées sous flux d'azote.

On prépare ensuite une solution de polymère de concentration 13% en masse dans le toluène. On place les lames de verre fonctionnalisées sur un plateau bien horizontal (l'horizontalité est réglée à l'aide d'un niveau à bulle et de trois pieds réglables en hauteur), et on verse 4 mL de cette solution de polymère sur chacune d'elles. On laisse évaporer le solvant durant deux jours à température ambiante et pression atmosphérique, puis on place les lames à 50°C sous vide. Durant ce procédé, les fonctions mercapto de l'agent de couplage réagissent avec les doubles liaisons présentent sur les polymères, assurant une liaison covalente entre le polymère et le substrat, et donc, un excellente résistance de l'interface (Figure 3-9).

Après évaporation, on obtient une couche de polymère d'environ 200 micromètres d'épaisseur (l'épaisseur est évaluée par pesée de la lame de verre avant et après la préparation, la dispersion de ces mesure est de l'ordre de ±5%).

3.1.4.2. Préparation des poinçons

La chimie de surface de l'acier n'est pas très bien connue, il est donc délicat d'utiliser la stratégie développée au paragraphe précédent directement sur la surface du poinçon. Nous avons utilisé des pastilles de silicium que nous avons collé sur les poinçons avec une colle type Araldite (résine époxy). La chimie de surface du silicium est identique à celle du verre, ce qui permet d'utiliser le même protocole expérimental que pour les lames de verre.

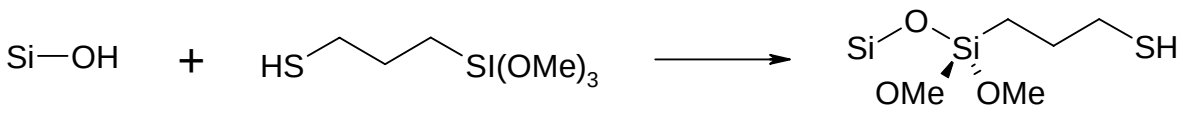


Figure 3-8 : Réaction de greffage de l'agent de couplage sur la silice

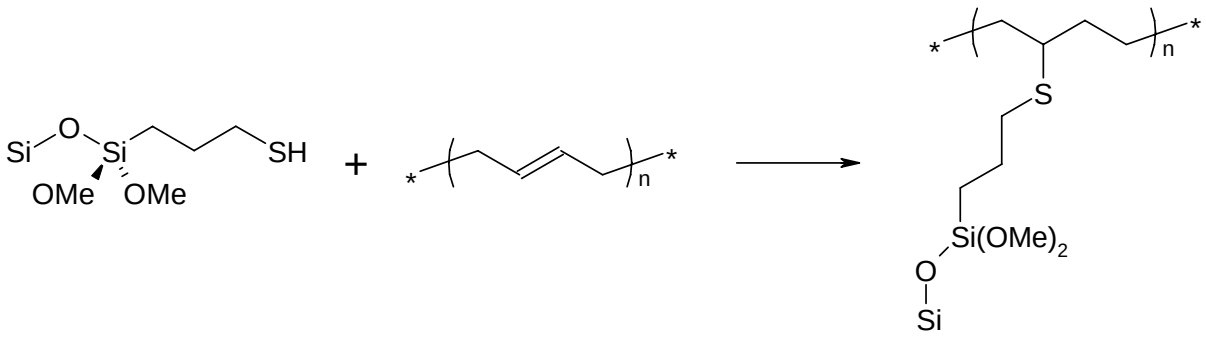


Figure 3-9 : Réaction de la fonction mercapto de l'agent de couplage sur les doubles liaisons des polymères.

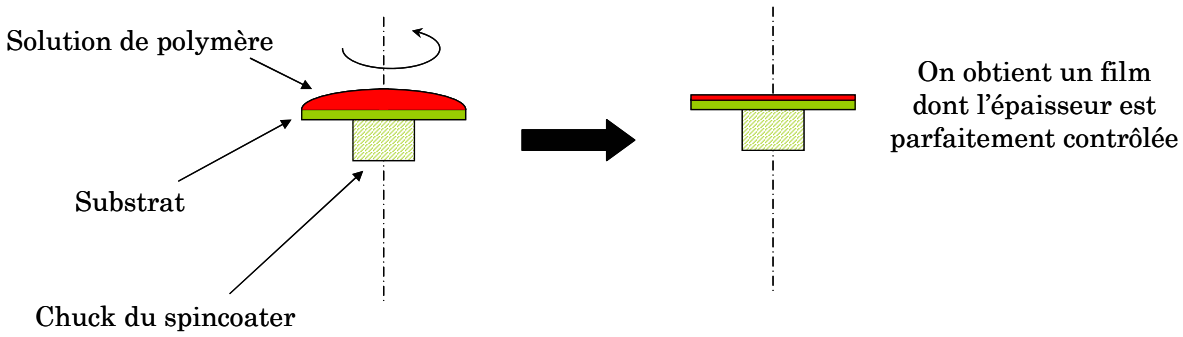


Figure 3-10 : Principe de la technique de spin-coating

Les pastilles de silicium (épaisseur 2 mm) sont tout d'abord fonctionnalisées avec l'agent de couplage, en utilisant le protocole expérimental exposé en 3.1.4.1. Le greffage du polymère sur l'agent de couplage se fait différemment. En effet, si on dépose sur la surface de silicium une solution de polymère concentré et que l'on évapore le solvant, la surface obtenue n'est pas régulière et présente d'importants effets de bord. En revanche, on peut facilement fabriquer des couches très minces de polymère (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres) en utilisant la technique du spin-coating.

Cette technique consiste à étendre une solution de polymère sur un substrat plan par centrifugation (Figure 3-10). La solution de polymère est déposée sur le substrat qui est mis en rotation à une vitesse de l'ordre du millier de tours par minute. Une pompe à vide permet de plaquer le substrat sur son support (appelé « chuck ») et de le maintenir en position, malgré la force centrifuge. La solution de polymère s'étale de manière très homogène, et le solvant s'évapore, ce qui permet d'obtenir des couches minces de polymère avec un excellent état de surface.

Les pastilles de silicium ont tout d'abord été collées sur les poinçons en acier, puis nous avons utilisé un support permettant de fixer les poinçons sur l'axe du spin-coater pour déposer les films de polymère (concentration 10% en masse, vitesse de rotation 2500 T/min). Les poinçons ont ensuite été placés dans une étuve sous vide à 50°C pendant deux jours pour permettre la réaction entre les doubles liaisons du polymère et les fonctions mercapto de l'agent de couplage.

Nous avons ainsi pu greffer les polymères sur un substrat de silicium collé au poinçon en acier. Les couches de polymère obtenues ont une épaisseur de l'ordre du micromètre, ce qui est suffisamment épais pour s'affranchir de l'effet du substrat sur le comportement dynamique des chaînes[7,8] mais suffisamment mince pour que lors des expériences d'adhérence on puisse négliger la dissipation dans cette couche.

3.1.4.3. Dispositif expérimental et protocole retenus

La Figure 3-11 représente le dispositif expérimental que nous avons finalement utilisé pour tester l'adhérence de nos polymères. Nous avons utilisé la machine de tack développée à l'ESPCI avec des lames de verre et poinçons modifiés.

Une couche de polymère de 200 µm d'épaisseur a été greffée sur les lames de verre, et une couche mince de l'ordre du micromètre a été greffée sur un substrat de silicium collé sur le poinçon en acier.

Entre chaque test, la lame de verre est décalée, pour tester un autre endroit de la surface de polymère, et le poinçon est changé, pour éviter tout problème du à une dégradation de la couche sur le poinçon pendant le contact avec la couche se trouvant sur la lame. Ce protocole assure que chaque test soit effectué entre deux surfaces de polymère qui n'ont jamais été en contact.

3.1.5.Traitement des résultats des tests de probe-tack.

Le montage décrit dans le chapitre précédent permet de mesurer la force exercée sur l'éprouvette et le déplacement du vérin portant le poinçon. La Figure 3-12 montre les données brutes de force et de déplacement obtenues à l'issue d'un test, en fonction du temps.

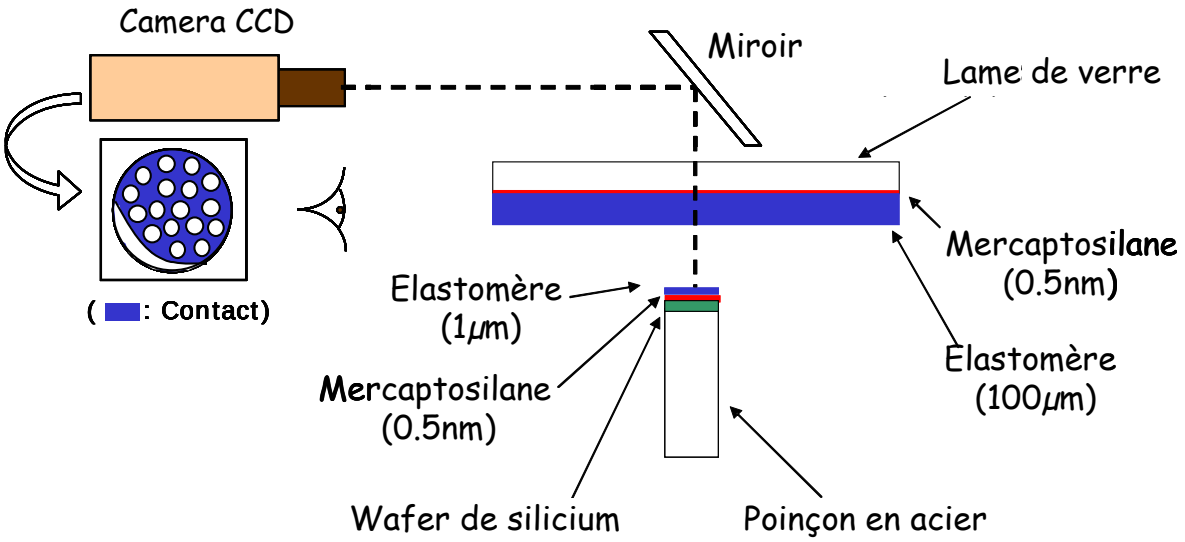


Figure 3-11 : Dispositif expérimental mis au point pour l'étude de l'adhérence polymère – polymère par la technique du « probe tack ».

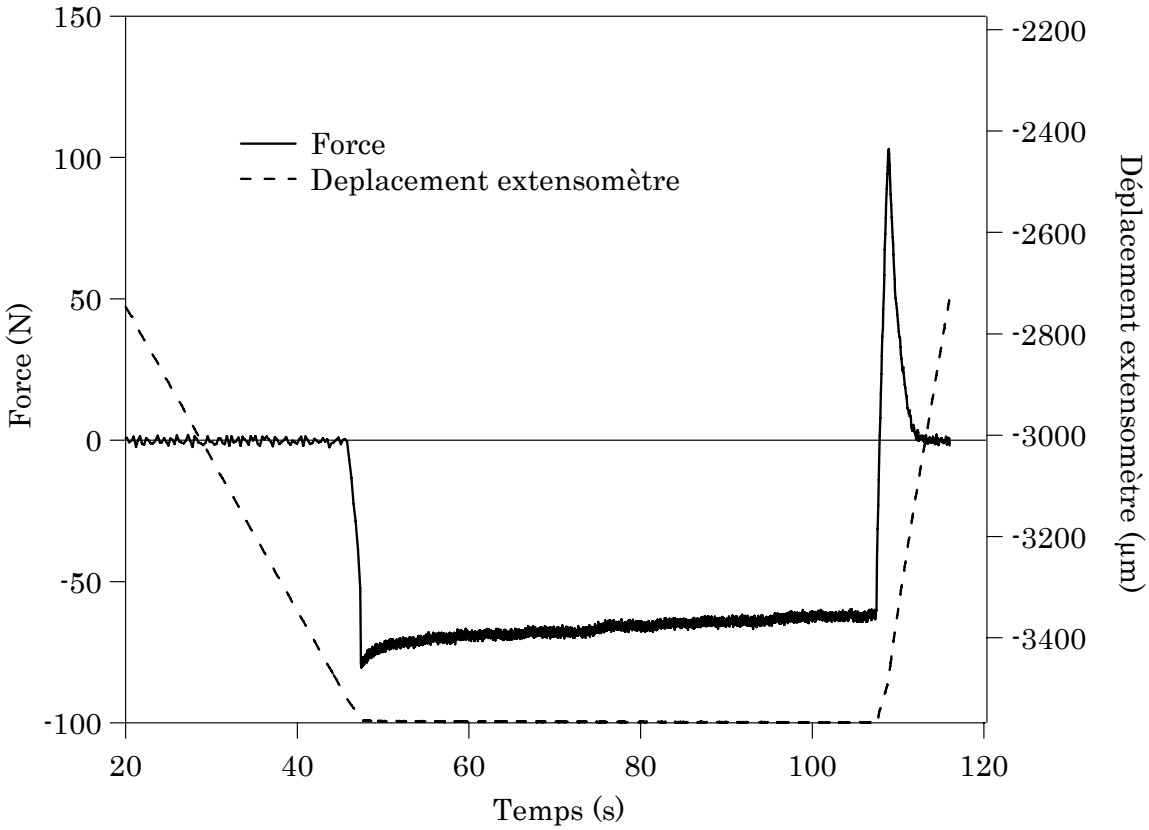


Figure 3-12 : Données brutes obtenues lors d'un test de tack.

La première partie de cette courbe est la phase d'approche, pour laquelle on a une force nulle, et un déplacement qui diminue au fur et à mesure que le poinçon s'approche de la lame. Au contact, on a une brusque augmentation de la force, le système étant très rigide. Lorsque la force atteint 70 N, le vérin stoppe, et la phase de contact commence. On observe alors une relaxation de la force, qui découle directement des propriétés viscoélastiques des matériaux utilisés : sous contrainte, les matériaux s'écoulent légèrement et relaxent la contrainte.

Ce phénomène de relaxation a une conséquence directe sur le test : lors de la phase de traction, l'épaisseur du film de polymère est légèrement plus faible qu'à l'origine. On peut mesurer l'amplitude de cet effet en évaluant la différence du signal de déplacement de l'extensomètre entre le premier contact (début de la compression, épaisseur d'origine) et le passage de la force à 0 durant le décollement. Les valeurs d'épaisseurs de couche ont été systématiquement corrigées lors du traitement des tests de tack. Cette correction est de l'ordre de 10 à 40 % de l'épaisseur totale (épaisseur initiale de 200 µm). Nous avons donc choisi comme épaisseur de référence l'épaisseur de couche mesurée lors du passage de la force en traction pendant la phase de retrait.

Il est également nécessaire de corriger la valeur réelle du temps de contact. En effet, le paramètre temps de contact du test est égal au temps d'arrêt du poinçon, mais le temps de contact réel comprend également la phase de compression, et la phase de décompression de la couche. Pour des vitesses de décollement importantes, la correction est négligeable, mais pour des vitesses plus faibles, elle est très importante. L'ordre de grandeur des corrections à apporter au temps de contact est de quelques dixièmes de seconde lorsque la vitesse de décollement est de 100 µm/s, de quelques secondes à 10 µm/s et de 30 à 40 secondes à 1 µm/s. Il est donc impossible de réaliser un test à faible vitesse et faible temps de contact : à 1 µm/s, le temps de contact réel est d'au moins 30 secondes. Il faut noter qu'il aurait été possible de réduire le temps réel de contact en appliquant une force de compression plus faible. Malheureusement cela aurait également entraîné une aire de contact plus faible du fait des défauts d'alignement et des mesures moins reproductibles.

Après cette phase de contact, le poinçon est décollé de la couche de polymère. C'est cette partie de la courbe qui contient les informations qui nous intéressent sur l'adhérence entre les deux polymères. Ces données sont traitées pour obtenir une courbe contrainte – déformation que nous appèlerons par la suite « courbe de tack ».

L'origine de la courbe de tack est fixée par le point correspondant à la force nulle (début de la traction). Le déplacement mesuré par l'extensomètre est d'abord corrigé de la déformation propre au dispositif expérimental (on soustrait le produit de la complaisance du montage et de la force appliquée), puis la déformation ε de la couche est calculée par la formule :

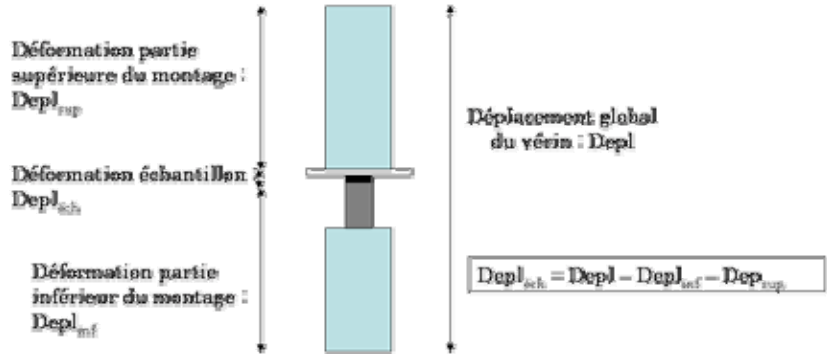
$$\varepsilon(t) = \frac{h(t) - h_0}{h_0} \qquad \textit{Eq. 3-1}$$

avec h_0 l'épaisseur de la couche corrigée par les effets de relaxation et $h(t)$ l'épaisseur au temps t. La Figure 3-13 permet de visualiser ces différentes étapes du calcul de $\varepsilon(t)$.

La contrainte est ensuite calculée en divisant la force par l'aire effective de contact mesurée à l'aide du système d'acquisition vidéo décrit plus haut.

La Figure 3-14 donne un exemple de courbe de tack. Cette courbe est riche en informations. Elle donne accès directement au maximum de contrainte lors du décollement, mais également à la déformation à la rupture. L'aire sous la courbe σ–ε est égale au travail fourni pour décoller la couche par unité de volume. Multipliée par

a) Correction de la déformation du montage



b) Correction de l'épaisseur réelle déformée, suite au fluage :

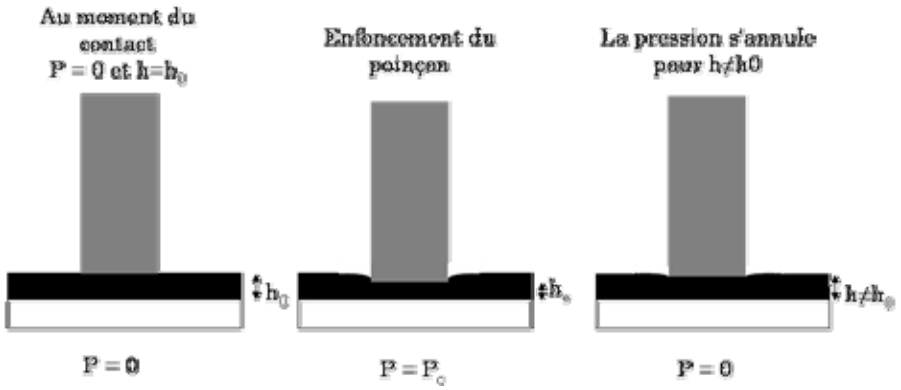


Figure 3-13 : Correction du déplacement mesuré (a) et de l'épaisseur réelle déformée (b) pour le calcul de la déformation de l'échantillon.

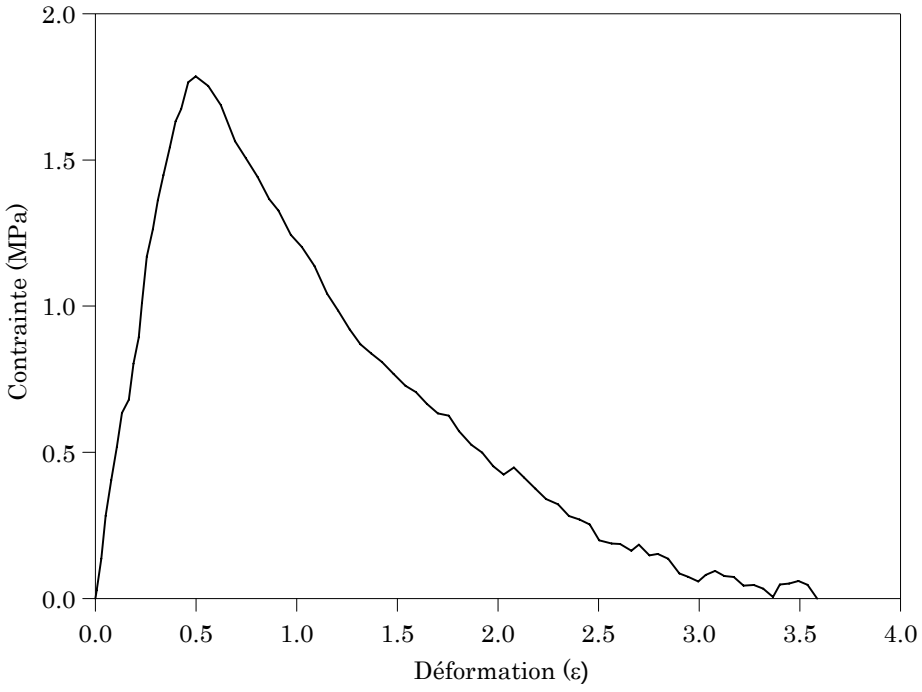


Figure 3-14 : Exemple de courbe de tack obtenue à partir des données brutes.

l'épaisseur initiale de la couche, elle sera définie ici comme l'énergie d'adhésion W en J/m².

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'allure générale de cette courbe dépend directement des mécanismes de rupture mis en jeu lors du décollement. Une étude approfondie de ces courbes, corrélées aux images du décollement obtenues lors du test, permet ainsi une bonne compréhension de ces phénomènes d'adhérence.

3.1.6. Effets de la complaisance

La complaisance du montage a un effet direct sur les mécanismes de décollement. Comme nous l'avons précisé précédemment, le montage expérimental se déforme durant le test : durant la traction correspondant à la phase de décollement, le montage subit une élongation. Lorsque la force commence à diminuer, cette élongation diminue avec pour conséquence directe une accélération du déplacement au niveau de la couche de polymère.

La Figure 3-15 illustre schématiquement ce phénomène. Le montage expérimental est représenté par un ressort. Lorsque la force diminue, ce ressort se rétracte, mais la distance entre les deux extrémités du montage étant constante, cette différence de longueur du ressort est directement répercutée sur la couche de polymère.

La Figure 3-16 montre les variations de la force et du déplacement réel au niveau de la couche de polymère en fonction du temps lors d'un test de tack. La phase d'accélération correspondant à la rupture est ici parfaitement visible.

Cette accélération de la vitesse de déformation peut avoir un effet important sur le mécanisme de décollement mis en jeu lors du test, et notamment sur les mécanismes de cavitation. Cette évolution des mécanismes de décollement a été identifiée dans le cas de matériaux fluides[9,10], lorsque la rupture de l'échantillon peut avoir lieu soit par propagation d'une fracture à partir des bords du contact, soit par cavitation interne.

Si la rupture est initiée au bord de l'échantillon, on observe une augmentation de la complaisance de la couche qui résulte en une brusque augmentation de la vitesse de traction, accélération qui peut entraîner un processus de cavitation interne. Dans ce cas, le rattrapage de la complaisance se fait avant le maximum de force et a un effet direct sur le mécanisme de décollement observé. La Figure 3-17 illustre ce cas de figure.

En revanche, si le rattrapage de complaisance se fait après le maximum de force, lors de la rupture, le mécanisme de décollement sera peu sensible à cette accélération. Nos matériaux sont très rigides, et ce mécanisme de rupture par propagation de fissure à partir des bords du contact est en conséquence très défavorisé par rapport à une rupture interne.

Dans l'ensemble de nos expériences, nous observons la croissance de cavités un peu avant le maximum de force, et le rattrapage de complaisance se fait après ce maximum, lors de la rupture. L'effet de cette accélération sur les mécanismes de décollement observés est donc relativement faible.

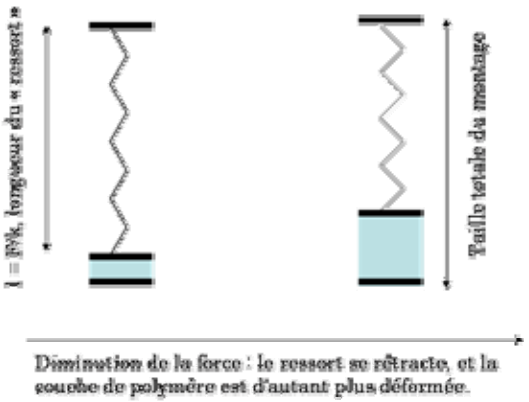


Figure 3-15 : représentation schématique de l'accélération de la sollicitation lors de la chute de complaisance de l'échantillon

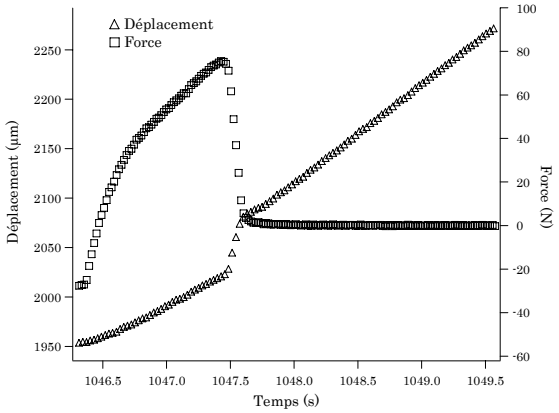


Figure 3-16 : Courbes de force et de déplacement à la chute de complaisance.

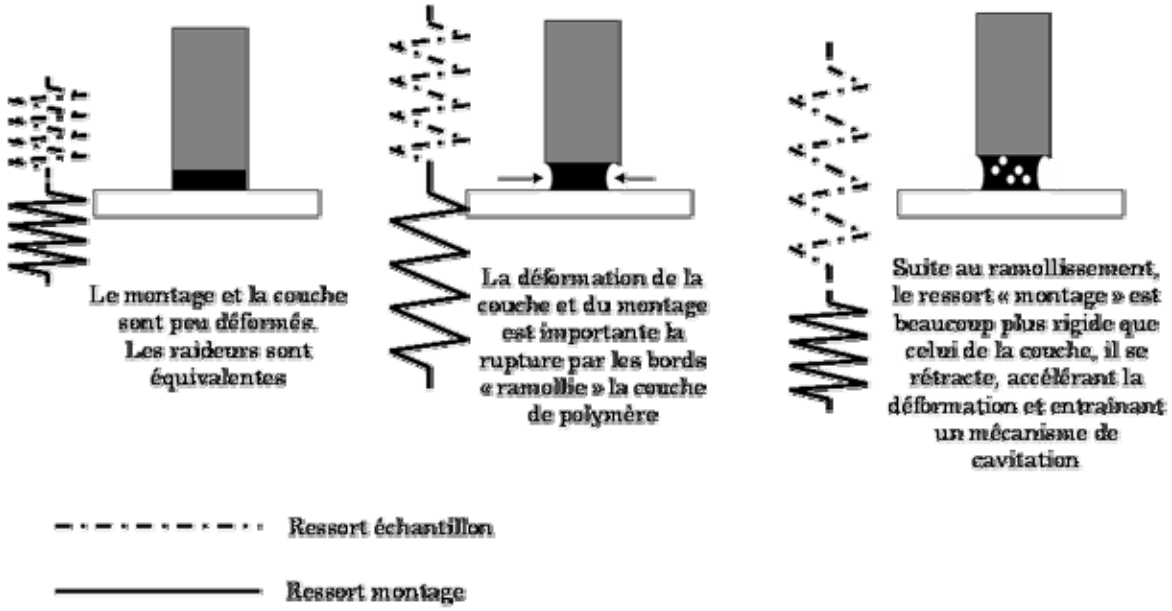


Figure 3-17 : Chute de complaisance entraînant un changement de mécanisme de rupture (propagation de fissure externe – cavitation interne)

3.2. Effet de la masse sur les propriétés d'autohésion des polymères fondus.

La masse moléculaire des polymères influe sur un grand nombre de propriétés liées à leur rhéologie : lorsque la masse moléculaire croît, la résistance à la rupture aux grandes déformations augmente, la vitesse de diffusion diminue, ainsi que la viscosité,…

Toutes ces propriétés ont un rôle important sur les propriétés d'autohésion comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre (cf. § 1.2.1). Par exemple, Hamed[11] a montré que l'autohésion à l'équilibre du caoutchouc naturel est d'autant plus grande que la masse moléculaire est élevée. Des expériences ont également montré qu'à un couple temps de contact – vitesse de décollement peut être associé une masse moléculaire qui optimise l'autohésion du polymère[12]. Ce dernier résultat montre bien les effets antagonistes de la vitesse de diffusion et de la cohésion du matériau qui limite l'adhérence.

L'objet de cette partie est de caractériser les propriétés d'autohésion en fonction des paramètres expérimentaux (temps de contact et vitesse de décollement) de trois SBR de même microstructure, mais de masse variable. Ces expériences nous permettront, par une analyse fine des résultats de mesure et des mécanismes de rupture mis en jeu, de mieux comprendre ces effets de masse moléculaire sur l'autohésion.

3.2.1.Propriétés mécaniques des matériaux

3.2.1.1. Définition d'une fréquence caractéristique de sollicitation lors d'un test de tack

Nous avons caractérisé les propriétés mécaniques de l'ensemble de nos matériaux dans une très large gamme de fréquences de sollicitation (chapitre 2). Ainsi, en définissant une fréquence de sollicitation caractéristique du test de tack, il est possible de prévoir, au moins qualitativement, le type de comportement mécanique que l'on attend du matériau au cours du test.

La Figure 3-18 représente une éprouvette de tack. Lors du test, on sollicite une couche de l'ordre de 200 µm d'épaisseur à une vitesse fixe. On peut définir une vitesse de déformation caractéristique de sollicitation par :

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{V_d}{h_0} \qquad \textit{Eq. 3-2}$$

Bien entendu la vraie vitesse de déformation de la couche pendant le test de tack, varie aussi bien spatialement que temporellement au cours du test.: en particulier au fur et à mesure du décollement, h augmente et la fréquence moyenne de sollicitation diminue. D'autre part on considère ici une déformation dans la direction de la sollicitation, alors que l'échantillon est également fortement cisaillé, et de manière non homogène durant la traction (le cisaillement étant maximum aux bords de l'échantillon). Finalement la complaisance finie du montage induit une vitesse de déformation de la couche non constante[10,13] (cf. § 3.1.6) que nous négligeons également.

Toutefois, comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, les déformations à la rupture sont modérées avec ces matériaux ; la variation de la fréquence de sollicitation est donc faible devant les différences induites par la variation de la vitesse de décollement. Dans un premier temps ces fréquences caractéristiques obtenues en considérant l'épaisseur initiale h_0 de la couche de polymère, nous seront utiles pour évaluer l'ordre de grandeur du domaine de vitesses de déformation subies par l'échantillon pendant le test et pour comparer sa réponse à ses caractéristiques rhéologiques dans le domaine linéaire.

3.2.1.2. Utilisation des courbes maîtresses du chapitre 2

La Figure 3-19 montre les variations des modules élastiques des trois polymères utilisés dans cette étude d'autohésion, dans la gamme de fréquences caractéristiques de ces tests. Les fréquences caractéristiques de sollicitations correspondant aux trois vitesses de décollement utilisées, figurent également sur ce graphique.

La gamme de fréquences utilisée correspond donc pour les trois polymères à la zone de transition du plateau caoutchoutique vers le régime d'écoulement (cf. § 2.2.1.3). Pour le SBR20%240K, la chute de module qui marque cette transition se situe entre les fréquences correspondant à une vitesse de 1 et de 10 µm/s. On attend donc un comportement de type solide élastique à 10 et 100 µm/s et un comportement plus fluide à 1 µm/s. Pour le SBR20%160K, la transition se situe entre 10 et 100 µm/s et pour le SBR20%80K, elle se situe pour des fréquences supérieures aux trois fréquences utilisées. Ce dernier polymère présentera donc un comportement de type liquide pour toutes les vitesses de décollement.

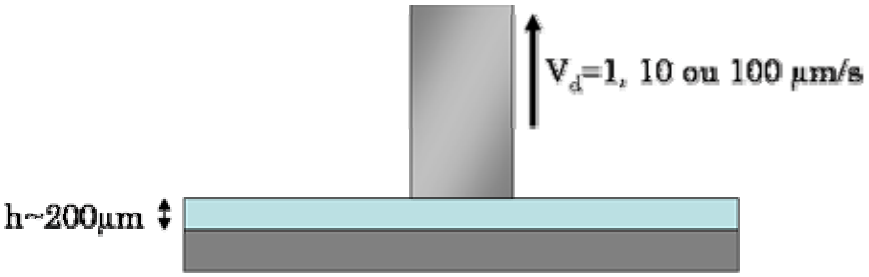


Figure 3-18 : Schéma du dispositif expérimental.

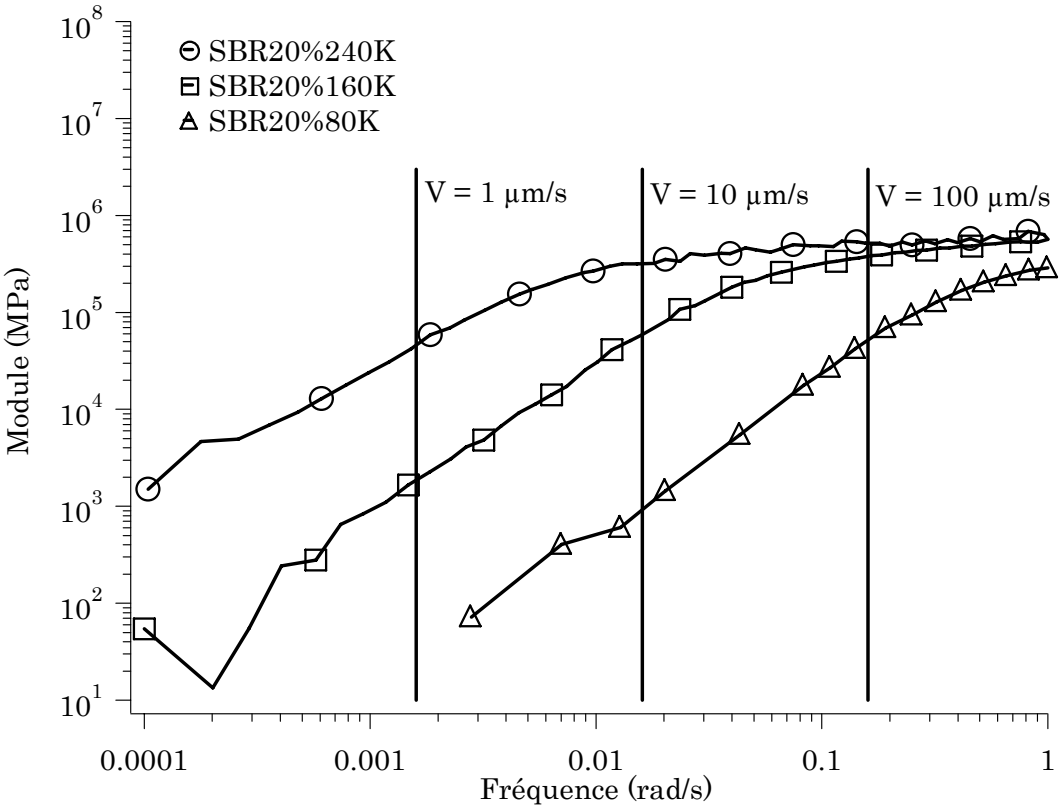


Figure 3-19 : module élastique des trois polymères dans la zone d'écoulement

Le Tableau 3-1 résume les principaux paramètres déterminés à partir des données de rhéologie pour ces trois polymères : le temps de reptation (caractéristique de la dynamique de diffusion des chaînes dans le fondu), le module au plateau (qui permet de décrire le comportement mécanique à grandes vitesses de déformation) et la viscosité extrapolée à fréquence nulle (qui permet de décrire le régime d'écoulement du polymère). A noter que ces viscosités sont très élevées par rapport aux huiles silicones[22] ou aux acrylates de butyle linéaires[24] utilisées lors de précédentes études.

L'ensemble de ces données est particulièrement utile à la compréhension des résultats des expériences de tack que nous allons décrire dans la suite de ce chapitre.

3.2.2. Résultats des expériences d'autohésion

3.2.2.1. Sollicitation en traction d'un film de polymère confiné : origine de la cavitation.

Lorsqu'un tel film polymère est mis sous contrainte, l'incompressibilité du matériau et les contraintes géométriques ne lui permettent pas de compenser l'augmentation de volume qui est imposée par le déplacement des substrats. En effet, le confinement augmente considérablement le coût énergétique d'une rupture interfaciale amorcée par les bords de la zone de contact et la déformation de l'éprouvette dans cette zone est très limitée[14] (Figure 3-20).

Le matériau est soumis à une pression hydrostatique négative[a] et si cette pression négative devient suffisamment importante, on observe la croissance de cavités dans le matériau. Ces cavités proviennent de l'expansion de défauts pouvant être des défauts de contact, des micro – bulles de gaz dissoutes dans le film, des poussières mal mouillées par le matériau,…

Ces phénomènes de cavitation ont été observés dans de très nombreuses expériences, que ce soit en pelage[16,17] ou en tack[18,19,20]. Dans l'ensemble des expériences que nous avons menées, la première phase du décollement consiste toujours en une phase de cavitation, soit à l'interface, soit en volume. Les propriétés de l'interface et du matériau, ainsi que les paramètres du test vont définir la contrainte seuil nécessaire à la cavitation et vont également déterminer la manière dont ces cavités initiales vont évoluer : propagation en volume sous forme plus oblongue, ou à l'interface sous une forme plus oblate.

Nous allons à présent décrire plus spécifiquement ces différents modes de rupture.

3.2.2.2. Reproductibilité des tests et dispersion des résultats.

Nous avons superposé sur le graphe de la Figure 3-21 l'ensemble des résultats obtenus lors d'expériences d'autohésion sur le SBR20%240K à 100µm/s. Ceci permet de montrer la reproductibilité typique des courbes de tack obtenues pour différents temps de contact, et de comparer la dispersion des résultats avec les différences mesurées pour les

[a] Dans le cas d'un liquide visqueux, ce champ de pression est calculable en considérant un écoulement de poiseuille, ce qui donne un profil parabolique. Ceci devrait favoriser la cavitation au centre de l'éprouvette, cependant, la viscosité de nos polymères étant très élevée, le champ de pression varie très rapidement et la pression seuil de cavitation est franchie dans l'ensemble de l'éprouvette à peu près au même moment. Ceci explique que la cavitation reste homogène dans l'ensemble de nos expériences, même à vitesse très lente lorsque le matériau peut être considéré comme un fluide visqueux. D'autre part l'apparition de la première bulle modifie radicalement le profil de pression le rendant beaucoup plus plat[15].

Polymère	Temps de reptation (s)	Module au plateau (MPa)	Viscosité (Pa.s)
SBR20%80K	13	0.73	10^6
SBR20%160K	140	0.75	$1.1*10^7$
SBR20%240K	1170	0.715	$1.2*10^8$

Tableau 3-1 : propriétés rhéologiques principales des SBR20%

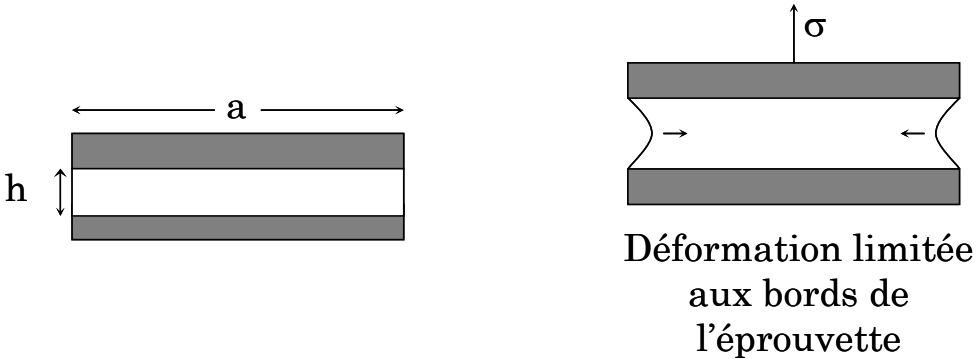


Figure 3-20 : effet de cisaillement lors de la traction du film polymère.

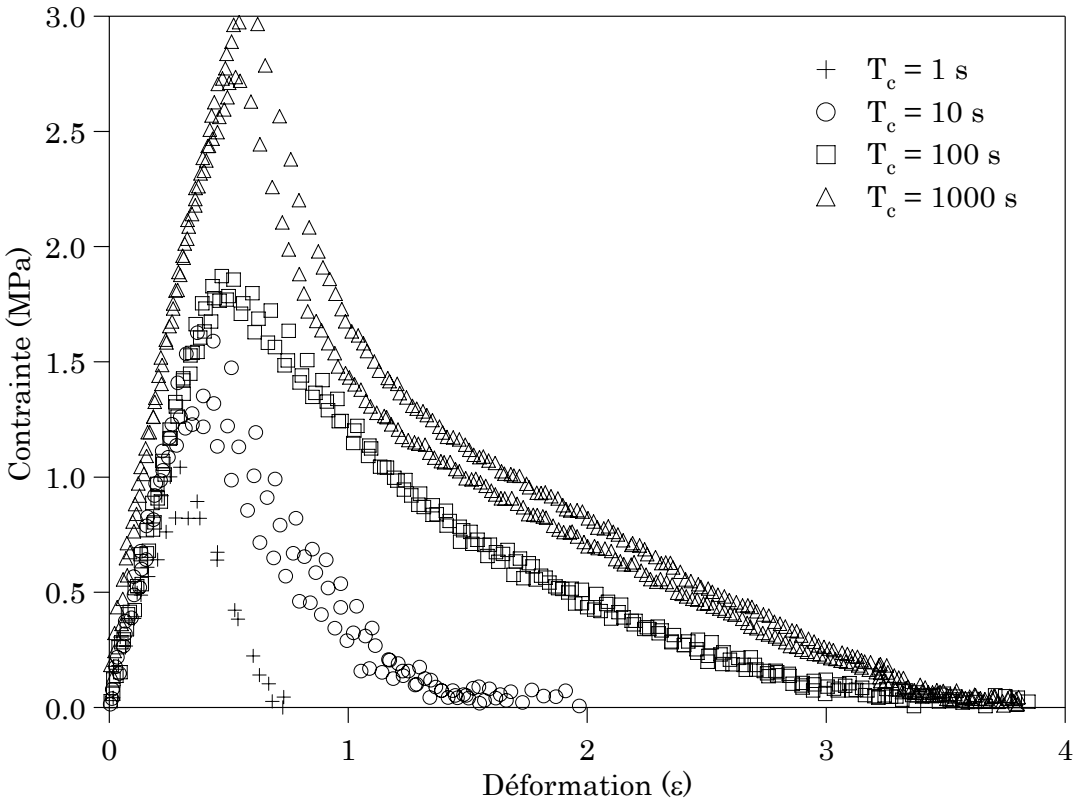


Figure 3-21 : reproductibilité des tests de tack pour divers temps de contact à 100 µm/s pour le SBR20%240K

différentes conditions expérimentales. Les grandeurs caractéristiques extraites de cette courbe sont la contrainte maximum, l'extension à la rupture, ainsi que l'énergie d'adhésion, proportionnelle à l'aire sous la courbe. La dispersion des mesures de ces trois grandeurs est de l'ordre de 10%, ce qui est très inférieur à leur variation d'une condition expérimentale à une autre.

Dans la suite du manuscrit, nous ne représenterons qu'une seule courbe de tack pour chaque condition expérimentale, dans un souci de lisibilité des graphiques présentés.

3.2.2.3. Description qualitative des phénomènes observés

Les mécanismes de décollement observés lors de ces différents tests sont très dépendants des conditions expérimentales : en fonction du temps de contact, de la vitesse de décollement et du matériau testé, on observe non seulement de grandes variations de l'énergie d'adhésion, mais également une modification importante de l'allure des courbes de tack. La Figure 3-22 représente l'allure de différentes courbes de tack obtenues pour des conditions expérimentales différentes. On distingue trois allures de courbes différentes :

- tout d'abord des courbes très symétriques, avec une chute très brutale de contrainte après un maximum atteint pour des déformations très faibles (symboles triangles sur la figure).
- des courbes présentant un maximum de contrainte relativement faible, suivi d'un plateau de contrainte et caractérisées par des déformations à la rupture importantes (symboles carrés)
- des courbes présentant un maximum de contrainte très élevé, et des déformations à la rupture également très élevées (cercles).

En plus de cette évolution des courbes de tack, les mécanismes de décollement observables à l'aide du dispositif vidéo permettent de distinguer des différences importantes de comportement lors du processus de rupture. Nous allons dans un premier temps décrire qualitativement l'évolution de ces courbes de tack avec les paramètres expérimentaux.

La Figure 3-21 permet de mettre en évidence l'effet du temps de contact dans une gamme de fréquences de sollicitation pour laquelle le matériau a un comportement de type solide élastique, soit à vitesse de décollement élevée. En effet, à 100 µm/s pour le SBR20%240K, la fréquence équivalente calculée (cf. § 3.2.1.1) correspond au plateau caoutchoutique. A faible temps de contact, on observe une adhérence relativement faible, avec une contrainte maximum de l'ordre du MPa et une déformation à la rupture de 0,8. Lorsque le temps de contact augmente, l'interface devient de plus en plus solide au fur et à mesure que le polymère diffuse de part et d'autre de l'interface (cf. § 1.2.2.3) et on observe une nette augmentation de la contrainte maximum d'une part et de la déformation à la rupture d'autre part, avec en conséquence une croissance continue de l'énergie d'adhésion. On observe également une modification de l'allure de la courbe : à faible temps de contact, on observe une courbe très symétrique avec une chute brutale de la contrainte correspondant à une rupture très interfaciale, avec peu de déformation volumique. Lorsque le temps de contact augmente, la courbe devient dissymétrique, avec l'apparition d'une queue aux grandes déformations, caractéristique d'une déformation volumique plus importante, avec éventuellement une rupture finale cohésive du matériau, pour une interface suffisamment solide. Ces courbes sont analogues à celles obtenues lors de tests de rupture de films confinés de polymères réticulés[21]. Dans cette

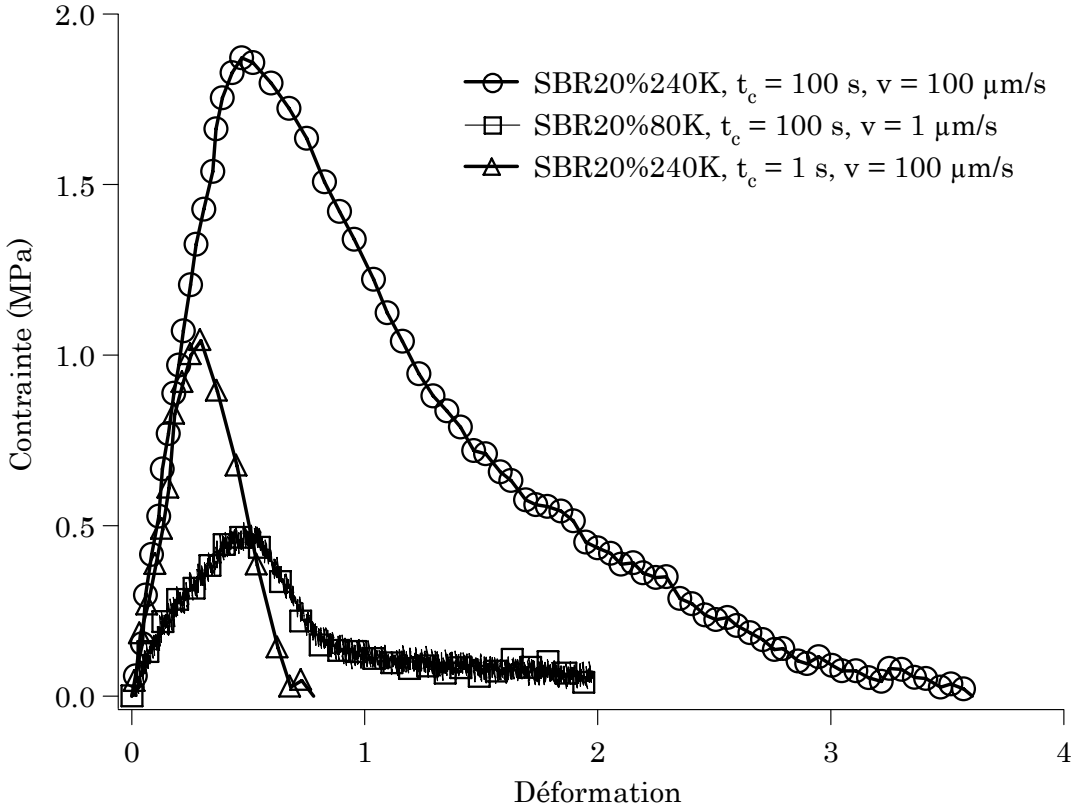


Figure 3-22 : allure des différentes courbes de tack obtenues

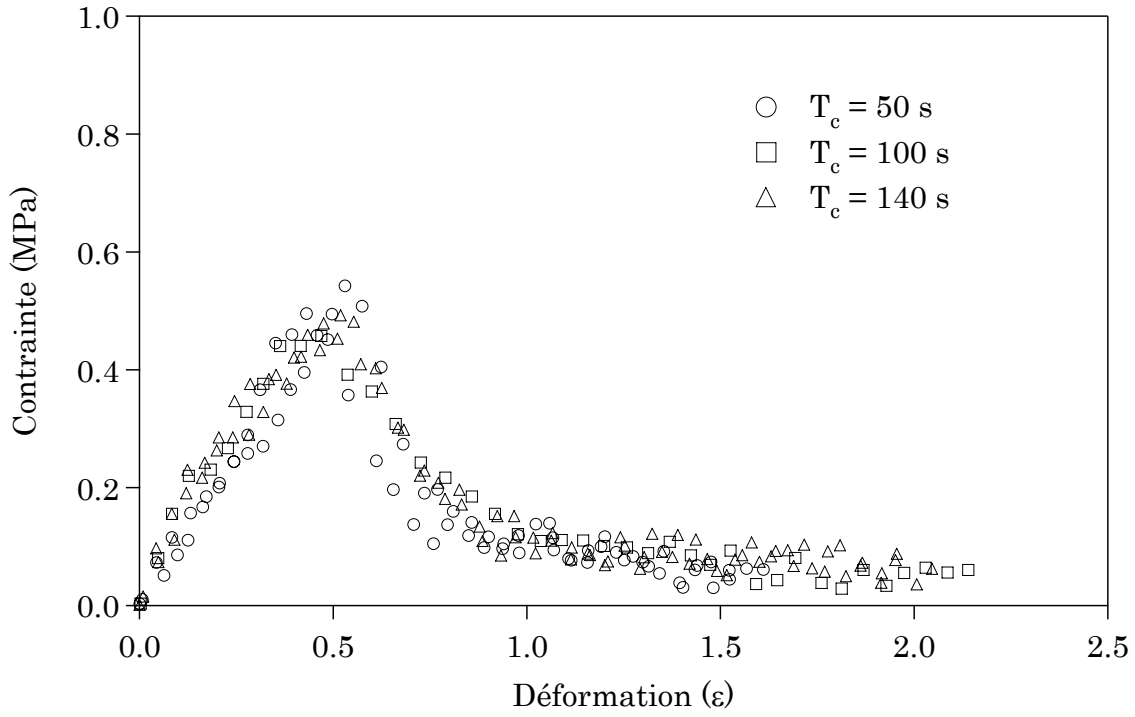


Figure 3-23 : Courbes de tack à différents temps de contact pour le SBR20%80K à 1µm/s

gamme de vitesse de déformation, on observe donc une transition d'un mécanisme de rupture interfaciale vers un mécanisme plus volumique au fur et à mesure que le temps de contact augmente.

Dans une gamme de fréquences de sollicitation pour laquelle le matériau a un comportement de type fluide, soit à vitesse de décollement faible, on n'observe plus cette dépendance en temps de contact comme le montre la Figure 3-23 qui représente les courbes de tack pour le SBR20%80K à 1 µm/s (fréquence correspondant au régime liquide) pour différents temps de contact. Les courbes obtenues sont très dissymétriques et sont caractérisées par une augmentation de la contrainte jusqu'à un faible maximum, suivie d'une chute vers un plateau de contrainte, qui s'étend jusqu' à des déformations de l'ordre de 2. L'allure de ces courbes est analogue aux résultats observés sur d'autres systèmes fluides comme les huiles silicones[22].

L'effet de la vitesse de décollement sur les courbes de tack est donc très important. La Figure 3-24 représente les courbes de tack à longs temps de contact pour le SBR20%80K à différentes vitesses de décollement. Dans ces conditions de mesures, il n'y a plus d'interface, et on mesure simplement la rupture d'un film confiné de polymère. A grande vitesse de décollement, on retrouve une courbe analogue à celle de la Figure 3-21 à long temps de contact, caractéristique d'un comportement élastique du matériau. Lorsque la vitesse de déformation diminue, le pic de contrainte diminue également, mais pas la déformation à la rupture : on voit apparaître après le pic un plateau de contrainte dont la valeur varie peu avec la vitesse, analogue aux courbes présentées sur la Figure 3-23. On passe ainsi, en variant la vitesse de décollement d'un comportement de type fluide visqueux du polymère, à un comportement de type solide élastique.

On peut ainsi distinguer deux régimes de vitesse : un régime faible vitesse, avec un comportement fluide et pour lequel le temps de contact n'a aucune influence et un régime grande vitesse pour lequel on évolue, en augmentant le temps de contact, d'un mécanisme de rupture interfaciale caractérisé par une faible énergie d'adhésion à un système de déformation volumique avec rupture cohésive du matériau.

Nous allons à présent décrire plus précisément ces deux transitions et les mécanismes de déformation associés en utilisant d'une part les courbes de tack obtenues, et d'autre part les images du décollement prises lors de l'expérience.

3.2.2.4. Régime basse fréquence : comportement fluide du matériau

Les courbes de tack et les mécanismes de rupture observés dans ce régime de faible vitesse sont complètement analogues à ceux décrits pour les fluides simples [22,23,24] .

La Figure 3-25 représente la courbe de tack (en échelle semi – logarithmique) du SBR20%80K à 5 µm/s pour un temps de contact de 100 secondes, associée aux images de la rupture de l'éprouvette obtenues durant l'expérience. On observe tout d'abord une croissance de la contrainte jusqu'à un maximum et la nucléation de quelques cavités dans le matériau (images 1 et 2). Ces cavités vont ensuite croître (image 3) dans le volume de l'éprouvette, entraînant une augmentation brutale de la complaisance de la couche de polymère (c'est à dire un ramollissement) et donc une chute de la force. La croissance des cavités est ensuite ralentie et on observe une rupture de pente sur la courbe de force (image 4). On observe ensuite la rupture des murs entourant les cavités jusqu'au décollement final (images 5 à 7).

Cette deuxième phase qui suit le pic de force a été très proprement caractérisée et modélisée dans le cas de systèmes parfaitement fluides. Le modèle établi par C. Gay[10] permet de séparer la contrainte nécessaire à la traction du poinçon en deux composantes :

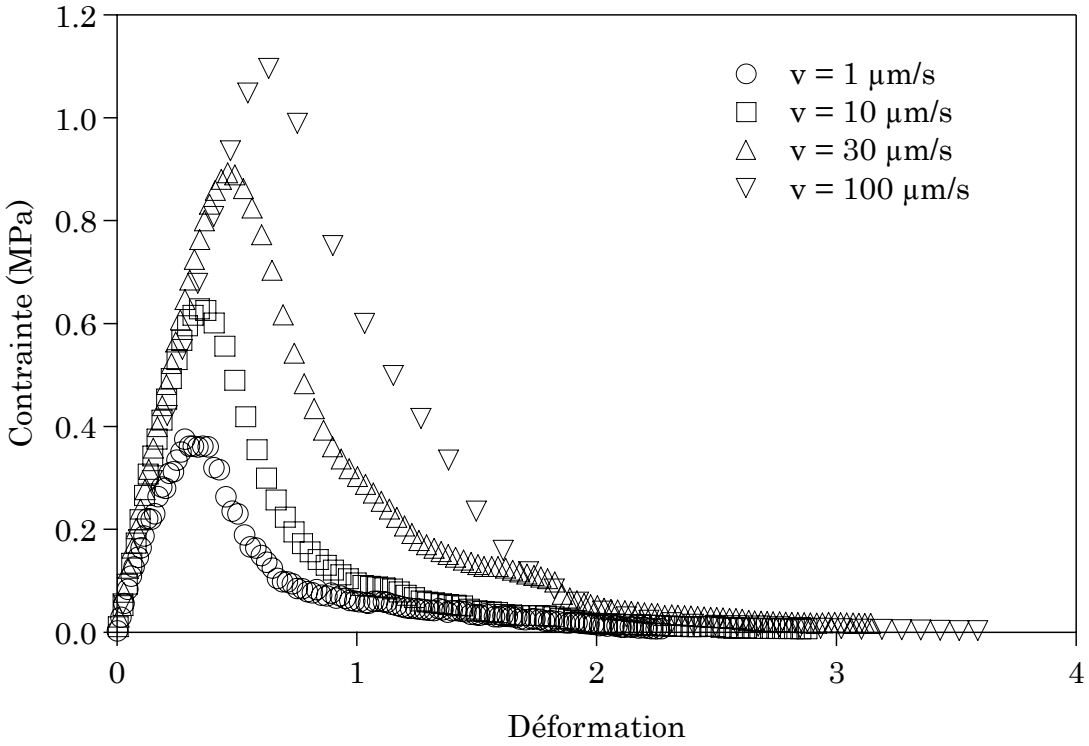


Figure 3-24 : Evolution des courbes de tack avec la vitesse de décollement à long temps de contact pour le SBR20%80K.

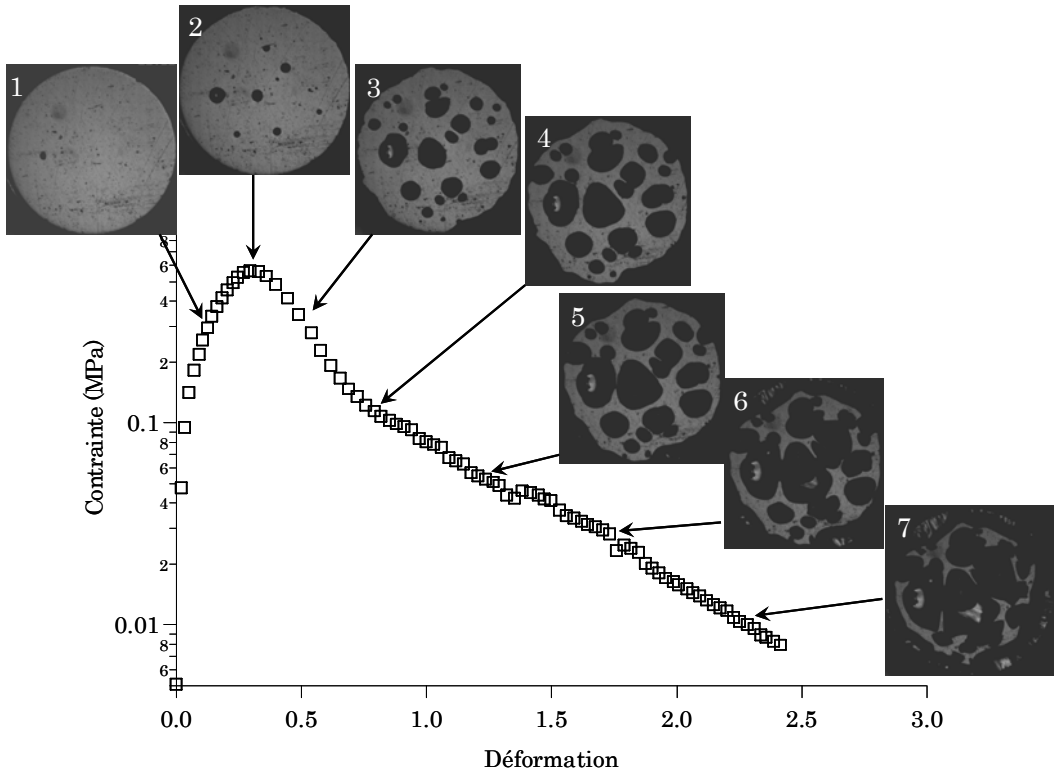


Figure 3-25 : Courbes de tack du SBR20%80K à 5 µm/s et 100 secondes de contact, associée aux images du décollement (rupture de type liquide).

- Une première composante liée aux cavités : la pression dans les cavités est quasi-nulle, l'existence de cette dépression implique une contrainte nécessaire à l'expansion de ces cavités égale à la différence de pression à l'intérieur et à l'extérieur des bulles. Cette première composante est donc égale à $\sigma_{bulles} = A_b \Delta P = A_b P_{atm}$ où A_b est l'aire des cavités, projetée dans le plan du film, mesurée sur les images du décollement.

- Une seconde composante liée à la traction des parois entre les bulles. En utilisant un modèle visqueux et en supposant que les murs ne subissent qu'une déformation élongationelle, sans cisaillement, C. Gay a obtenu : $F_{murs}(t) = \frac{4\eta\Omega V}{h^2(t)}$ avec η la viscosité, Ω le volume des murs, V la vitesse de traction et $h(t)$ la hauteur des murs.

Durant cette phase du décollement, on observe la rupture des parois des cavités, chaque cavité percée entraînant une légère chute de force due à la diminution de la première composante de la force. Ce phénomène est illustré sur la Figure 3-26 qui montre les effets des ruptures successives des parois de 3 cavités sur la valeur de la contrainte. En encart, nous avons représenté les chutes de forces prédites à partir des images en fonction de la chute de force mesurée par le capteur, ainsi que la première bissectrice du plan. Ces chutes de force sont donc bien corrélées à la rupture des parois des bulles, et on peut calculer avec une bonne précision leur amplitude à partir des films des décollements.

Une fois toutes les cavités percées, seule la traction des parois est à l'origine de la contrainte nécessaire à la traction du poinçon. Nous avons utilisé le modèle mentionné plus haut pour le comparer à nos résultats expérimentaux. Notre système expérimental n'est pas exactement le même que celui utilisé par Poivet *et Al.*, il est donc nécessaire de faire quelques ajustements. En effet, les expériences sur les huiles silicones qui ont inspiré ce modèle sont faites à volume constant : une goutte d'huile est comprimée par le poinçon, puis la traction s'effectue sur ce volume connu de matière. Le volume des murs est alors constant et égal au volume de la goutte.

Dans notre cas, cette hypothèse de volume constant n'est plus correcte. D'une part, l'existence d'un réservoir de matière en dehors du contact (nous travaillons avec un film de polymère bien plus grand que le contact) permet d'observer des flux de matière durant la phase de contact (diminution du volume) ou de traction (apport de matière), et d'autre part, les murs de polymère n'ont pas tous la même durée de vie, et il est difficile de prévoir leur rupture, qui est liée à un phénomène d'instabilité.

Nous avons donc considéré que le volume des murs était égal au produit de l'aire des murs mesurable sur les images de décollement et de la hauteur h(t) qui sépare le poinçon de la lame de verre. La contrainte nécessaire à la traction sur les murs est alors égale à :

$$\sigma_{murs} = \frac{4\eta A_{murs} V}{h(t)} \qquad \textit{Eq. 3-3}$$

Avec A_{murs} l'aire partielle des murs mesurée sur les images du décollement. La Figure 3-27 compare les données expérimentales aux valeurs calculées en utilisant le modèle et les mesures des aires des bulles d'une part et des murs d'autre part, sans aucun paramètre ajustable à 5 et 10 µm/s, pour le SBR20%80K. La viscosité a été prise égale à la viscosité limite mesurée dans le chapitre II.

L'accord entre les résultats expérimentaux et le modèle de C. Gay est très bon, malgré le fait que la viscosité soit supérieure de 3 ordres de grandeur à celle des huiles silicones utilisées par *Poivet et al.*

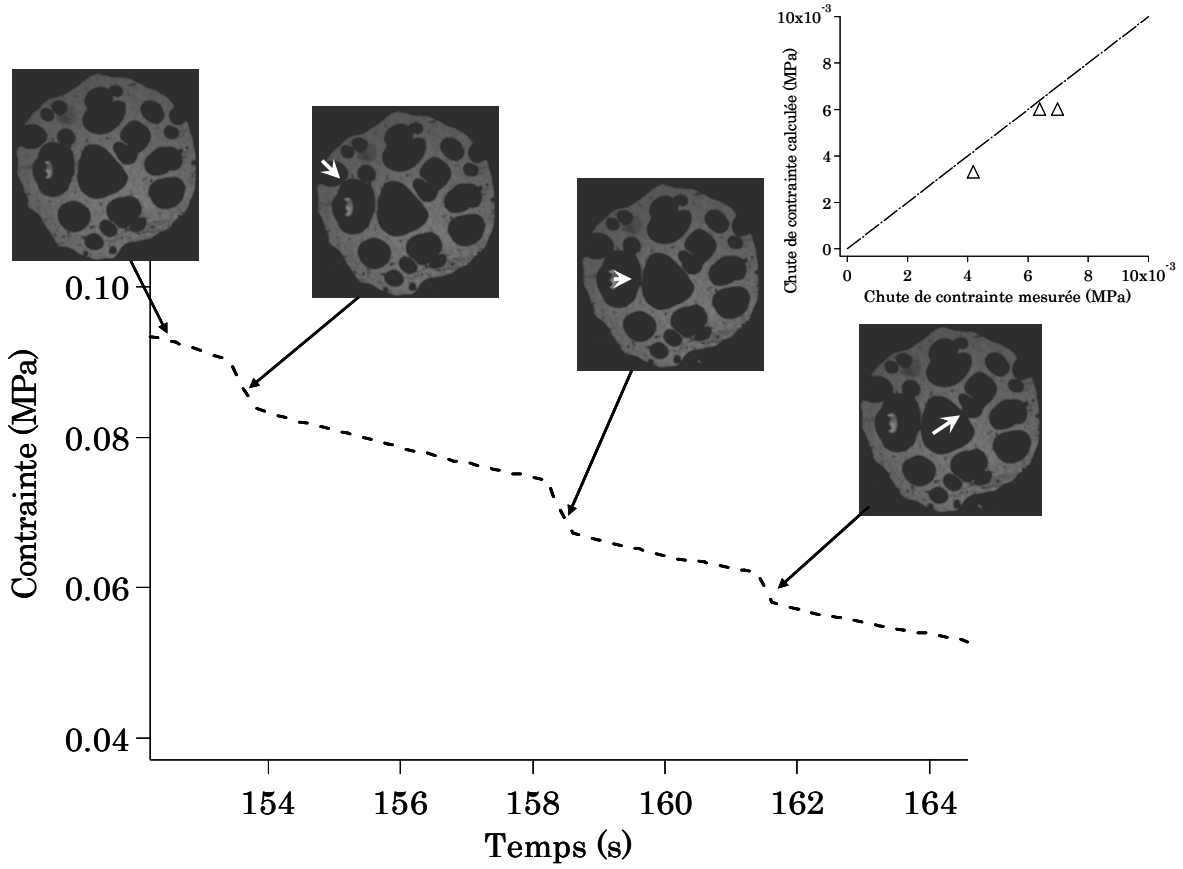


Figure 3-26 : Ouverture des cavités lors des chutes de forces observées sur la courbe de tack

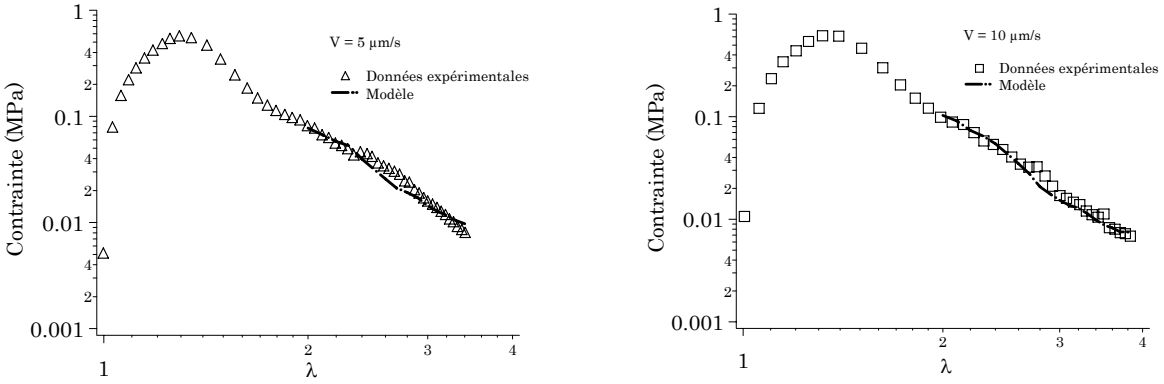


Figure 3-27 : Ajustement de la courbe de tack après le pic de force par le modèle modifié de C. Gay à 5 et 10 µm/s

Lorsque la vitesse augmente, on sort du régime de viscosité newtonienne et le modèle utilisé à faibles vitesses n'est plus du tout adapté. A notre connaissance, il n'existe pas de modèle viscoélastique permettant de décrire cette phase de transition entre un régime essentiellement visqueux et un régime essentiellement élastique.

Ce mécanisme de rupture ne se retrouve pas dans l'application qui est liée à ce travail : en effet, la présence de charges renforçantes dans les mélanges utilisés dans l'industrie du pneumatique ne permettent pas l'écoulement du matériau et l'établissement d'un régime visqueux. Dans la suite de ce travail, nous nous placerons donc systématiquement dans une gamme de vitesse correspondant à un régime élastique du matériau.

3.2.2.5. Régime grande vitesse : comportement élastique

A grande vitesse de déformation, on observe une transition d'un décollement interfacial, avec une très faible énergie d'adhésion, vers un mécanisme beaucoup plus volumique résultant en la fracture du film polymère.

La Figure 3-28 montre l'évolution avec le temps de contact des courbes de tack pour le SBR20%240K à une vitesse de décollement de 100 µm/s. La représentation semi – logarithmique permet de mettre particulièrement bien en évidence l'évolution des courbes de tack d'un phénomène interfacial vers une rupture volumique. La courbe de tack à une seconde de temps de contact est parfaitement symétrique, avec une chute très brutale de la contrainte, une fois que l'on atteint une contrainte critique de l'ordre du MPa. En revanche, à long temps de contact, la chute de contrainte est beaucoup plus lente. Après une première phase très courte de décroissance rapide, on observe un point d'inflexion sur la courbe de tack et un ralentissement de la décroissance. On observe finalement la rupture pour des déformations relativement importantes, de l'ordre de 4 à 5. Ces deux allures de courbes de tack correspondent en fait à deux mécanismes de rupture différents. Nous allons à présent décrire plus précisément ces deux mécanismes.

Lorsque le temps de contact est faible devant le temps de reptation du polymère, les processus de diffusion n'ont pas encore permis un renforcement efficace de l'interface. L'interface est donc beaucoup moins résistante à la rupture que le polymère massif, et c'est au niveau de l'interface que la rupture va avoir lieu. La Figure 3-29 met en parallèle la courbe de tack obtenue pour l'autohésion du SBR20%240K pour 10 secondes de temps de contact et une vitesse de décollement de 100 µm/s et les images du décollement obtenues lors de l'expérience[b].

On observe tout d'abord une augmentation de la contrainte et la nucléation de défauts jusqu'à atteindre un maximum de contrainte (images 1 et 2). Les cavités ainsi formées vont ensuite croître tout d'abord en volume (figure 3), puis latéralement (figure 4) jusqu'à coalescer (figure 5). La rupture est complètement adhésive et les couches de polymère sont quasiment intactes après le décollement (figure 6). Ce type de mécanisme de rupture est généralement caractérisé par un taux de restitution d'énergie élastique noté G_c[25,26,27]. Cette grandeur qui caractérise la résistance de l'interface est difficile à évaluer dans le cas d'une expérience à déplacement contrôlé, d'autant plus que les effets de la complaisance du montage sont ici particulièrement importants (ces effets sont d'autant plus importants que la rupture est brutale, la complaisance de l'échantillon augmentant très rapidement dans ce cas).

[b] Dans l'expérience présentée ici, le contact entre le poinçon et le polymère de la lame de verre n'est pas parfait. Les zones de contact et de non – contact sont représentées en encart sur la Figure 3-29.

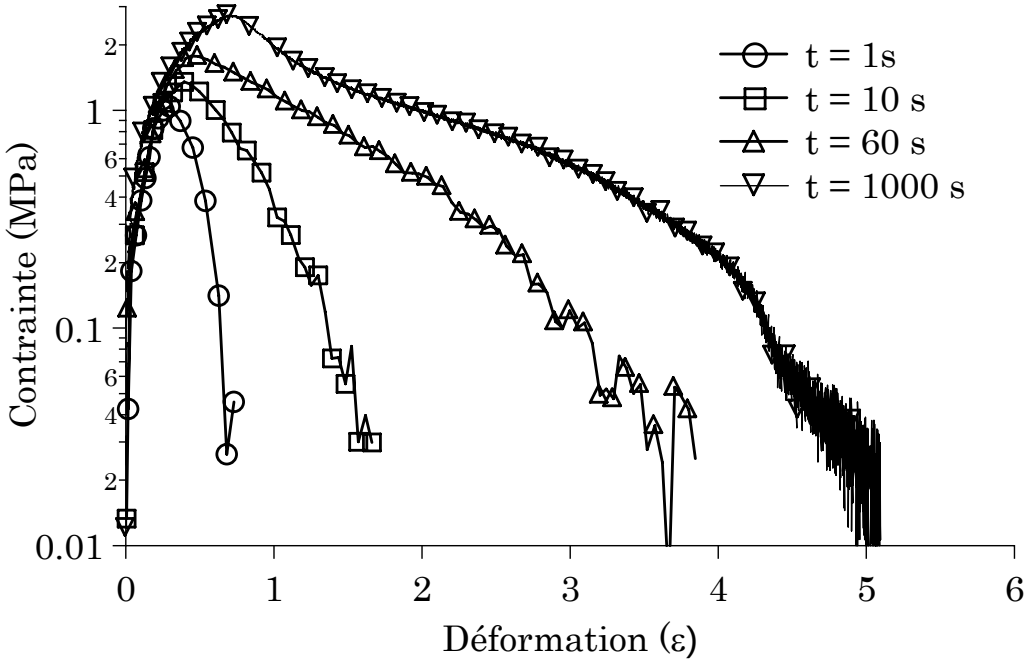


Figure 3-28 : évolution des courbes de tack avec le temps de contact à 100 µm/s pour le SBR20%240K

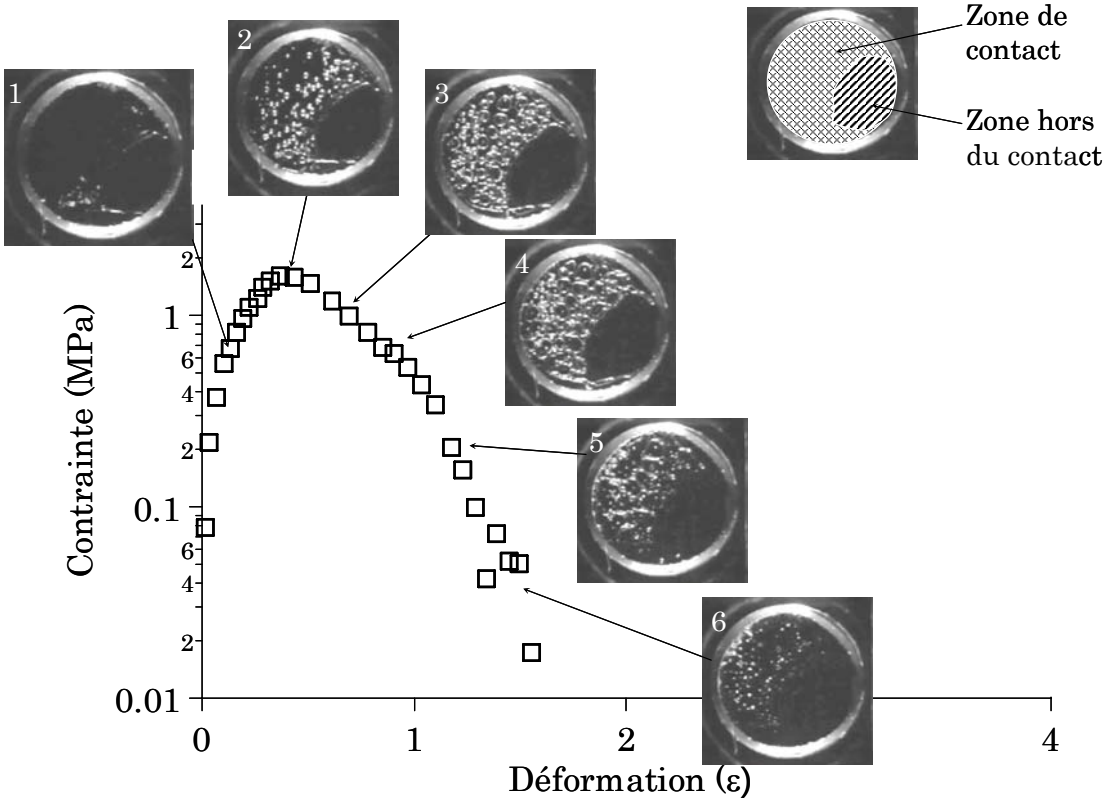


Figure 3-29 : Courbes de tack du SBR20%240K à 100 µm/s et 10 secondes de contact, associée aux images du décollement (rupture de type interfaciale).

Webber et *al.*[28] ont proposé un modèle permettant de calculer pour un matériau élastique dans une géométrie très confinée (typiquement, lors d'un test de probe tack) la déformation critique ε^* pour laquelle on observe la rupture du joint en fonction du G_c. Ce modèle est basé sur un calcul de la complaisance d'un film mince sous traction utilisant les travaux de Mönch et Herminghaus[29] qui ont décrit le comportement d'un film d'élastomère confiné entre deux substrats.

L'énergie stockée dans le film polymère correspond à l'énergie disponible pour propager une fracture à l'interface et est égale à :

$$G = -\frac{P^2}{2}\frac{\partial C}{\partial A} \qquad \textit{Eq. 3-4}$$

Avec P la force appliquée, C la complaisance et A l'aire du contact. L'énergie G va croître lors du décollement jusqu'à atteindre la valeur Gc pour laquelle la fracture peut se propager. La déformation critique, notée ε^*, pour laquelle la fracture se propage est alors égale à :

$$\varepsilon^* = \left(\frac{G_c}{Eh}\right)^{1/2} \qquad \textit{Eq. 3-5}$$

La déformation critique correspond au maximum de contrainte (le début de la propagation de la fracture étant associé à la croissance brutale de la complaisance du film), et connaissant le module d'Young E (évalué à partir des données de rhéologie du chapitre 2) et l'épaisseur de la couche de polymère h, on peut directement évaluer Gc et en étudier les variations en fonction des conditions expérimentales.

La Figure 3-30 représente les courbes de tack du SBR20%240K à 100 µm/s et la courbe de complaisance théorique prévue par le modèle durant la phase de traction. On a un très bon accord entre les données théoriques et expérimentales, sauf un très léger écart lorsqu'on approche du maximum de contrainte : ceci résulte en une légère erreur sur la mesure de ε^*, même si cet écart reste modéré.

Ce modèle néglige également la complaisance du montage, néanmoins, durant la phase de traction, le montage est équivalent à un ressort en série avec l'échantillon et la correction du déplacement mesuré suffit à prendre compte de cet effet.

Les données calculées sont regroupées sur la Figure 3-31 qui montre l'évolution du G_c en fonction du temps de contact pour le SBR20%240K à différentes vitesses de décollement. Au-delà des temps de contact représentés sur ce graphique, les ruptures sont cohésives et ne sont plus pilotées par ce mécanisme interfacial. Au fur et à mesure que le temps de contact augmente, le degré d'interdiffusion entre les deux couches de polymère s'accroît et la résistance mécanique de l'interface, donc le G_c, devient plus importante.

Les variations du G_c avec la vitesse sont également importantes. L'évolution de G_c avec la vitesse de décollement pour les élastomères bien réticulés peut être exprimée ainsi[30] :

$$G_c = G_0\left(1+\left(\frac{v}{v^*}\right)^n\right) \qquad \textit{Eq. 3-6}$$

Avec v la vitesse, G_0, v^* et n étant des paramètres ajustables. G_0 représente en fait la limite de G_c lorsque la vitesse tend vers 0 alors que v* et n caractérisent la dissipation viscoélastique dans le matériau lors de la propagation de fissure interfaciales. G_0 est donc un paramètre qui dépend uniquement de l'interface alors que le second terme est relié aux propriétés mécaniques du matériau.

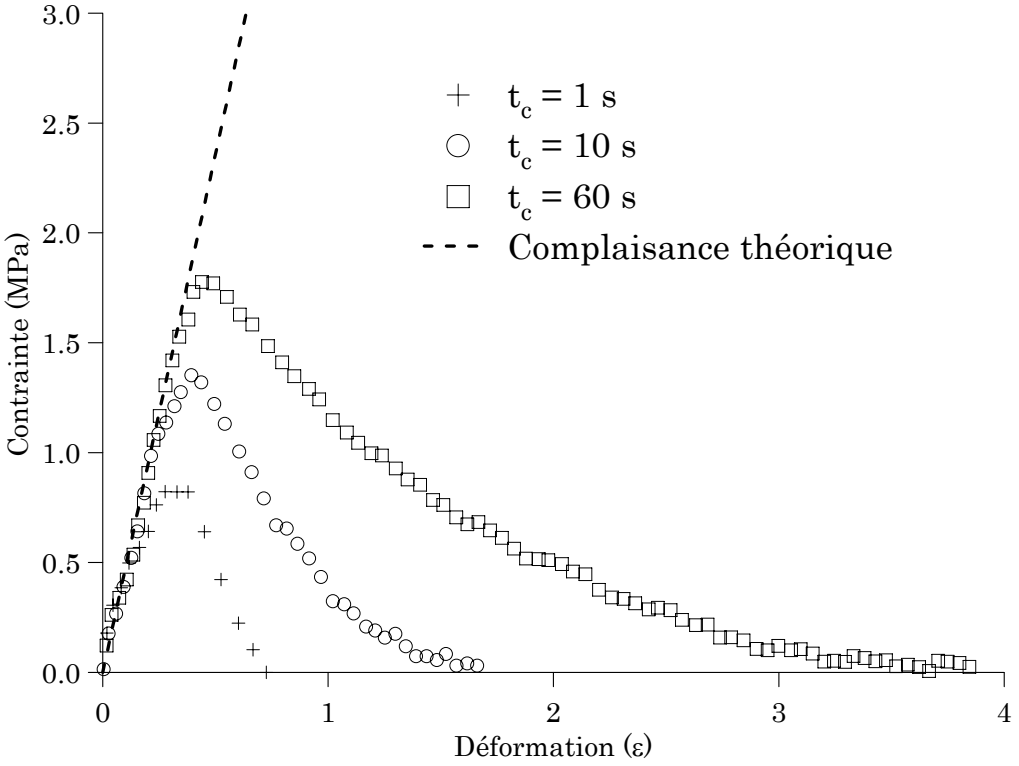


Figure 3-30 : courbes de tack du SBR20%240K à 100 µm/s pour trois temps de contact et courbe théorique obtenue par le calcul de la complaisance du film mince.

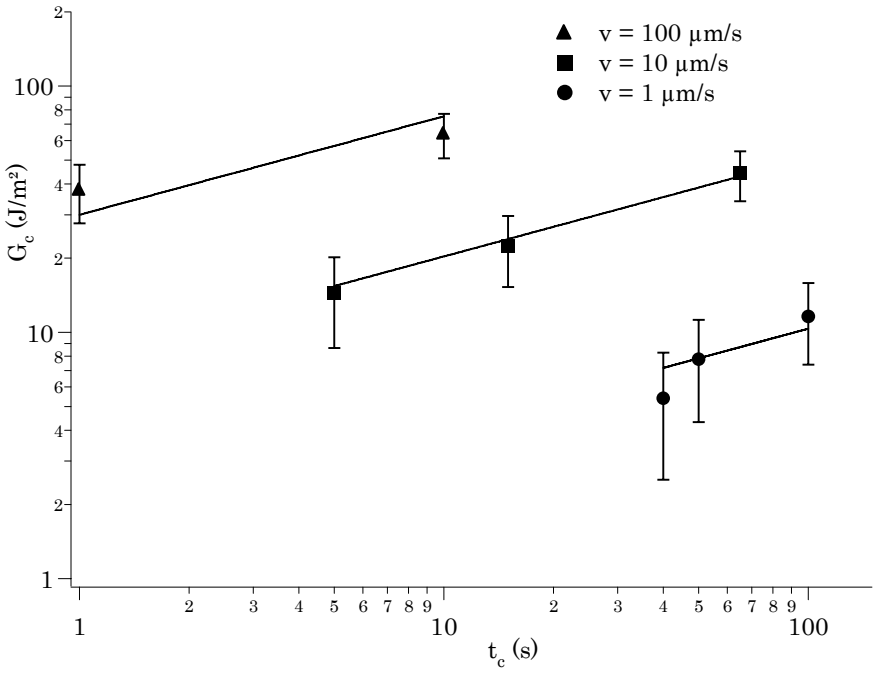


Figure 3-31 : Evolution du G_c calculé en utilisant le modèle de Webber et al. dans le cas des ruptures interfaciales des interfaces SBR20%240K.

Dans le cas du SBR20%240K à 100 µm/s, les points d'enchevêtrement sont assimilables à des points de réticulation, et cette expression est a priori approximativement valide. G_0 va donc uniquement dépendre de la résistance mécanique de l'interface, c'est-à-dire du temps de contact, alors que le second terme est fonction de la vitesse. Ceci signifie qu'à un temps de contact donné le rapport entre $G_c(v)$ et $G_c(v')$ ne dépend pas du temps de contact. On retrouve bien ce résultat avec notre système expérimental puisque les trois courbes $G_c=f(t_c)$ sont ajustables par une loi de puissance de même exposant égal à 0,4 (les ajustements en loi de puissance sont représentés par les droites sur la Figure 3-31). Les résultats obtenus dans ce régime de rupture interfaciale suivent donc bien le comportement des systèmes réticulés.

Lorsque le temps de contact atteint des valeurs de l'ordre de grandeur du temps de reptation, on observe une transition de ces mécanismes de rupture interfaciale vers un mécanisme plus volumique. La Figure 3-32 représente la courbe de tack obtenue à long temps de contact pour le SBR20%240K à 100 µm/s ainsi que les images du décollement. On observe tout d'abord un comportement analogue au précédent, avec une augmentation de la contrainte jusqu'à un maximum (de l'ordre de 2,5 MPa) et la nucléation de plusieurs cavités (images 1 et 2). Ces premières cavités vont alors croître très rapidement, puis ralentir leur croissance. La chute de contrainte liée à l'expansion des cavités ralentit également. On voit alors apparaître d'autres cavités dans les parois séparant cette première génération qui croissent également jusqu'à former une mousse très dense de petites bulles dans le film de polymère (image 3). La suite du décollement est ensuite analogue à une expérience de traction sur un réseau de fibres de polymère formées par les parois entre les bulles. Ces fibres d'élastomères sont très peu stables et rompent à des déformations relativement faibles de l'ordre de 3 à 5 (images 4 à 6).

Ce mécanisme de rupture par cavitation est semblable à celui observé par Roos[31,32,33] et par Chiche[34,33,35] sur des adhésifs sensibles à la pression à base de copolymères à blocs. L'initiation de ce processus de cavitation est également analogue à ce qui a été observé par Gent pour les élastomères réticulés[21]. A la suite des travaux de Gent, la croissance des cavités dans de tels matériaux sous contrainte a été modélisée en considérant une cavité vide sans tension de surface dans un milieu élastique néo-hookéen infini. Lors de la traction du film confiné, le matériau est soumis à une pression hydrostatique négative du fait de la contrainte appliquée et du fort confinement. La relation entre la pression appliquée P et le facteur de croissance λ (rapport entre le rayon de la bulle à l'origine et le rayon de la bulle sous contrainte) de la cavité s'écrit alors :

$$P = \frac{E}{6}\left(5 - \frac{4}{\lambda} - \frac{1}{\lambda^4}\right) \qquad \textit{Eq. 3-7}$$

Avec E le module d'Young du matériau. Lorsque la pression tend vers 5E/6 le modèle prédit alors une divergence du facteur de croissance qui tend vers l'infini. Ainsi, si le matériau est soumis à une contrainte de l'ordre de 5/6 de son module d'Young, l'ensemble des défauts existants (défauts de contact, gaz dissous dans le matériau) devrait croître très rapidement et entraîner la rupture du matériau.

A des vitesses de décollement suffisamment élevées pour que le comportement mécanique des élastomères puisse être considéré comme pratiquement élastique en petite déformation, on attend donc des contraintes maximum lors des tests de tack de l'ordre de ce seuil de cavitation. En effet, une fois le seuil de cavitation atteint, l'expansion des cavités entraîne un ramollissement de la couche et une chute de la contrainte. La Figure 3-33 représente la contrainte maximum en fonction du module d'Young pour les trois SBR (le module d'Young est pris égal au triple du module en cisaillement mesuré au chapitre 2). Dans tous les cas, la contrainte maximum est

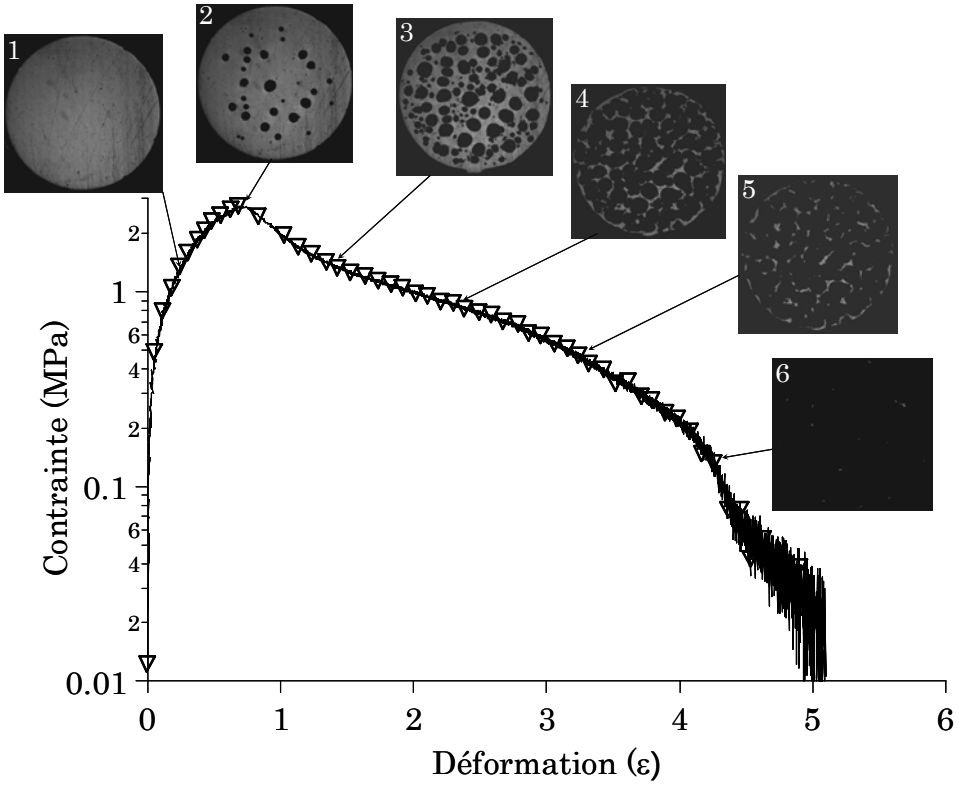


Figure 3-32 : Courbes de tack du SBR20%240K à 100 µm/s et 1000 secondes de contact, associée aux images du décollement (rupture de type volumique).

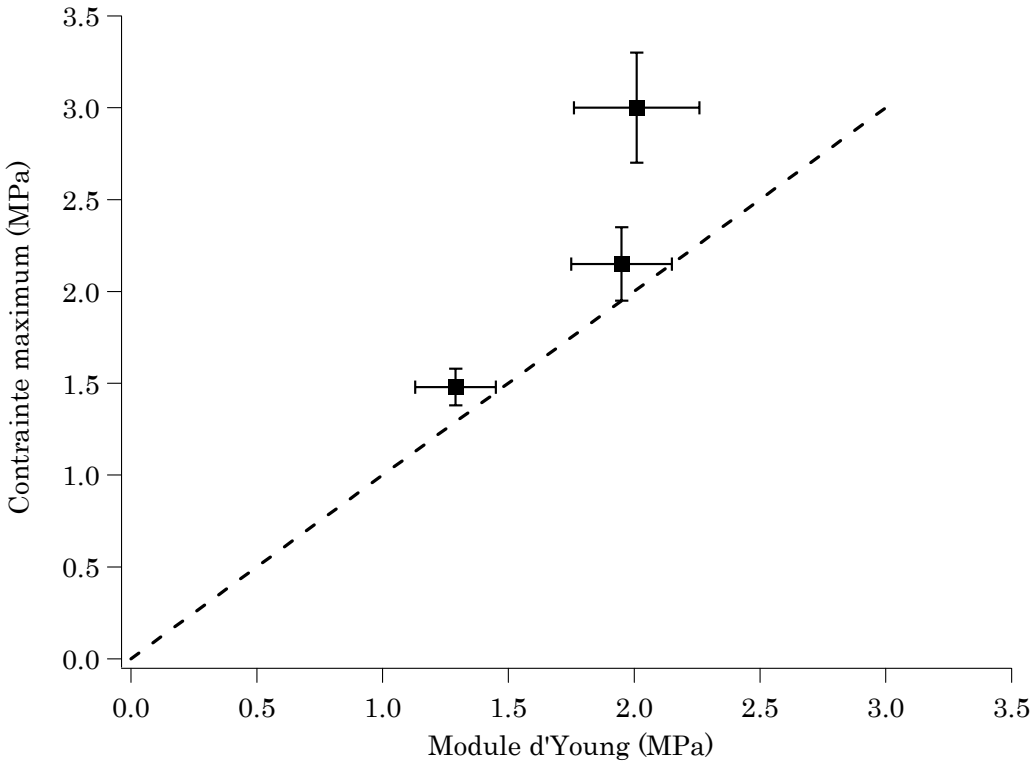


Figure 3-33 : contrainte maximum mesurée lors d'une rupture volumique en fonction du module du matériau pour les 3 SBR20%.

supérieure au seuil de cavitation. En fait, lorsque le maximum de contrainte est atteint, les cavités ont déjà commencé leur croissance. Le seuil de cavitation correspond donc plutôt à la contrainte pour laquelle les premières bulles commencent à être visibles, c'est à dire environ à 2/3 de la contrainte maximum. On peut déterminer précisément cette contrainte en mettant en parallèle les observations vidéo et les courbes de tack pour ces différentes expériences. La Figure 3-34 représente les contraintes seuil ainsi mesurées en fonction du module d'Young des matériaux aux vitesses de décollement considérées. La droite en pointillé correspond à la pente de 5/6 prédite par la théorie.

Malgré les approximations faites sur le calcul de la fréquence équivalente de sollicitation, les contraintes seuils mesurées correspondent bien à celles attendues pour la fracture d'un film de matériau élastique.

3.2.2.6. Bilan sur les mécanismes de rupture observés

Nous avons pu observer trois mécanismes de décollement différents en fonction des conditions expérimentales et du matériau utilisé :

- A faible temps de contact devant le temps de reptation, et pour des vitesses de décollement relativement élevées (correspondant à un comportement solide du matériau), nous avons observé un mécanisme de rupture interfaciale, piloté par la propagation de fractures à l'interface polymère/polymère

- A vitesse de décollement élevé, mais pour des temps de contact plus longs (de l'ordre de grandeur du temps de reptation), l'interface est cicatrisée et on observe une rupture en volume, par cavitation.

- Pour des vitesse de décollement très faibles, correspondant à un comportement de type visqueux pour le polymère, on observe un mécanisme de décollement liquide totalement analogue à celui des huiles silicones.

Nous allons à présent nous intéresser plus précisément aux variations d'énergie d'adhésion d'un mécanisme à un autre, ainsi qu'aux transitions entre ces différents mécanismes.

3.2.3.Transitions et carte des mécanismes de décollement

3.2.3.1. Evolution de l'énergie d'adhésion

Les Figure 3-35, Figure 3-36 et Figure 3-37 représentent les variations de l'énergie d'adhésion avec le temps de contact pour les trois SBR aux différentes vitesses de décollement. Ces courbes sont parfaitement corrélées avec les transitions entre les mécanismes de décollement précédemment décrits.

En effet, les variations d'énergie d'adhésion en fonction du temps de contact sont très différentes dans le régime grande vitesse et dans le régime faible vitesse de décollement. Dans le régime de faible vitesse, correspondant à un mécanisme de type liquide, l'énergie d'adhésion est constante avec le temps de contact, la sollicitation étant faite à une fréquence telle que l'interface a toujours le temps de cicatriser. C'est le cas pour le SBR20%160K à 1µm/s et pour le SBR20%80K à 1 et à 10 µm/s.

En revanche, dans le régime grande vitesse les variations d'énergie d'adhésion sont très importantes. En effet, pour le SBR20%80K et le SBR20%160K à 100 µm/s ainsi que pour le SBR20%240K quelque soit la vitesse, on observe une croissance importante de

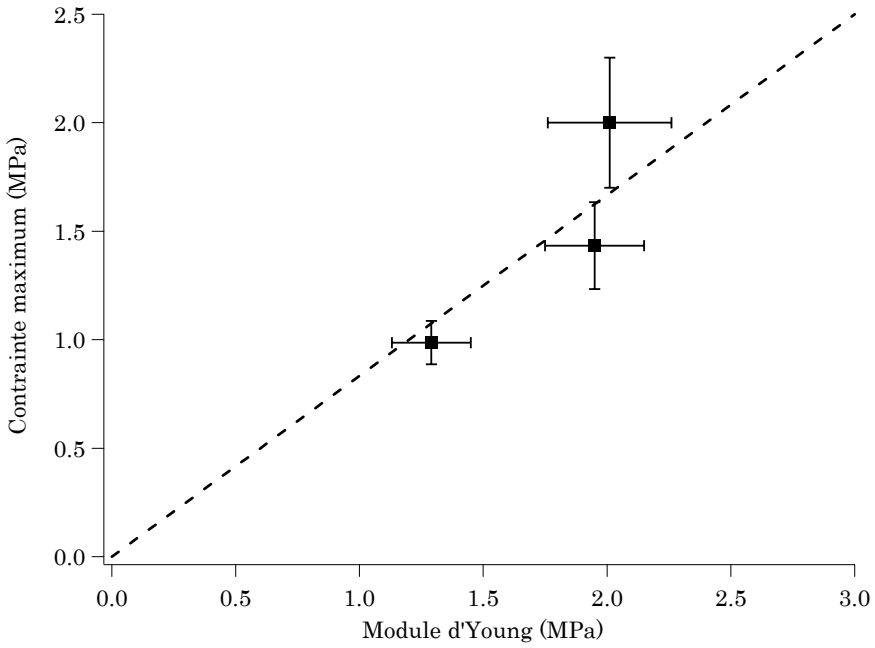


Figure 3-34 : contrainte seuil de cavitation mesurée lors d'une rupture volumique en fonction du module du matériau pour les 3 SBR20%.

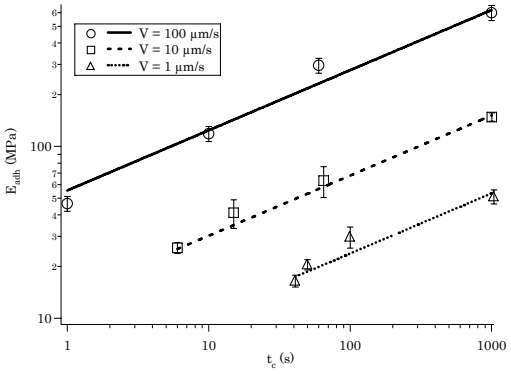


Figure 3-35 : E_{adh} fonction de t_c pour le SBR20%240K à différentes vitesses.

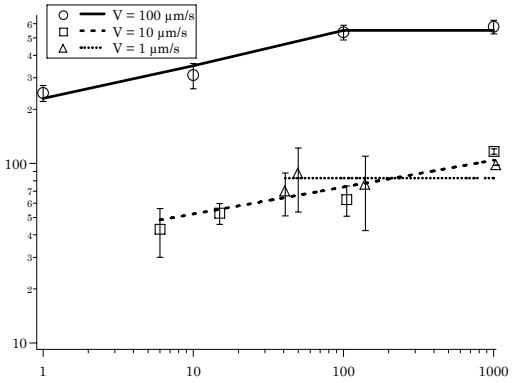


Figure 3-36 : E_{adh} fonction de t_c pour le SBR20%160K à différentes vitesses.

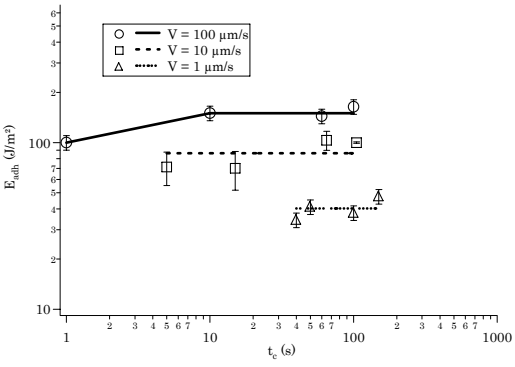


Figure 3-37 : E_{adh} fonction de t_c pour le SBR20%80K à différentes vitesses.

l'énergie d'adhésion jusqu'à un temps de contact de l'ordre de grandeur du temps de reptation pour lequel l'énergie d'adhésion sature. On observe la saturation à 10 secondes pour le 80K (temps de reptation de 13 secondes), à 100 secondes pour le 160K (temps de reptation de 140 secondes) et elle n'est pas observé pour le 240K (temps de contact le plus long de 1000 secondes, pour un temps de reptation de 1170 secondes). L'énergie d'adhésion semble donc directement reliée au degré d'interdiffusion à l'interface, et présente une saturation lorsque l'interface est complètement cicatrisée, c'est à dire lorsque les chaînes polymères ont eu le temps de renouveler complètement leur conformation.

La Figure 3-38 compare les évolutions des énergies d'adhésion des trois SBR à 100 µm/s en fonction du temps de contact. Ce graphe illustre bien le fait qu'une bonne adhérence est un compromis entre les propriétés volumiques et interfaciales du matériau. En effet, à long temps de contact, l'adhérence est pilotée par la résistance mécanique du matériau, qui est d'autant meilleure que la masse du polymère est élevée. La courbe en encart représente des expériences de traction uniaxiale sur les trois polymères qui montrent bien la plus grande résistance à la rupture des grandes masses. Ainsi à grand temps de contact, le SBR20%240K présente la meilleure adhérence et le 80K la moins bonne. En revanche, l'adhérence à très faible temps de contact va être pilotée par l'interface, avec très peu de déformation volumique. Dans ce cas, pour développer une bonne adhérence, il est nécessaire d'avoir une cinétique de diffusion relativement rapide. Ainsi, le SBR20%240K présente la moins bonne adhérence pour un temps de contact de 1 seconde, le 160K ayant la plus grande valeur d'énergie d'adhésion (meilleur compromis vitesse de diffusion – propriétés mécaniques à ce temps de contact).

A grande vitesse de déformation, on évolue donc avec le temps de contact d'un mécanisme de rupture piloté par les propriétés de l'interface, à un mécanisme de rupture volumique piloté par les propriétés volumiques de résistance à la rupture du matériau. Ainsi, l'adhérence instantanée du SBR20%240K est faible, contrairement aux deux autres SBR, alors qu'à long temps de contact, ses bonnes propriétés mécaniques lui confèrent une bien meilleure adhérence (en fait, il ne s'agit plus d'adhérence, mais de résistance à la rupture).

A basse fréquence de sollicitation, l'énergie d'adhérence est indépendante du temps de contact, comme le montre la Figure 3-39 qui regroupe les variations de l'énergie d'adhésion pour les paramètres expérimentaux donnant lieu à une rupture de type liquide. Il est délicat de comparer quantitativement ces valeurs d'énergies, les mécanismes mis en jeu lors du décollement étant relativement complexes. On peut cependant observer la cohérence des résultats d'un point de vue qualitatif.

Dans le modèle décrit plus haut (cf. 3.2.2.4), la contribution des bulles ne dépend pas de la vitesse. En revanche, la composante visqueuse est directement proportionnelle à la vitesse, et l'effet de la vitesse sur le pic de force et la cavitation (sur le champ de pression dans le film liquide) est également important. Lorsque l'on modifie la vitesse de sollicitation pour un même matériau, on observe une augmentation relativement importante de l'énergie d'adhésion (on a un facteur 2.5 lorsque la vitesse de sollicitation passe de 1 à 10 pour le SBR20%80K), on retrouve donc bien la tendance attendue.

En fait, le paramètre pertinent n'est pas la vitesse, mais le produit de la vitesse et de la viscosité. Ainsi, le SBR20%160K a une viscosité 10 fois supérieure au SBR20%80K, et on retrouve la même valeur d'énergie d'adhésion pour le 80K à 10 µm/s et le 160K à 1µm/s. Les deux courbes de tack correspondantes sont tracées en encart sur la Figure 3-39 et sont très similaires. Ce résultat avait déjà été retrouvé en pelage sur du polybutadiène par Derail et al[36].

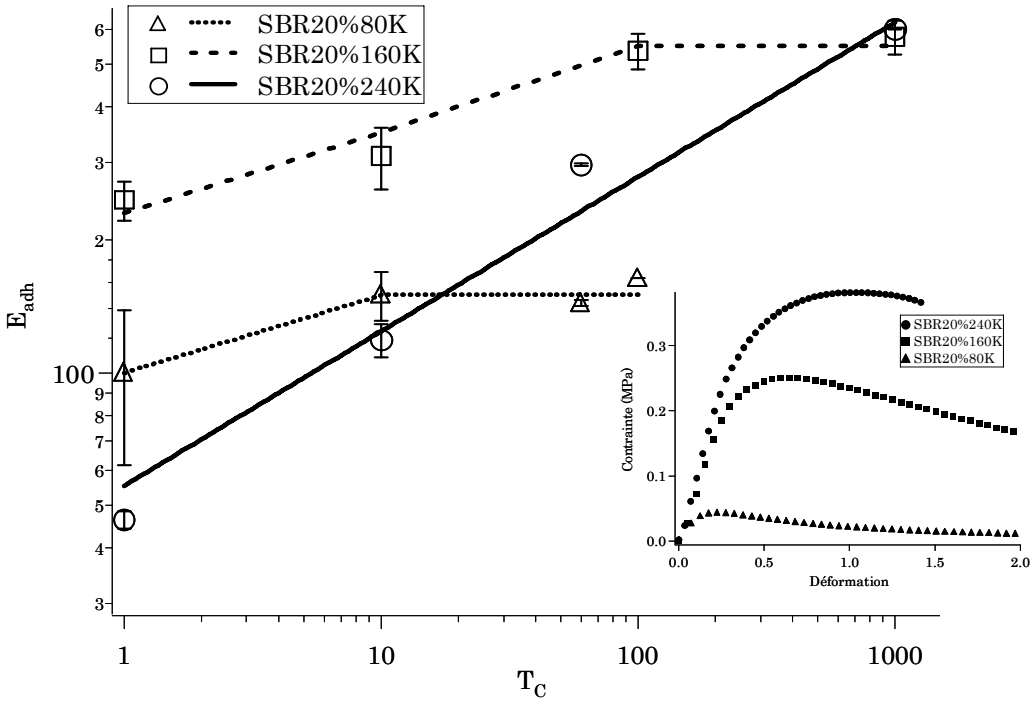


Figure 3-38 : E_{adh} fonction de t_c à 100 µm/s pour les 3 SBR20%. En encart, les courbes de traction de ces trois SBR à des vitesses de déformation équivalentes.

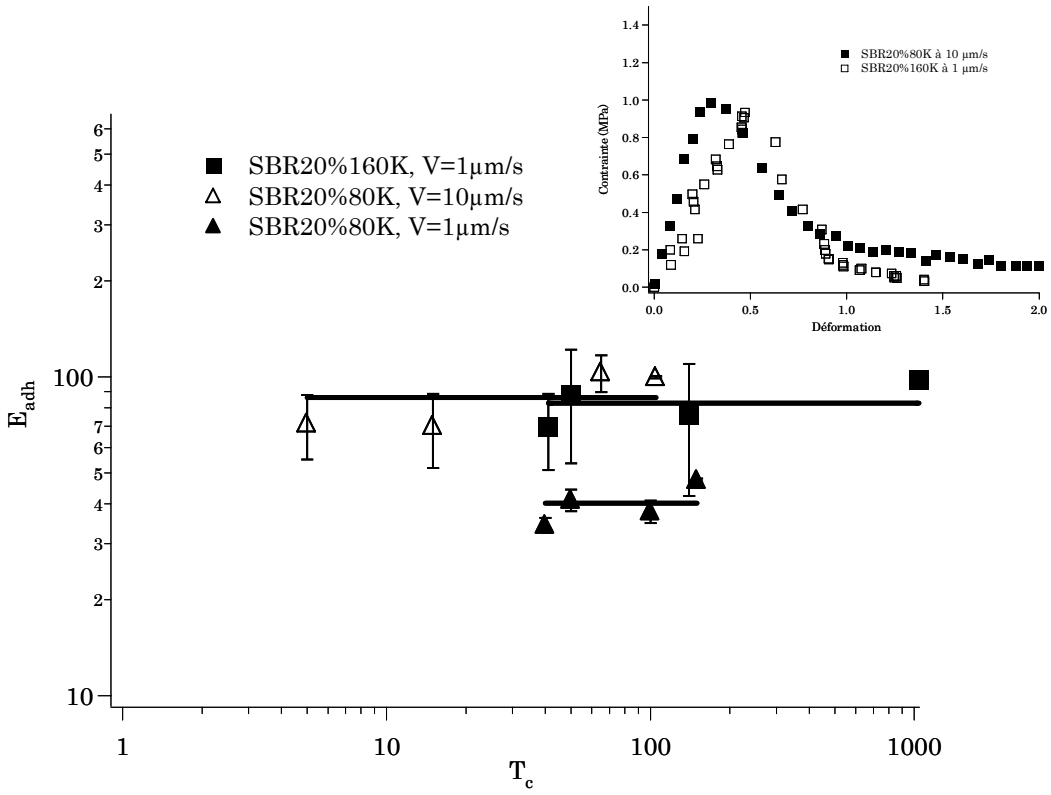


Figure 3-39 : Eadh fonction de tc pour les ruptures de type liquide. En encart les courbes de tack du SBR20%80K à 10 µm/s et du SBR20%160K à 1 µm/s.

La comparaison des résultats obtenus pour les différentes expériences à faible vitesse de sollicitations renforce encore la pertinence du modèle utilisé pour décrire ce phénomène.

Nous allons à présent étudier plus précisément les transitions entre les régimes haute et basse vitesse et les paramètres qui pilotent ces transitions.

3.2.3.2. Transition de mécanismes et changement de régime de vitesse

La Figure 3-40 met en parallèle les variations de l'énergie d'adhésion avec le temps de contact aux différentes vitesses de décollement, et le comportement rhéologique des polymères dans cette gamme de fréquence.

Dans le cas du régime grande vitesse, nous avons vu que le temps de reptation marque la transition du mécanisme de rupture interfaciale au mécanisme de rupture volumique. De même, la transition du régime basse vitesse vers le régime haute vitesse est visiblement directement liée à la fréquence caractéristique qui marque la transition du comportement élastique, vers le comportement visqueux, c'est à dire le croisement des courbes de module élastique et de module de perte, qui correspond également au temps de reptation.

Nous avons pu montrer que le temps de contact et la vitesse de décollement ont un rôle extrêmement important sur les mécanismes de décollement mis en jeu. Néanmoins, ce ne sont pas les valeurs absolues de ces paramètres qui sont réellement pertinentes, mais plutôt leurs valeurs comparées aux temps de relaxation caractéristiques des matériaux testés, et en particulier à leur temps de reptation.

Nous avons ainsi défini deux paramètres réduits. Le premier, caractéristique de la transition rupture interfaciale / rupture volumique solide, est le rapport du temps de contact et du temps de reptation (noté t_c/τ_d). Le second, caractéristique de la transition entre les deux régimes de vitesse est le nombre de Deborah (noté De), c'est à dire le produit de la fréquence caractéristique de la sollicitation ν et du temps de reptation. :

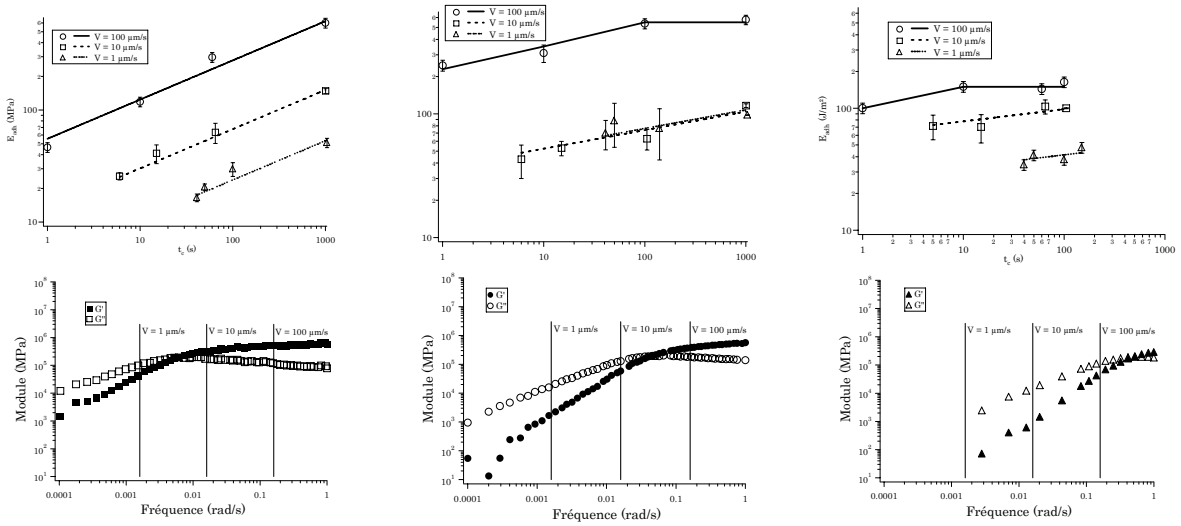
$De = \upsilon\tau_d = \frac{V_d}{h}\tau_d$ avec V_d la vitesse de décollement et h l'épaisseur de la couche.

En visualisant les films des différentes expériences menées, nous avons pu déterminer à quel type de mécanisme de décollement chaque expérience correspondait. Les transitions de mécanisme ne sont pas toujours nettes et il existe des mécanismes intermédiaires. Par exemple, à grande vitesse, on peut observer un début de déformation volumique importante du matériau, mais une rupture finale adhésive du joint polymère - polymère.

Chaque expérience correspond à un couple De / t_c/τ_d, nous avons ainsi pu construire une carte des mécanismes indépendante du matériau utilisé (*Figure 3-41*). L'ensemble des données que nous avons obtenues sur cette série de polymères de masse différente se sépare en trois zones distinctes sur la carte des mécanismes.

Tout d'abord, pour des nombres de Deborah supérieurs à 3, se trouve la zone correspondant au régime grande vitesse de décollement. La carte des mécanismes nous permet de voir que la transition entre le mécanisme de rupture interfaciale et le mécanisme de rupture volumique dépend également de la vitesse de décollement. Plus la vitesse de décollement est élevée, et plus cette transition a lieu pour des rapports temps de contact / temps de reptation faibles, donc pour des interfaces moins résistantes.

Ceci peut s'expliquer en comparant la dépendance en vitesse du coût énergétique de la propagation d'une rupture à l'interface et de celui d'une rupture volumique. En effet, nous avons vu que l'énergie nécessaire à propager une fracture dans un milieu viscoélastique est dépendante de la vitesse de sollicitation, le taux de restitution



SBR20%240K SBR20%160K SBR20%80K

Figure 3-40 : E_{adh} fonction de t_c et propriétés rhéologiques aux différentes vitesses de déformation pour les trois SBR.

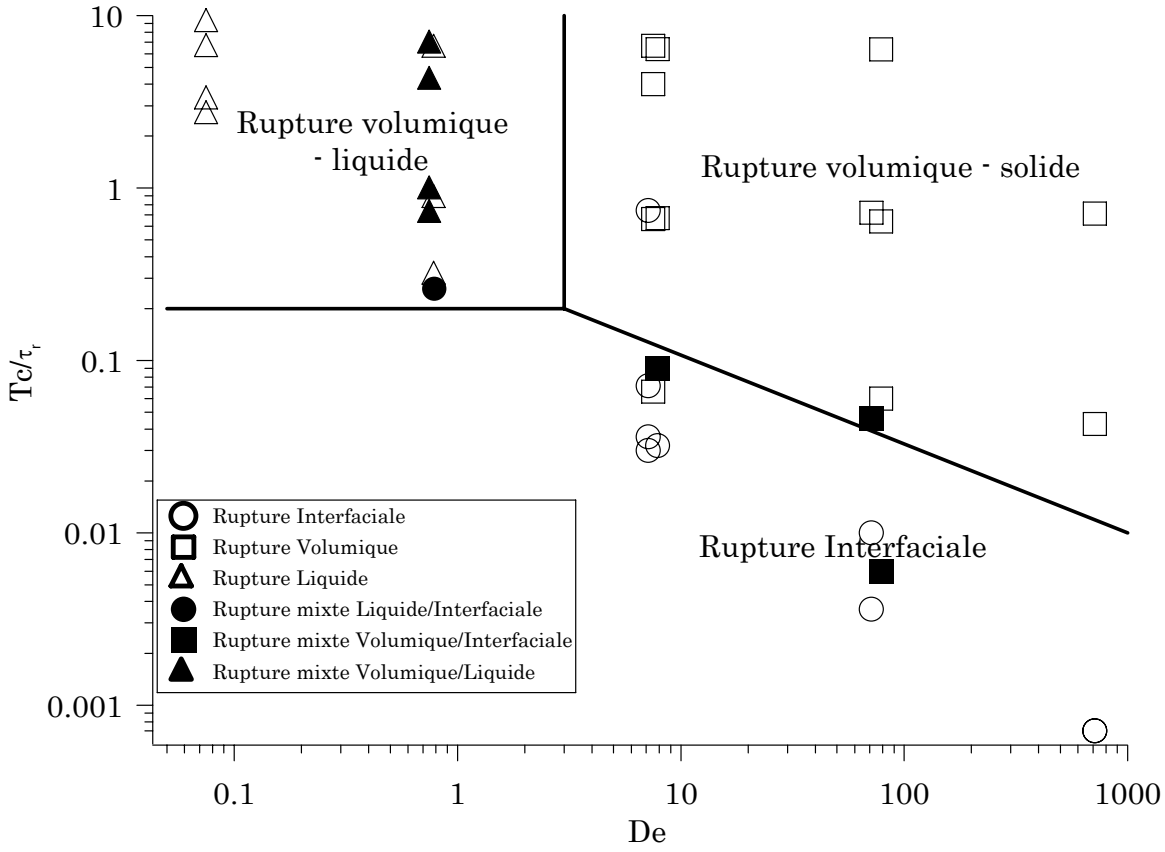


Figure 3-41 : Carte des mécanisme obtenue pour les SBR20%.

d'énergie étant donné par l'Eq. 3-6. Ainsi, plus la vitesse de sollicitation est élevée, et plus la contrainte nécessaire à la propagation de la fracture est élevée. Ceci signifie que la contrainte seuil de cavitation sera atteinte pour des interfaces moins cohésives (c'est à dire pour de plus faibles degrés d'interdiffusion) à grande vitesse qu'à vitesse plus réduite.

En dessous d'un nombre de Deborah égal à trois, on observe des mécanismes de type liquide. Dans cette zone, le paramètre t_e/τ_d n'est plus pertinent pour décrire l'interface, puisque celle ci a le temps de cicatriser durant la phase de traction.

3.2.4. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence trois mécanismes de rupture différents, qui dépendent d'une part des paramètres expérimentaux et d'autre part des paramètres mécaniques du matériau. Nous avons également pu construire, en fonction de deux paramètres réduits, une carte des mécanismes permettant de mieux comprendre les phénomènes qui pilotent les transitions entre ces mécanismes.

Le mécanisme de type liquide ne se retrouve pas dans les matériaux habituellement utilisés dans les pneumatiques : en effet, la présence de charges renforçantes assure une réticulation physique entre les chaînes polymères et empêche l'écoulement d'avoir lieu. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes donc systématiquement placés dans des gammes de vitesse correspondant aux grands nombres de Deborah, pour lesquels on observe deux mécanismes de décollement différents, en fonction de la résistance mécanique de l'interface.

Nous avons pu mettre en évidence qu'à faible temps de contact, l'autohésion était pilotée essentiellement par les propriétés de l'interface, alors qu'à long temps de contact devant le temps de reptation, lorsque l'interface est cicatrisée, ce sont les propriétés volumiques du matériau qui prédominent.

Cette description des mécanismes en fonction de ces deux paramètres réduits devrait a priori être universelle mais la position des transitions pourrait dépendre, en particulier, de l'architecture des polymères utilisés. En effet le nombre de Deborah tel que nous l'avons défini ne dépend que du temps de reptation alors que les détails du mécanisme de rupture dépendent probablement aussi du reste du spectre de relaxations.

3.3. Autohésion du polymère étoilé et effet de T_g.

La carte des mécanismes obtenue pour les SBR20% de masse variable est vraisemblablement assez générale, sur le plan qualitatif. En revanche, la position précise des transitions de mécanisme dépend de la micro- et de la macro – structure des polymères testés.

Par exemple, la transition à grande vitesse d'un mécanisme interfacial vers un mécanisme volumique est directement reliée à la cinétique de diffusion, qui va beaucoup dépendre de l'architecture, comme pour le polymère étoilé (cf. § 2.2.3.4). Des retards dans les temps de saturation de l'énergie d'autohésion de polymères par rapport aux coefficients de diffusion calculés à partir de la masse ont d'ailleurs été attribués par certains auteurs à la présence de branchements[37]. De même, les propriétés de résistance à la rupture vont dépendre de paramètres comme le coefficient de frottement monomère, qui est lié à la Tg (cf. § 2.2.3.3).

Dans cette optique, nous avons étudié l'autohésion à grande vitesse de décollement de deux autres polymères : le SBR20%Tg-50 et le SBR20%-étoilé, et nous comparerons les résultats obtenus à la carte des mécanismes de la série de SBR linéaires à masse variable mais à T_g fixée à -35°C.

3.3.1. Propriétés spécifiques des matériaux

Les deux polymères que nous allons étudier dans cette partie sont très semblables aux SBR de la partie précédente. Ils présentent cependant des différences plus ou moins importantes dans leur comportement mécanique ou dans leurs mécanismes de diffusion.

Le décalage de température de transition vitreuse du SBR20%Tg-50 par rapport aux trois SBR de la partie précédente (qui ont une Tg de -35°C) a pour conséquence principale une diminution du coefficient de frottement monomère. Les effets de cette diminution sur les propriétés mécaniques de ce polymère sont importantes : il devient plus aisé de désenchevêtrer les chaînes du polymère et sa résistance à la rupture en est plus faible. La Figure 3-42 compare les courbes de traction uniaxiale du SBR20%160K avec le SBR20%Tg-50 à une fréquence de sollicitation de l'ordre de 0,1 rad/s. La plus faible résistance à la rupture du polymère à faible Tg est bien mise en évidence par ces données. Une autre conséquence de cette diminution du coefficient de frottement monomère est une diminution du temps de reptation : les frottements étant plus faibles, le polymère renouvelle plus rapidement sa conformation.

La Figure 3-43 compare les propriétés rhéologiques du SBR20%160K et du SBR20%Tg-50. Ces deux polymères ont la même masse molaire de l'ordre de 160 000 g/mol, et ne sont différenciés que par leur microstructure qui fixe leur température de transition vitreuse. Ce décalage de Tg se traduit par une translation des courbes G' et $tan\delta$ vers les hautes fréquences pour le polymère de Tg la plus basse. La longueur du plateau caoutchoutique étant fixée par la masse moyenne entre enchevêtrements et par le degré de polymérisation, qui sont à peu près les mêmes, on observe un décalage identique dans les propriétés mécaniques de ces deux polymères dans la région de la transition du régime élastique vers le régime visqueux.

L'effet de cette diminution de la Tg sur les propriétés mécaniques en petite déformations dans la zone de fréquence concernée par nos expérience est donc analogue à une diminution de la masse, qui raccourcit le plateau et décale la transition liquide – solide vers les hautes fréquences, avec notamment une diminution du temps de reptation qui est de 50 secondes pour le Tg-50 contre 140 secondes pour le 160K.

Le SBR20%-étoilé a exactement la même microstructure que les 3 SBR de la partie précédente, seule son architecture (étoile à 3 branches) est différente. La Figure 3-44 représente les variations du module élastique et du tan δ pour les SBR de masse 80000 et 240000, ainsi que pour le SBR étoilé. Ces variations sont les mêmes pour des fréquences supérieures aux fréquences caractéristiques de transition du régime élastique vers l'écoulement (les propriétés mécaniques du matériau dans ces fréquences ne dépendent que de la microstructure).

En revanche, lorsqu'on approche de la zone d'écoulement, le SBR20%-étoilé a un comportement différent des SBR linéaires. Au début de la zone d'écoulement, il semble suivre un comportement proche des linéaires. Au fur et à mesure que des mouvements moléculaires de grande amplitude sont impliqués, le rôle de la structure en étoile devient de plus en plus important, et la rhéologie de l'étoilé s'écarte des comportements observés pour les linéaire, avec une diminution plus lente du module avec la fréquence (pour les SBR linéaires, on observe systématiquement la même pente). Lorsque les temps caractéristiques de sollicitation dépassent le temps de désenchevêtrement, la structure étoilée n'a plus d'influence sur la relaxation, et on retrouve la même pente qui correspond à un régime d'écoulement visqueux.

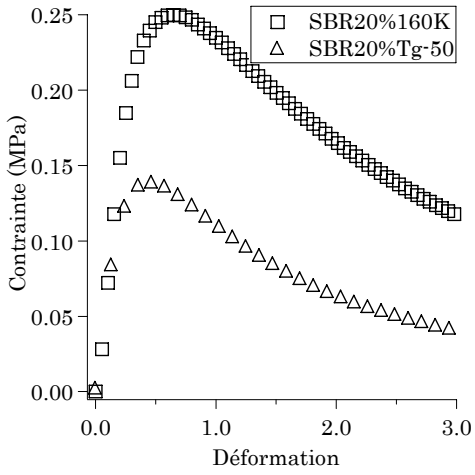


Figure 3-42 : courbes de traction du SBR20%160K et du Tg-50

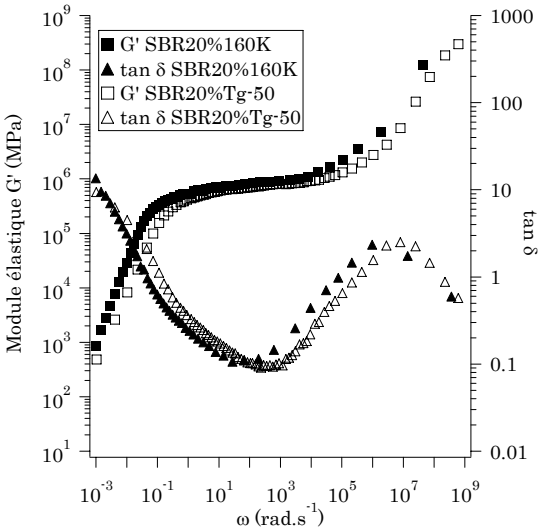


Figure 3-43 : Propriétés rhéologiques du SBR20%160K et Tg-50 à 20°C.

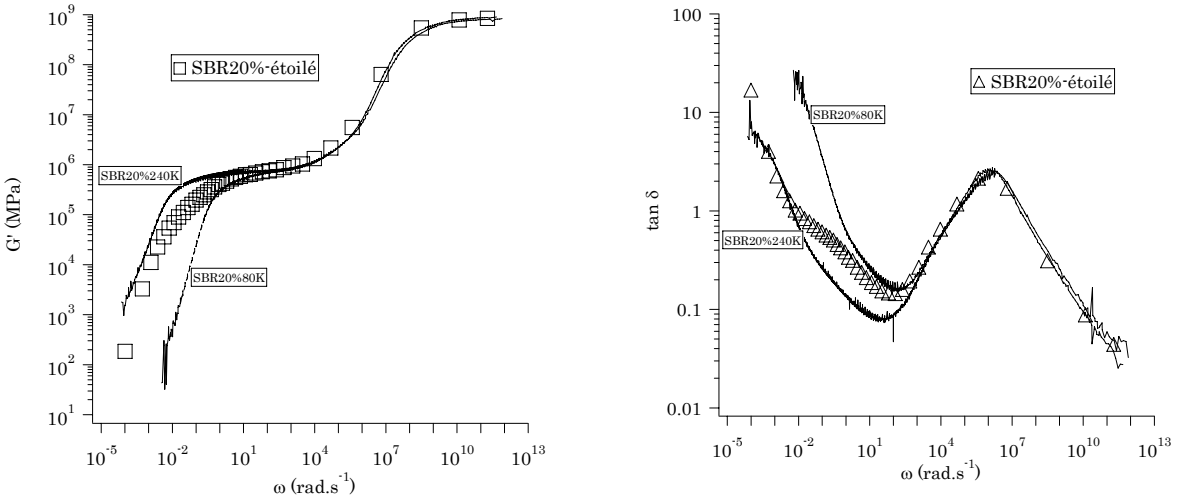


Figure 3-44 : Comparaison des propriétés rhéologiques du polymère étoilé et des polymères linéaires de même microstructure.

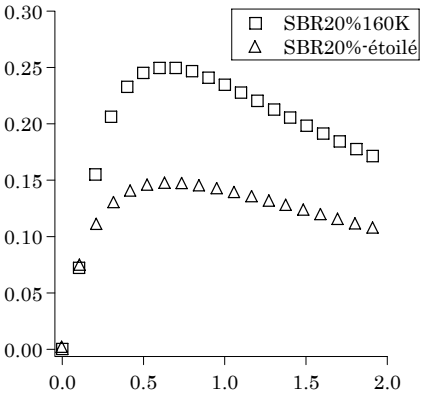


Figure 3-45 : courbes de traction du SBR20%160K et de l'étoilé.

	Temps de reptation (s)	*Module au plateau (MPa)*	*Viscosité (Pa.s)*
SBR20% Tg-50	48 ± 4	0.72 ±0.04	*4.2 ± 0.4*
SBR20%-étoilé	750 ± 150	0.72 ± 0.06	*28 ± 3*

Tableau 3-2 : caractéristiques rhéologiques des deux polymères

Les principales propriétés de ces deux polymères mesurées en petites déformations sont résumées dans le Tableau 3-2.

Les propriétés de résistance à la rupture du SBR20%-étoilé sont plus difficiles à prévoir, cependant, une fois de plus, une simple expérience de traction uniaxiale permet d'avoir une idée qualitative de cette propriété. La Figure 3-45 permet de comparer les courbes de traction de ces deux polymères à une fréquence de sollicitation de l'ordre de 0,1 rad/s pour le SBR20%160K et le SBR20%-étoilé. Ces résultats expérimentaux nous montrent que la résistance à la rupture du SBR étoilé est plus faible que pour le linéaire de même masse. Les propriétés aux grandes déformations de ces polymères étoilés n'ont pas encore été étudiées très précisément, et nous n'avons pas pu trouver dans la littérature de résultat confirmant ou infirmant ces données. Cependant, ce simple classement qualitatif des résistances à la rupture des différents matériaux est suffisant pour interpréter les résultats de nos expériences d'adhésion.

3.3.2.Autohésion du SBR20%Tg-50

Nous avons utilisé le protocole expérimental décrit au début de ce chapitre pour étudier les propriétés d'autohésion du SBR20%Tg-50, à une vitesse suffisamment élevée pour être dans le domaine de comportement élastique du matériau.

La Figure 3-46 montre les courbes de tack obtenues pour l'autohésion du SBR20%Tg-50 à une vitesse de décollement de 100µm/s. On a très rapidement un mécanisme de type volumique, avec l'apparition d'un point d'inflexion lors de la chute de force dès 10 secondes de temps de contact. A 100 secondes on observe la saturation de la montée en adhérence. La contrainte maximum est du même ordre de grandeur que pour les polymères du chapitre précédent (elle est reliée au module au plateau, qui est à peu près le même), en revanche, la déformation à la rupture est beaucoup plus faible, signe d'une résistance à la fracture moins bonne pour ce polymère.

En encart sur la Figure 3-46 sont représentées les variations de l'énergie d'autohésion avec le temps de contact. L'adhérence instantanée est relativement importante, du même ordre que pour le SBR20%80K (environ 90J/m²). Cette énergie croît ensuite jusqu'à une valeur de saturation d'environ 160 J/m², légèrement supérieure à la valeur obtenue pour le SBR20%80K, mais très inférieure aux énergies de rupture mesurées pour les polymères de grande masse.

La transition du mécanisme de rupture interfaciale vers le mécanisme de rupture volumique est observée pour un temps de contact de l'ordre de 10 secondes. A 10 secondes, on observe un début de déformation volumique, avec une rupture finale interfaciale, et à 100 secondes, la rupture est entièrement volumique. La Figure 3-47 représente les différents domaines de la carte des mécanismes obtenue dans le chapitre précédent et les points correspondant aux expériences d'autohésion du SBR20%Tg-50. La transition interfaciale/volumique semble légèrement décalée vers les grands temps de contact, ce qui pourrait refléter la plus grande facilité à extraire les chaînes à l'interface, du fait du coefficient de frottement monomère plus faible. Les résultats ne s'écartent cependant que très peu de la carte précédemment établie et l'autohésion du polymère de basse Tg reste pilotée par les mêmes mécanismes que les autres polymères linéaires.

On peut donc a priori compenser les modifications du comportement en autohésion d'un polymère du à la modification de sa température de transition vitreuse en modifiant sa masse. En effet, une augmentation de la masse permettra de compenser les variations du temps de reptation et du seuil d'écoulement (les paramètres clefs de ces phénomènes d'autohésion) du à une diminution de la Tg. Les propriétés spécifiques attendues pour le

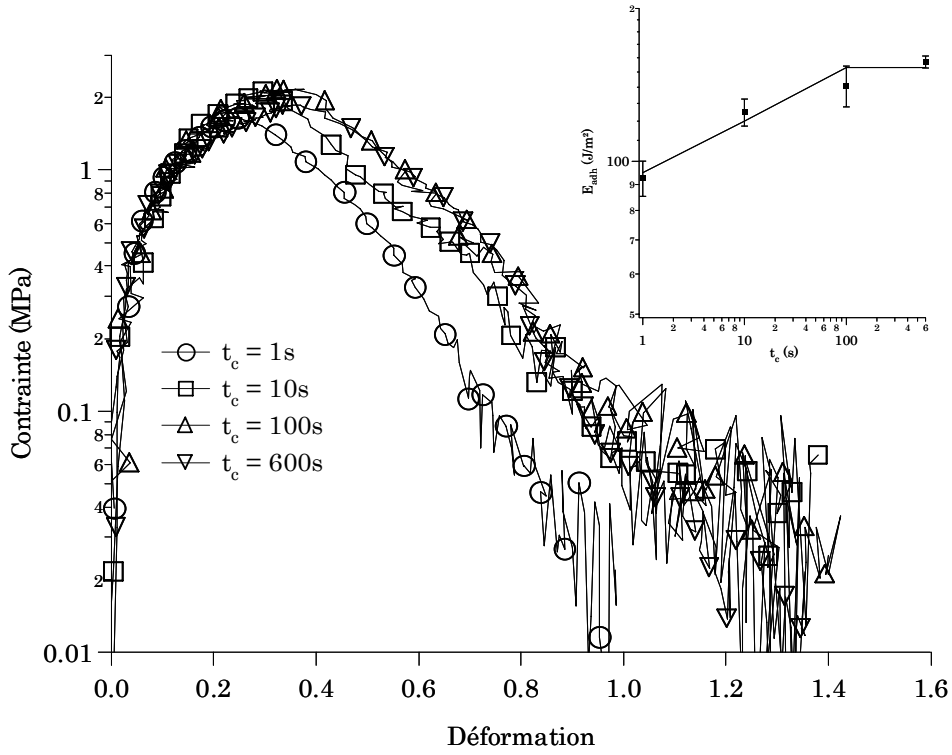


Figure 3-46 : courbes de tack à 100 µm/s pour le SBR20%Tg-50 en fonction du temps de contact. En encart, variation de l'énergie d'adhésion.

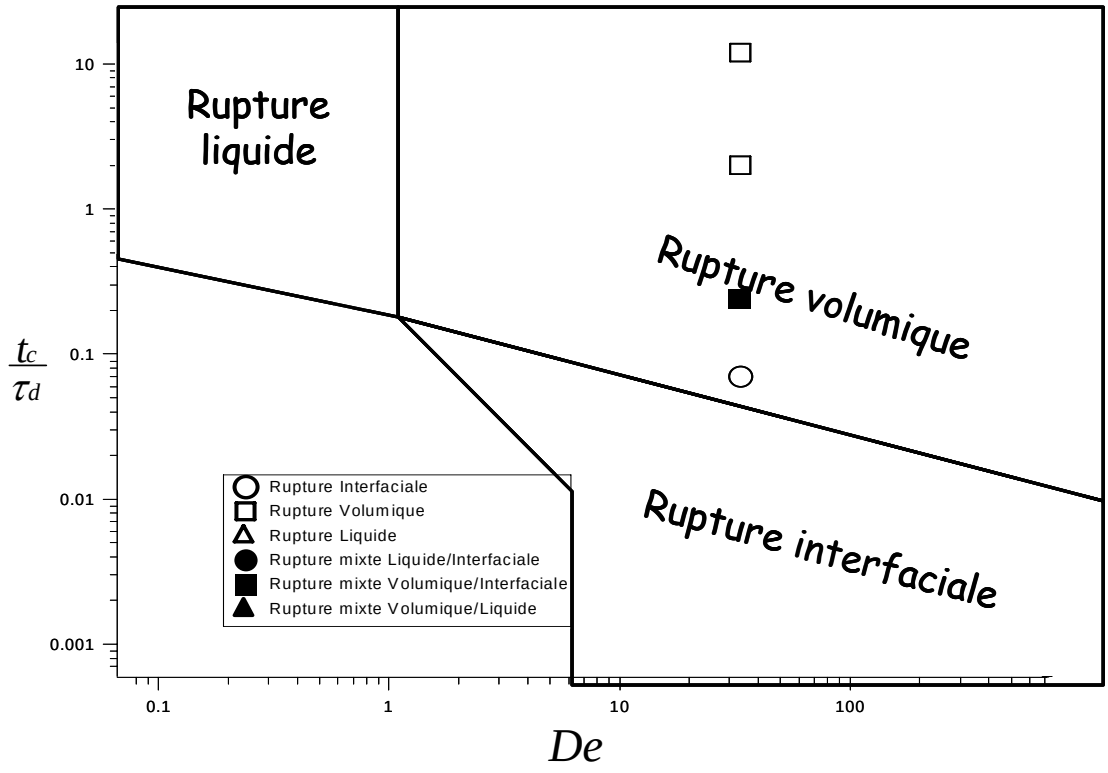


Figure 3-47 : Positionnement du SBR20%Tg-50 dans la carte de mécanisme des SBR20% de masse variable.

matériau après réticulation étant indépendantes de la masse de l'élastomère cru, il est à priori possible de modifier la Tg indépendamment des propriétés d'adhérence du matériau. Ce premier résultat est une information particulièrement intéressante dans le domaine de la formulation des pneumatiques.

3.3.3. Autohésion du polymère étoilé

La Figure 3-48 représente les courbes de tack du SBR20%-étoilé en fonction du temps de contact à une vitesse de décollement de 100 µm/s. Malgré le temps de relaxation terminal très long de ce polymère, du fait de la macrostructure en étoile à trois branches, on observe des mécanismes de décollement volumique pour des temps de contact très courts, dès la dizaine de secondes. Les courbes de tack pour des temps de contact compris entre 10 et 1000 secondes sont en fait totalement similaires, et on observe une seconde montée en adhérence pour un temps de contact de 2000 secondes.

On retrouve le même mécanisme de montée en adhérence en deux étapes dans les variations de l'énergie d'adhésion, représentée en encart sur la Figure 3-48. L'énergie d'adhésion croit rapidement dans un premier temps, atteint un plateau puis augmente à nouveau lorsque le temps de contact devient de l'ordre de grandeur du temps terminal de relaxation.

Cette augmentation de l'adhérence en deux temps est directement corrélée au mécanisme de diffusion du polymère étoilé. Dans un premier temps, les bouts de chaînes diffusent à l'interface. Cette première phase est relativement rapide et confère une bonne résistance mécanique à l'interface, du fait du plus grand nombre de bouts de chaîne dans un polymère étoilé par rapport à un polymère linéaire. On atteint alors un état stationnaire correspondant à une seconde phase de diffusion du centre de masse. Cette seconde phase est beaucoup plus lente et il faut attendre des temps de contact importants pour qu'elle participe au renforcement mécanique de l'interface.

La première phase du renforcement de l'interface est relativement efficace et permet d'observer très rapidement un mécanisme de décollement volumique. La transition d'un mécanisme interfacial vers un mécanisme volumique se fait donc pour des rapports t_c/τ_d très faibles comparativement aux polymères linéaires. La Figure 3-49 représente la carte des mécanismes des SBR linéaires et les résultats obtenus pour le SBR20%-étoilé à 100 µm/s.

Le mécanisme volumique est généralement caractérisé par une bonne énergie d'adhésion, la structure en étoile semble donc favoriser l'adhérence aux temps courts. Cependant, la diminution des propriétés mécaniques aux grandes déformations qui est liée à cette structure modère cet effet. En effet, à 2000 s, l'énergie d'adhésion pour le SBR étoilé est de 250 J/m² environ, alors que pour le SBR linéaire de même masse on a une énergie d'adhésion comparable dès les premiers instants du contact et une saturation à environ 600 J/m².

L'allure de la montée en adhérence nous confirme cependant que ce processus de renforcement de l'interface est bien relié à l'interdiffusion et au degré d'interpénétration des deux couches de polymère.

3.3.4. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence le rôle des modifications de micro ou de macrostructures sur les propriétés d'autohésion des élastomères. Une modification de la

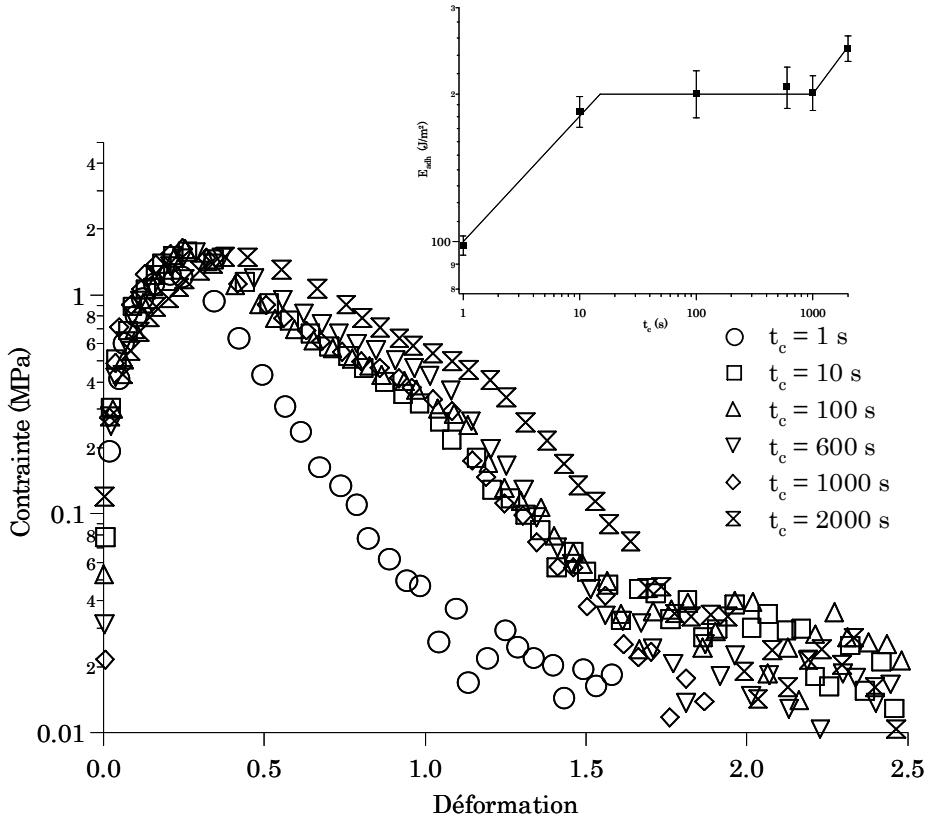


Figure 3-48 : Courbes de tack du SBR20%-étoilé à 100 µm/s en fonction du temps de contact. En encart, évolution de l'énergie d'adhésion.

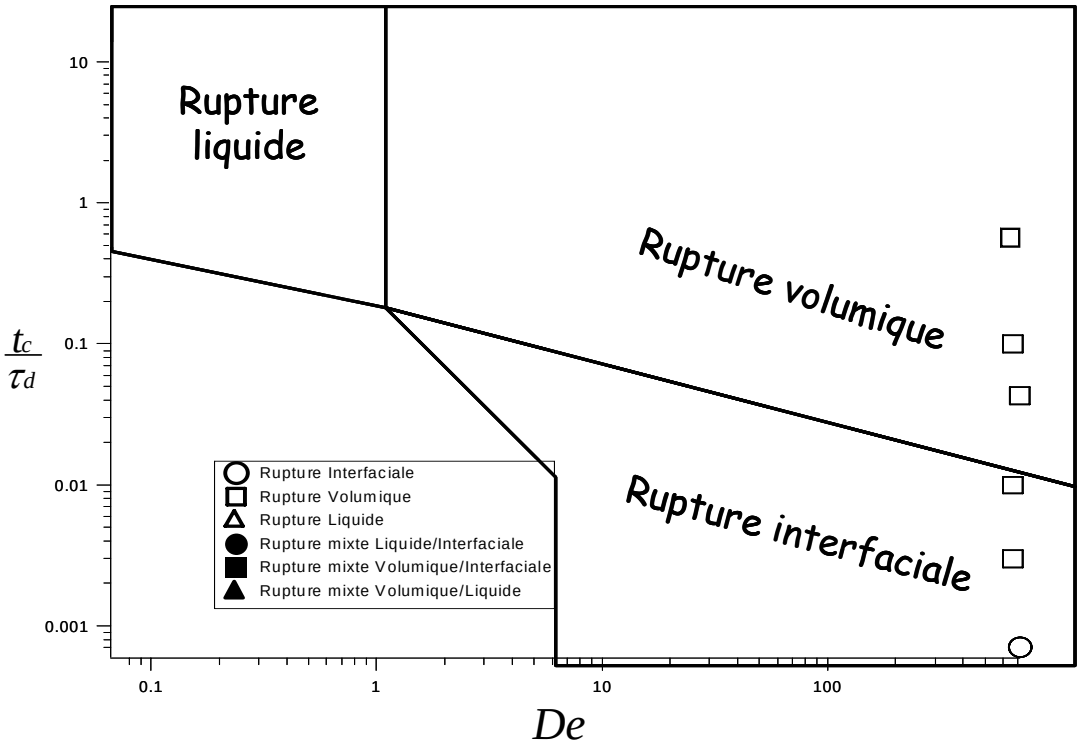


Figure 3-49 : Position du SBR20%-étoilé dans la carte des mécanismes des SBR20% de masse variable.

température de transition vitreuse va ainsi modifier d'une part la cinétique de montée en adhérence, et d'autre part le coefficient de frottement monomère qui a une influence cruciale sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations du matériau. A masse égale, un polymère de Tg plus basse adhérera plus rapidement, mais son adhérence à saturation sera plus faible. La masse permet d'ailleurs d'ajuster ces propriétés d'adhérence indépendamment de la Tg, qui fixera les propriétés mécaniques du matériau après réticulation.

L'étude de l'autohésion du polymère étoilé nous a permis de vérifier la corrélation entre diffusion et montée en adhérence. On observe effectivement deux phases de croissance de l'adhérence, une relative à la diffusion rapide des bouts de chaînes, et une seconde caractéristique du centre de masse. Si l'adhérence instantanée de ce polymère est relativement élevée, la saturation n'est atteinte qu'à de très longs temps de contact et la structure en étoile diminue les propriétés de résistance à la rupture, diminuant cette valeur de saturation par rapport au polymère linéaire de même masse.

Optimiser l'adhérence entre élastomères reste donc une affaire de compromis, une bonne adhérence à long temps de contact étant synonyme de faible adhérence instantanée.

3.4. Conclusion

Nous avons pu étudier le comportement en autohésion d'une série de SBR de micro- et macrostructure très bien contrôlée. Pour cela, nous avons adapté la technique du probe tack à ce système expérimental bien spécifique.

Une première étude d'une série de SBR linéaires de même microstructure mais de masses différentes nous a permis de mettre en évidence trois mécanismes de rupture différents qui dépendent des conditions expérimentales (temps de contact, vitesse de décollement) et des propriétés mécaniques des matériaux (seuil d'écoulement, temps terminal de relaxation).

Le premier mécanisme, caractéristique des faibles vitesses de décollement correspondant à des fréquences de sollicitation plus faibles que le seuil d'écoulement du polymère, est complètement analogue à la rupture d'un film liquide confiné. Ce mécanisme entièrement volumique n'est absolument pas sensible à l'interface, le polymère étant sollicité suffisamment lentement pour pouvoir renouveler sa configuration durant la traction. Les modèles développés par C. Gay décrivent aussi bien qualitativement que quantitativement les phénomènes observés dans ce régime.

A plus grande fréquence de sollicitation, on observe un régime dépendant grandement du temps de contact, et plus précisément du degré d'interdiffusion à l'interface. Pour de faibles temps de contact devant le temps de reptation, on observe des ruptures à l'interface, caractérisées par un taux de restitution de l'énergie à l'interface qui suit les dépendances en vitesse prédites par les modèles de fracture dans les milieux viscoélastiques. Pour des temps de contact plus importants, on observe des mécanismes de rupture par cavitation interne, avec une contrainte au seuil de cavitation directement corrélée aux propriétés mécaniques du matériau. On observe ainsi une croissance de l'énergie d'adhésion jusqu'à des temps de contact de l'ordre de grandeur du temps de reptation du polymère, temps pour lequel l'interface est parfaitement cicatrisée.

L'énergie d'adhésion à saturation est directement corrélée à la résistance à la rupture du polymère et est donc d'autant plus élevée que la masse du polymère est grande.

Nous avons ainsi pu établir une carte des mécanismes en fonction de deux paramètres réduits : le nombre de Deborah, caractéristique de la transition du régime basse vitesse vers le régime de grande vitesse de décollement, et le rapport temps de contact sur temps de reptation, permettant de décrire le degré d'interdiffusion à l'interface et caractéristique de la transition d'une rupture par propagation de fracture à l'interface vers une rupture par cavitation dans le volume de l'échantillon.

Dans un second temps, nous avons étudié, dans le régime de grande vitesse de déformation, l'autohésion d'un polymère de microstructure légèrement différente. La cinétique de montée en adhérence reste pilotée par le temps de reptation, et la transition d'un mécanisme interfacial vers un mécanisme volumique se fait pour le même ordre de grandeur du rapport temps de contact / temps de reptation. Ce polymère de Tg plus basse que les trois premiers a cependant des propriétés mécaniques aux grandes déformations moins bonnes que les précédents, du fait de son faible coefficient de frottement monomère, ce qui se traduit par une énergie d'adhésion à saturation, plus basse à masse égale. La température de transition vitreuse est un paramètre important de ces gommes, puisqu'elle va fixer en partie les propriétés mécaniques du pneumatique à la température d'utilisation. En revanche, il est possible de jouer sur la masse pour optimiser ces propriétés d'adhérence, sans changer la Tg.

Enfin, nous avons étudié l'autohésion d'un polymère dont la microstructure est la même que celle des trois premiers, mais dont la macrostructure n'est plus linéaire, mais étoilée (3 branches). La cinétique de montée en adhérence en deux temps que nous avons observé a confirmé la corrélation entre adhérence et degré d'interdiffusion à l'interface, la première phase de montée étant attribuée à la diffusion rapide des bouts de chaînes, et la seconde (observée pour des temps de contact de l'ordre du temps terminal de relaxation) à la diffusion du centre de masse.

Si nous avons établi une corrélation entre degré d'interdiffusion et adhérence, nous n'avons pas pu quantifier ce degré d'interdiffusion, et même si la saturation est visiblement observée pour une distance d'interpénétration de l'ordre de la taille des molécules (c'est à dire un temps de diffusion de l'ordre de grandeur du temps de reptation), nous ne pouvons pas conclure de ces premières expériences l'interpénétration minimum nécessaire à l'obtention d'une bonne adhérence,.

Nous allons à présent nous intéresser au cas plus complexe des interfaces entre deux polymères différents, et plus précisément entre deux polymères immiscibles. La caractérisation de ces interfaces à l'équilibre thermodynamique et de l'adhérence correspondante nous permettra d'approfondir notre étude et de comprendre de façon plus fine la relation entre interpénétration des chaînes et énergie d'adhérence.

Bibliographie

[1] *Test methods for pressure sensitive adhesive tapes*, 13th ed., Pressure Sensitive Tape Council, **2000**
[2] Gent, A.N. ; Kim, H.J. *Rubber Chem Tech*, **1990**, *63*, 613
[3] Zosel, A. *Coll. And Polym. Sci.*, **1985**, *263*, 541
[4] Kaelble, D.H., *Transactions of the Society of Rheology*, **1965,** *9(2)*, 135
[5] Lakrout, H., *Micromécanismes de la pégosité des polymères fondus* (Thèse de doctorat, Université Paris VII, **1998**)
[6] Lakrout, H. ; Sergot P. ; Creton, C. *J. Adh.* **1998**, *69*, 307
[7] Alcoutlabi, M. ; McKenna, G.B., *Journal of physics-Condensed Matter*, **2005**, *17 (15)*, R461
[8] Forrest, J.A. ; Dalnoki-Veress, K., *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, *94 (1-3)*, 167
[9] Poivet, S., *Adhésion instantannée de deux adhésifs modèles : liquides simples et copolymères à blocs*, (Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, **2003**)
[10] Poivet, S. ; Nallet, F. ; Gay, C. ; Teisseire J.; Fabre, P., *European Physical Journal E*, **2004**, *15*, 97
[11] Hamed, G.R.; Shieh, C.H. *Rubber Chem Tech*, **1982**, *55*, 1469
[12] Rhee, C.K.; Andries, J.C. *Rubber Chem Tech*, **1980**, *54*, 101
[13] Francis, B.A. ; Horn, R.G., *Journal of Applied Physics*, **2001**, *89(7)*, 4167
[14] Crosby, A. J. ; Shull, K. R. ; Lakrout, H. ; Creton, C., *J.Appl.Phys.* **2000,** *88*, 2956-2966
[15] Yamaguchi, T. T. ; Morita, H. ; Doi., M., *Eur. Phys. J. E* **2006**, online-first
[16] Urahama, Y., *Journal of Adhesion*, **1989**, *31(1)*, 47
[17] Chiche, A. ; Zhang, W.H. ; Stafford, C.M. ; Karim, A., *Measurement Science & Technology*, **2005**, *16(1)*, 183
[18] O'Connor, A.E. ; Willenbacher, N. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2004**, *24(4)*, 335
[19] Lakrout, H. ; Creton, C. ; Ahn, D. ; Shull, K.R., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7448
[20] Zosel, A., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **1998**, *18*, 265
[21] Gent, A.N. *Int. J. Non-Linear Mechanics*, **2005**, *40*, 165
[22] Poivet, S. ; Nallet, F. ; Gay, C. ; Fabre, P. *Europhys. Lett.*, **2003**, *62(2)*, 244
[23] Tirumkudulu, M. ; Russell, W. B. ; Huang, T. J., *Phys. Fluids* **2003,** *15*, 1588-1605
[24] Lakrout, H., Creton, C., Ahn, D. and Shull, K. R., *Macromolecules* **2001**, *34*, 7448-7458
[25] Shull, K.R. ; Creton, C., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2004**, *42*, 4023
[26] Crosby, A.J. ; Shull, K.R. ; Lakrout, H. ; Creton, C. , *Journal of Applied Physics*, **2000**, *88(5)*, 2956
[27] Creton, C. ; Lakrout, H., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, *38*, 965
[28] Webber, R.E. ; Shull, K.R. ; Roos, A. ; Creton, C. *Physical Review E* **2003**, *68*, 021805
[29] Mönch, W ; Herminghaus, S. *Europhys. Lett.* **2001**, *53*, 525
[30] Shull, K. R. ; Ahn, D. ; Chen, W.L. ; Mowery, C.L. ; Crosby, A.J. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *74*, 195
[31] Roos, A., *Sticky block copolymers :structure, rheological and adhesive properties* (Thèse de doctorat, Université Paris VI, **2004**), p. 350
[32] Roos, A. ; Creton, C., *Macromolecular Symposia*, **2004**, *214*, 147
[33] Creton, C. ; Roos, A. ; Chiche, A., *"Effect of the diblock content on the adhesive and deformation properties of PSAs based on styrenic block copolymers"*, in *Adhesion : Current Research and Applications*, W.G. Possart, Editor. **2005**, Wiley-VCH: Weinheim. p. 337-364
[34] Chiche, A., *Décollement d'adhésifs souples: cavitation et fracture* (Thèse de doctorat, Université Paris VII, **2003**)
[35] Chiche, A. ; Dollhofer, J. ; Creton, C., *European Physical Journal E*, **2005**, *17*, 389
[36] Derail, C. ; Allal, A. ; Marin, G. ; Tordjeman, P. *J. Adhes.* **1997**, *61*, 123
[37] Roland, C.M. ; Böhm G.G.A. *Macromolecules*, **1985**, *18*, 1310

4. Adhérence à l'équilibre thermodynamique – Effet de la structure de l'interface

4.1. Mesures d'adhérence à l'équilibre

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés mécaniques des interfaces entre deux polymères immiscibles à très long temps de contact, c'est-à-dire lorsque l'équilibre thermodynamique de l'interface a été atteint.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord choisi un certain nombre de matériaux en utilisant les données de miscibilités obtenues par DSC cf. § 2.1.5.

Nous avons ensuite utilisé le test d'adhérence développé au chapitre précédent pour l'étude de l'autohésion des élastomères. Les résultats obtenus dans le chapitre précédent nous ont également aidé à choisir des paramètres expérimentaux permettant d'être le plus sensible possible à l'interface et nous ont permit de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus lors de ces expériences de tack.

4.1.1. Choix du système expérimental pour la mesure de l'énergie de rupture des interfaces.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'adhésion et l'adhérence entre élastomères immiscibles (c'est à dire présentant une séparation de phase lorsqu'ils sont mélangés). Même pour un contact très long, ces couples de polymères forment des interfaces dont le degré d'interpénétration est piloté par la thermodynamique et tend donc vers une valeur limite. Nous allons, dans un premier temps, mesurer l'énergie d'adhérence de différents couples de polymères lorsque l'interface est à l'équilibre thermodynamique.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'énergie d'adhérence d'un polymère fondu, tel que ceux qui nous intéressent dans cette étude, est directement reliée à son comportement mécanique. Dans le cas où l'on désire comparer l'adhérence sur un même matériau de deux polymères qui ont des caractéristiques mécaniques différentes, il devient difficile de différencier ce qui est du à la déformation du polymère de ce qui est du à l'interpénétration des chaînes à l'interface. De plus, si les deux matériaux impliqués de part et d'autre de l'interface sont déformables et contribuent tous deux à la dissipation mécanique durant le décollement, on peut être confrontés à des phénomènes de couplage mécanique difficiles à interpréter.

Il est donc nécessaire de mettre au point un protocole expérimental et un plan d'expériences permettant de s'affranchir de ces questions.

4.1.1.1. Intérêt de la configuration asymétrique des éprouvettes de tack

Le test de tack que nous avons mis au point pour mesurer l'adhérence entre polymères dans le chapitre précédent présente plusieurs avantages pour mener à bien cette étude. Tout d'abord, la configuration asymétrique présentant une couche mince de polymère sur le poinçon (de l'ordre du micromètre) et une couche épaisse (de l'ordre de la centaine de micromètres) sur la lame de verre permet de limiter la dissipation volumique à un seul des deux polymères : Bien que les deux couches soient déformées, seule la couche épaisse de polymère contribuera de façon significative à l'énergie dissipée alors que la couche mince agira comme condition aux limites durant le décollement, simplifiant de cette façon le couplage entre les deux matériaux..

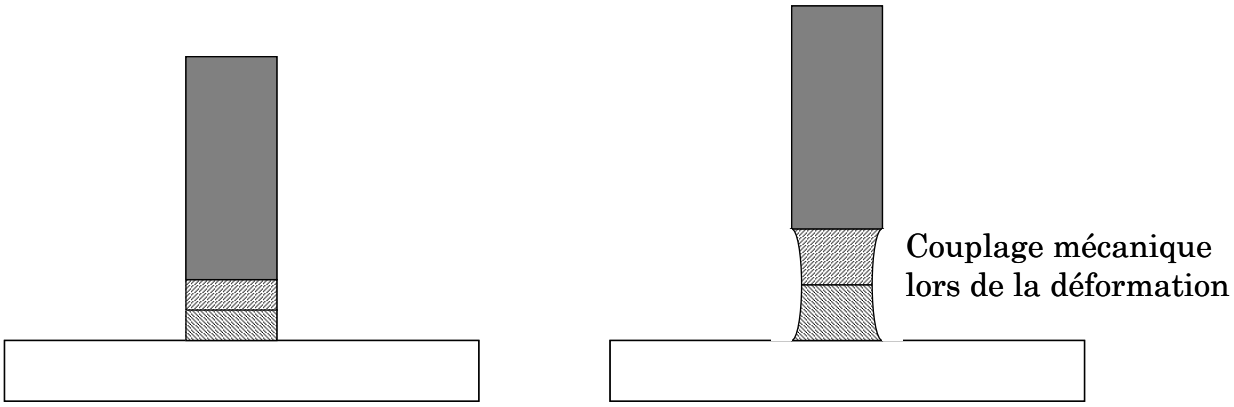
Il reste néanmoins difficile de comparer deux tests d'adhérence si cette partie volumique de la dissipation est modifiée : les variations d'énergie d'adhérence dues aux différences de propriétés mécaniques masqueront les effets interfaciaux. En revanche, si l'on conserve le même polymère pour la couche épaisse et que l'on fait varier la composition de la couche mince, on pourra indépendamment des propriétés mécaniques volumiques de l'éprouvette, modifier les propriétés de l'interface.

La configuration asymétrique de notre test nous permet ainsi de contourner les deux principales difficultés de ces expériences (Figure 4-1).

4.1.1.2. Matériaux utilisés

Pour mener à bien notre étude, il nous faut sélectionner un premier polymère qui servira de référence pour nos expériences d'adhérence (polymère en couche épaisse, utilisé pour l'ensemble des tests) et une série de polymères thermodynamiquement immiscibles avec ce premier polymère.

a) Configuration symétrique



b) Configuration asymétrique

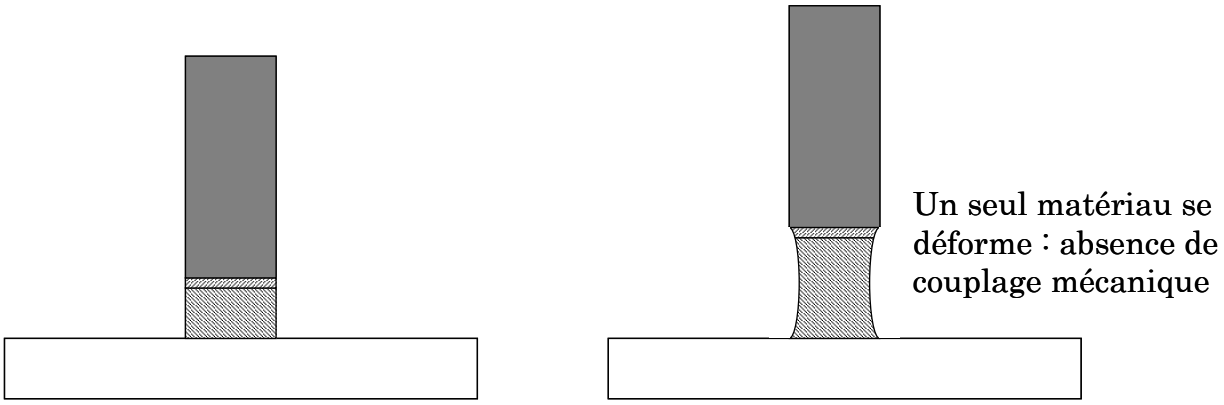


Figure 4-1 : représentation d'un test d'adhésion en configuration symétrique (a) ou asymétrique (b) et des couplages mécaniques éventuels entre les deux polymères.

Le polymère de référence doit présenter des propriétés rhéologiques permettant de se placer, aux vitesses de décollement classiquement utilisées dans nos tests de tack, dans le régime de décollement « grande vitesse » décrit dans le chapitre précédent (régime sensible à la résistance mécanique de l'interface). Nous avons choisi d'utiliser le PB-H-420K, un polybutadiène synthétisé par polymérisation anionique, à 80%1,4, de masse moyenne M_n 420 000 g/mol et d'indice de polymolécularité PDI = 1,1. La Figure 4-2 montre les propriétés rhéologiques de ce polymère. Le temps de reptation de ce polymère est de l'ordre de 60s et à une vitesse de décollement de 100µm/s, la fréquence équivalente de sollicitation se trouve sur le plateau caoutchoutique, ce qui correspond bien au régime dans lequel nous désirons nous placer.

La Tg du PB-H-420K est très basse, ce qui est synonyme de très faible coefficient de frottement monomère, et donc, de faible résistance mécanique aux grandes déformations, on s'attend donc à observer des énergies de rupture relativement faibles par rapport à celles mesurées dans le chapitre précédent pour les copolymères SBR. En revanche, son module au plateau est relativement élevé, les contraintes seuils de cavitation seront donc plus grandes que pour les SBR. Le Tableau 4-1 résume l'ensemble des propriétés rhéologiques de ce polymère.

Dans le chapitre 2 (cf. § 2.1.5), nous avons pu évaluer la miscibilité de l'ensemble des polymères que nous possédons avec le polybutadiène. Parmi tous ces polymères, nous avons ainsi sélectionné l'ensemble des polymères immiscibles avec le PB-H-420K : les SBR à fort taux de styrène (SBR40%80K, SBR40%160K, SBR40%240K et SBR40%Tg-50), l'EPDM, le PIB et le PDMS.

Les données qualitatives de DSC obtenues ne permettent pas de conclure sur des immiscibilités plus ou moins fortes en fonction du couple de polymère considéré, en revanche, les résultats des mesures d'adhérence varient énormément d'un couple à un autre, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

4.1.1.3. Conditions expérimentales et plan d'expériences.

Nous avons utilisé la technique expérimentale décrite dans le chapitre précédent pour tester l'adhérence, à l'équilibre thermodynamique, sur le PB-H-420K de toute une série de polymères thermodynamiquement immiscibles avec le polybutadiène.

Le PB-H-420K est greffé en couche de 130 µm d'épaisseur sur la lame de verre, les autres polymères étant greffés[c] sur le substrat de silicium collé sur le poinçon en acier. La couche mince est obtenue par spin - coating d'une solution de polymère à 5% en masse dans le toluène.

Nous avons systématiquement travaillé à une vitesse de décollement de 100 µm/s, pour les raisons discutées au paragraphe précédent.

Pour nous assurer d'avoir atteint l'équilibre thermodynamique, nous avons en fait mené des expériences d'adhérence en fonction du temps de contact, l'équilibre thermodynamique étant atteint lorsque l'énergie d'adhérence ne varie plus avec ce dernier. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre s'échelonne de quelques centaines de secondes à 2000 secondes suivant les systèmes. Dans ce chapitre nous ne présenterons que les données à l'équilibre, le chapitre suivant étant consacré aux aspects cinétiques.

[c]Sauf le PDMS et le PIB qui ne possèdent pas, ou pas assez de fonctionnalités pouvant réagir avec les groupes mercapto. Nous verrons par la suite que ces polymères développent une adhésion suffisamment faible avec le PB pour pouvoir s'affranchir de ces greffages.

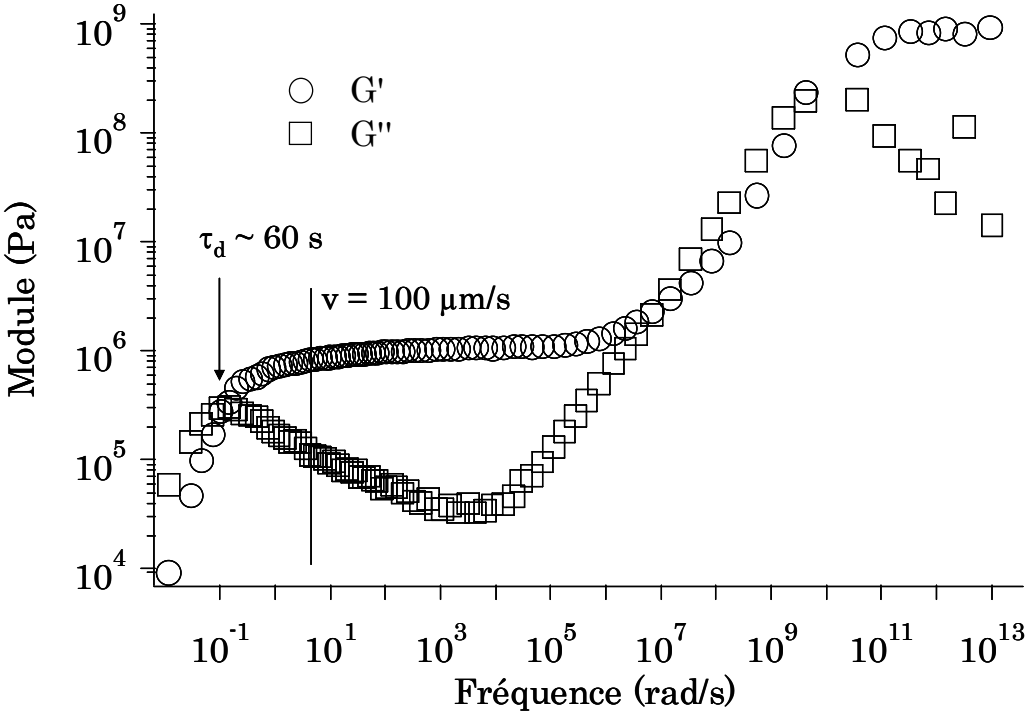


Figure 4-2 : Variation de G' et de G" avec la fréquence de sollicitation à 20°C pour le PB-420K

Tg (°C)	G_N^0 (MPa)	M_e (g/mol)	ζ_0 (10 -9 J.s/m²)	τ_d (s)	η_0 (MPa.s)
- 94	1.1 ± 0.11	2200 ± 200	0.114 ± 0.0250	60 ± 6	5.4 ± 0.3

Tableau 4-1 : Principales caractéristiques rhéologiques et structurales du PB-420K

Pour obtenir une base de comparaison pour l'ensemble de ces données, nous avons également étudié les propriétés à la rupture du PB-H-420K à cette vitesse de sollicitation, cette énergie de rupture étant le maximum de l'énergie d'adhésion mesurable pour notre système (énergie correspondant à une interface aussi solide que le matériau massif).

4.1.2. Résultat des expériences d'adhérence à l'équilibre

La Figure 4-3 représente la courbe de tack correspondant à l'autohésion à long temps de contact du PB-H-420K à 100 µm/s. On observe une rupture cohésive avec un mécanisme de cavitation typique de la rupture d'un film mince dans le domaine de fréquence correspondant au régime élastique. La contrainte maximum est relativement élevée, de l'ordre de 2,4 MPa, ce qui est en accord avec le module élastique élevé de ce polymère. On observe une rupture très brutale comparée à celles des SBR, avec des déformations à la rupture plutôt faibles (environ 0,6), signature d'une mauvaise résistance à la rupture, du matériau. Ces observations sont en accord avec les résultats attendus, du fait de la très faible Tg du polymère et de son faible coefficient de frottement monomère qui facilite le désenchevêtrement des molécules.

La Figure 4-4 représente les courbes de tack pour l'adhérence des différents polymères sur le PB-H-420K (les courbes du PDMS et du PIB, qui développent une adhérence particulièrement faible avec le PB, sont également représentées en encart pour des raisons de lisibilité).

On peut noter sur la Figure 4-4 que la fin de la courbe parait être relativement différente pour les différents couples de polymère. Nous avons pu remarquer que lorsque la température varie de quelques degrés (typiquement entre 20 et 22-23 °C) on observe une évolution d'une rupture finale très rapide (typiquement $\varepsilon = 0.6$) à une rupture à plus grande déformation présentant un point d'inflexion très marqué vers $\varepsilon=0.6$ et se prolongeant jusqu'à des valeurs de déformation de l'ordre de 1,2. Ceci explique la mauvaise reproductibilité que nous avons constaté dans cette partie de la courbe de tack d'une série de tests à une autre (la reproductibilité restant bonne dans le cas d'une même série de test, pour laquelle les variations de température sont faibles). Cette divergence des courbes de tack n'apparaît qu'à des forces très faibles (contrainte de l'ordre de 0.1 MPa), et son incidence sur la mesure de l'énergie d'adhérence n'est pas significative.

On observe des différences très importantes d'adhérence entre les différents polymères et le PB. Le PDMS a une adhérence quasi nulle, avec une contrainte maximale de 0,15 MPa et une déformation à la rupture de l'ordre de 0,05.

Le PIB a une adhérence bien plus élevée, mais la rupture reste au niveau de l'interface, sans déformation volumique du PB. Le décollement du PIB est caractérisé par une contrainte maximum de 1,2 MPa et une déformation à la rupture de 0,25.

L'EPDM présente une adhérence encore supérieure, et on observe un début de déformation volumique de la couche de PB-H-420K (caractérisée par un point d'inflexion lors de la chute de force). La contrainte maximum atteint quasiment le seuil de cavitation volumique avec 2.3 MPa, mais les cavités se propagent tout de même à l'interface, la rupture finale obtenue pour une déformation de 0,4 étant cohésive. La couche de PB-H-420K n'est pas intacte à la fin du test, contrairement à ce qui a été observé pour le PDMS et le PIB.

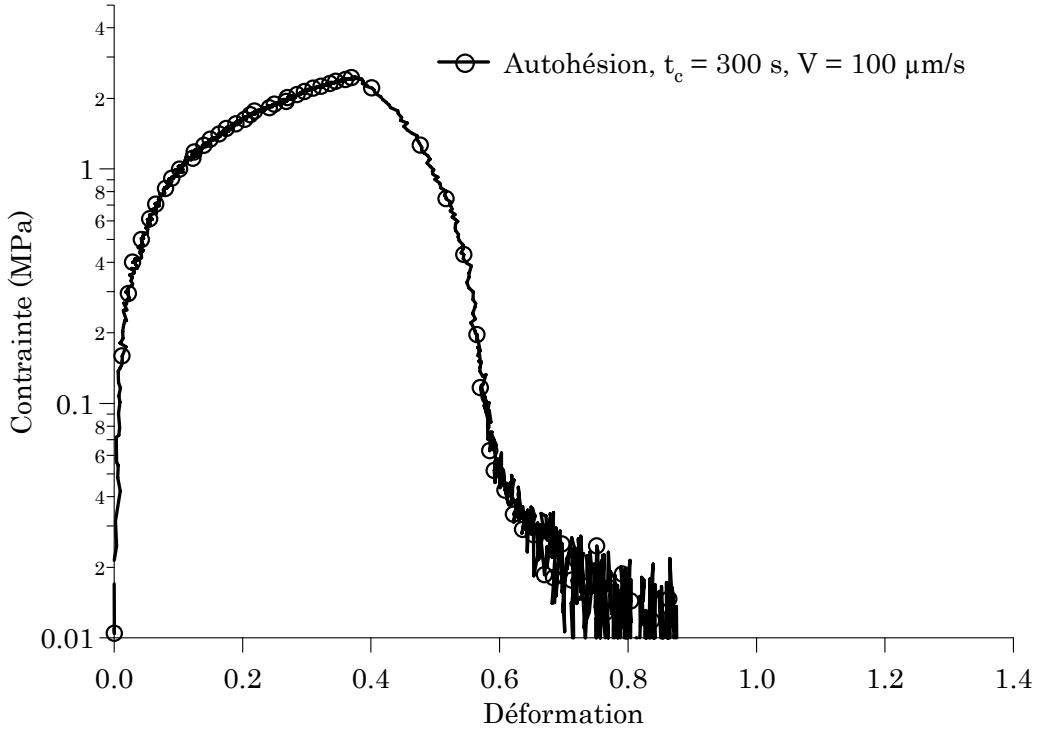


Figure 4-3 : courbe de tack à saturation pour l'autohésion du PB-420K

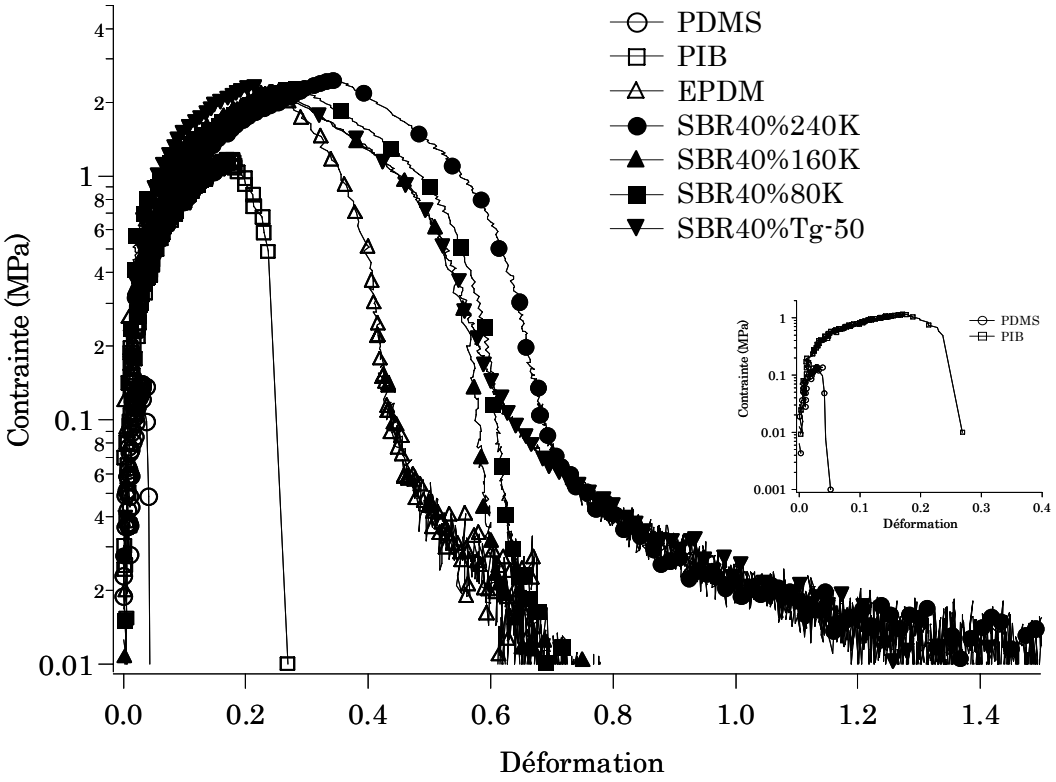


Figure 4-4 : courbes de tack pour l'adhérence des différents polymères immiscibles sur le PB-420K. En encart, un zoom sur les courbes du PIB et du PDMS.

Les 4 SBR présentent des courbes de tack similaires, qui correspondent en fait à la rupture cohésive du PB-H-420K, avec une contrainte maximum de 2.4 MPa et une déformation à la rupture de l'ordre de 0,6. Seule la fin de la courbe de tack diffère, pour les raisons exposées plus haut, et les valeurs d'énergie d'adhérence mesurées varient très peu d'un SBR à l'autre et correspondent à l'énergie de cohésion du PB-H-420K.

On observe ainsi une évolution très nette des mécanismes de décollement du PDMS aux SBR, passant d'une rupture interfaciale à une rupture cohésive du PB en couche épaisse. Le Tableau 4-2 résume les données d'énergie d'adhérence et de maximum de contrainte pour l'ensemble des couples de polymère testés. L'énergie d'adhérence varie sur une très large gamme, de 0.5 J /m² pour le couple PDMS/PB à 110 J/m² environ pour les couples SBR/PB.

La simple caractérisation qualitative de la miscibilité par DSC est donc très loin d'être suffisante pour prévoir les propriétés d'adhérence d'un couple d'élastomères. Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce manuscrit, la structure de l'interface a un rôle déterminant sur ces phénomènes d'adhérence, il est donc nécessaire de caractériser cette structure pour mieux comprendre ces résultats.

Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux de Schnell et *al*[1] (présentés plus en détail dans le premier chapitre) qui ont mis en évidence l'étroite corrélation entre la profondeur d'interpénétration et l'adhérence entre deux polymères vitreux.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons tout d'abord plus précisément la structure de ces interfaces telle qu'elle est prédite par les théories, puis les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour les caractériser.

	Energie d'adhérence (J/m^2)	Maximum de contrainte (MPa)
PDMS	0.5 ± 0.2	0.15
PIB	22 ± 6	1.2
EPDM	77 ± 6	2.3
SBR40%80K	106 ± 4	2.4
SBR40%160K	95 ± 12	2.4
SBR40%240K	122 ± 8	2.4
SBR40%Tg-50	115 ± 11	2.4
Autohésion PB420K	109 ± 5	2.4

Tableau 4-2 : Energie d'adhésion et maximum de contrainte à l'équilibre thermodynamique.

4.2. Théorie des interfaces polymère - polymère

Lorsque deux polymères sont mis en contact, l'interface résultante est en règle générale diffuse. En effet, les polymères vont s'interpénétrer et on va observer un gradient de concentration de part et d'autre de l'interface. Cette profondeur d'interpénétration est un paramètre important de l'interface : pour les polymères vitreux, elle est directement reliée à la résistance mécanique du joint polymère – polymère[1]. Par contre pour les interfaces entre polymères fondus, cet effet de l'interpénétration sur la résistance mécanique de l'interface n'a été montré que dans le cas de polymères identiques[2].

L'interpénétration entre les chaînes polymères n'est pas la seule cause pour laquelle une interface polymère – polymère paraît diffuse. Il y a également présence d'ondes capillaires à l'interface entre deux polymères fondus[3] comme pour toute interface liquide. Il s'agit de fluctuations dues à l'agitation thermique qui résultent en une ondulation de la surface.

L'objet de cette partie est de décrire théoriquement les interfaces entre polymères à l'équilibre thermodynamique. Nous exposerons tout d'abord les théories relatives à l'interpénétration entre polymères, puis nous décrirons l'effet des fluctuations thermiques sur ces interfaces et l'importance des ondes capillaires résultantes.

4.2.1.Mélange de deux polymères. Théorie de Flory – Huggins

Considérons un système constitué de deux polymères A et B de même indice de polymérisation N. Le mélange de ces deux polymères va être régi par un équilibre entre le gain entropique de mélange et les effets énergétiques d'interactions entre les deux polymères.

Flory et Huggins[4] ont étudié ce problème et calculé l'expression de l'énergie libre du système :

$$\frac{F}{kT} = \phi \ln(\phi) + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi N \phi (1-\phi) \qquad \textit{Eq. 4-1}$$

avec ϕ la fraction volumique d'un des polymères et χ le paramètre d'interaction de Flory. Ce paramètre exprime, en unité kT, le coût énergétique de l'interaction entre un monomère de A et un monomère de B. On obtient ainsi, en minimisant l'énergie libre, un diagramme de phase qui dépend de χ.

Ainsi, si χ est négatif ou si le produit χN est faible devant le terme entropique, les deux polymères seront miscibles. En revanche, si le produit χN est grand devant le terme entropique, on aura séparation de phase et immiscibilité des polymères.

Nous allons à présent utiliser cette théorie thermodynamique pour décrire l'interface entre deux polymères immiscibles.

4.2.2.L'interpénétration polymère – polymère

Même dans l'hypothèse d'une rugosité nulle, l'interface entre deux polymères immiscibles n'est pas atomiquement lisse. L'épaisseur de cette interface est déterminée par un équilibre entre le gain entropique et le coût énergétique associés au mélange des deux polymères.

Soit une boucle d'un polymère B constituée de N_b unités dans un environnement de polymère A. Cette boucle a un coût énergétique de l'ordre de :

$$U_b \approx N_b \chi kT \qquad \textit{Eq. 4-2}$$

avec χ le paramètre d'interaction de Flory. A l'équilibre thermodynamique, cette énergie est de l'ordre de kT, on a donc :

$$N_b \chi \approx 1 \qquad \textit{Eq. 4-3}$$

Cette boucle de polymère B effectue une marche aléatoire dans le polymère A, l'épaisseur de l'interface w est donc environ de (avec b la longueur d'un monomère):

$$w \approx b\sqrt{N_b} \approx \frac{b}{\sqrt{\chi}} \qquad \textit{Eq. 4-4}$$

Le nombre de contacts entre les monomères de A et de B par unité de surface est de l'ordre de $w\rho$ avec ρ la densité de monomère. Chaque contact apporte alors une énergie interfaciale de l'ordre de χkT et on obtient la tension de surface :

$$\frac{\gamma}{kT} \approx \rho b \sqrt{\chi} \qquad \textit{Eq. 4-5}$$

Ces approximations, aussi brutales soient elles, permettent d'obtenir la bonne dépendance de w et γ avec χ. Des calculs plus rigoureux[5,6] incluant la pénalité entropique liée à la présence d'une interface rugueuse permettent d'obtenir les relations :

$$w = \frac{b}{\sqrt{6\chi}} \qquad \frac{\gamma}{kT} \approx \rho b \sqrt{\frac{\chi}{6}} \qquad \textit{Eq. 4-6}$$

Ces expressions considèrent des polymères de masse moléculaire infinie. Broseta et *al.*[7] ont déterminé l'expression de la largeur d'interface en fonction de la masse des deux polymères :

$$w(N) = w(N=\infty)\frac{1}{\sqrt{1-2\ln 2\left(\frac{1}{\chi_{AB}N_A}+\frac{1}{\chi_{AB}N_B}\right)}} \qquad \textit{Eq. 4-7}$$

avec $w(N=\infty) = \frac{b}{\sqrt{c\chi_{AB}}}$ où c prend la valeur 6 dans le cas où l'interpénétration est faible devant le rayon de giration des polymères et la valeur 9 dans le cas où l'interpénétration est grande devant le rayon de giration.

C'est cette dernière expression, établie pour le cas de masses finies et d'indice de polymérisation différents de par et d'autre de l'interface, que nous utiliserons pour le traitement des résultats expérimentaux.

4.2.3. Fluctuations thermiques – Ondes capillaires

La structure de l'interface est plus complexe que cette simple interpénétration. Il y a également présence d'ondes capillaires à l'interface. Ces ondes capillaires sont dues à l'agitation thermique qui induit des fluctuations à l'interface entre les deux polymères. Ces fluctuations n'ont a priori qu'un effet extrêmement réduit sur l'adhérence, en revanche, il est nécessaire de les prendre en compte dans le traitement des données de réflectivité des neutrons. En effet, cette technique très sensible permet la mesure de la largeur d'interface, qui est la convolution de l'interpénétration des chaînes polymères et de la rugosité (donnée par l'amplitude des ondes capillaires pour une interface liquide à l'équilibre thermodynamique). Pour mesurer l'interpénétration réelle, il est donc nécessaire de soustraire l'amplitude des ondes capillaires à cette mesure.

Si on considère une onde capillaire de vecteur d'onde $\vec{q}$ et d'amplitude *a(q)* :

$$z(\vec{r},t) = a(q)\sin(\vec{q}.\vec{r}) \qquad \textit{Eq. 4-8}$$

Cette onde capillaire augmente la surface effective de l'interface de $\frac{1}{4}a(q)^2$ à chaque période. L'aire totale de l'interface est notée *A*. Le nombre de périodes de l'onde sur la surface est égal à q^2A. L'augmentation de surface induite par l'onde est alors égale à $\frac{1}{4}a(q)^2q^2A$. Cette augmentation de surface s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de surface $\frac{1}{4}a(q)^2q^2A\gamma$, avec γ la tension de surface. A l'équilibre thermique, le théorème d'équipartition de l'énergie assure que la valeur moyenne de cette énergie de surface supplémentaire est égale à $\frac{1}{2}kT$. Ceci permet le calcul de la valeur quadratique moyenne de l'amplitude de l'onde capillaire :

$$\left\langle a(q)^2 \right\rangle = \frac{2kT}{Aq^2\gamma} \qquad \textit{Eq. 4-9}$$

La contribution totale des ondes capillaires à la rugosité de l'interface peut être obtenue en intégrant cette expression sur tous les vecteurs d'ondes possibles. Si on considère des ondes capillaires dans un carré de côté L, nous savons que les composantes x et y du vecteur d'onde sont des multiples positifs de π/L. Dans l'espace réciproque, la densité des vecteurs d'ondes possible est donc A/π^2. Le nombre total de vecteurs d'onde dont l'amplitude est compris entre q et $q+dq$ est donc directement calculable : dans l'espace réciproque, ce domaine d'amplitude décrit un quart de couronne (les composantes du vecteur d'onde étant positives) d'aire $\pi qdq/2$. Le nombre d'états possibles dans ce domaine est égal au produit de cette aire et de la densité d'état : $Aqdq/(2\pi)$. La valeur quadratique moyenne de l'amplitude totale des ondes capillaires s'écrit alors :

$$\left\langle \Delta z^2 \right\rangle = \int \frac{1}{2}\left\langle a(q)^2 \right\rangle \frac{Aqdq}{2\pi} = \int \frac{kT}{Aq^2\gamma}\frac{Aqdq}{2\pi} \qquad \textit{Eq. 4-10}$$

Toutes les valeurs de q n'ont pas de sens physique et il est nécessaire de fixer des bornes d'intégration finies, q_{min} et q_{max}. On obtient :

$$\left\langle \Delta z^2 \right\rangle = \frac{kT}{2\gamma\pi}\ln\left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}}\right) \qquad \textit{Eq. 4-11}$$

La valeur de la borne supérieure est égale au vecteur d'onde correspondant à la largeur d'interpénétration. En effet, une longueur d'onde inférieure ne pourra pas être observée puisque les oscillations seront masquées par l'interpénétration. En toute rigueur, la borne inférieure est fixée par la taille de l'échantillon, une onde capillaire de plus grande longueur d'onde n'ayant plus d'effet notable sur la largeur de l'interface. En règle générale, on évalue l'amplitude des ondes capillaires pour une surface plus restreinte, de l'ordre de grandeur de la résolution spatiale de la technique expérimentale utilisée pour sonder l'interface. Ainsi, dans le cas de la réflectivité des neutrons (technique que nous avons utilisé), le vecteur d'onde q_{min} dépend de la longueur de cohérence des neutrons qui est de l'ordre de 20 µm. Au dessus de cette valeur, les ondes capillaires sont vues comme un défaut à grande échelle et ne participent plus à l'augmentation de la largeur d'interface mesurée.

En utilisant ces valeurs de q_{min} et q_{max}, et les expressions approchées de l'interpénétration w et de la tension de surface γ de l'Eq. 4-6, on obtient au final l'expression :

$$\left\langle \Delta z^2 \right\rangle \approx \frac{3w}{\pi\rho a^2}\ln\left(\frac{2.10^5}{w}\right) \qquad \textit{Eq. 4-12}$$

La mesure de la profondeur d'interpénétration permet donc de remonter à l'amplitude des ondes capillaires. Dans la pratique, on mesure la largeur d'interface, on calcule l'amplitude des ondes capillaires correspondante (cette amplitude est surévaluée, puisque la mesure de la largeur d'interface est plus importante que l'interpénétration), et on la soustrait de la largeur d'interface mesurée. La valeur d'interpénétration obtenue par cette première correction est cette fois sous-évaluée, puisque l'amplitude des ondes capillaires a été surestimée. On recalcule alors l'amplitude des ondes capillaires avec cette valeur corrigée, et on continue ainsi jusqu'à ce que le calcul converge. En règle générale trois ou quatre itérations suffisent.

Les ondes capillaires et l'interpénétration sont des phénomènes dont les amplitudes sont liées. La théorie exposée dans ce chapitre permet néanmoins de les différencier et de calculer leurs amplitudes respectives à partir de la mesure de l'épaisseur de l'interface.

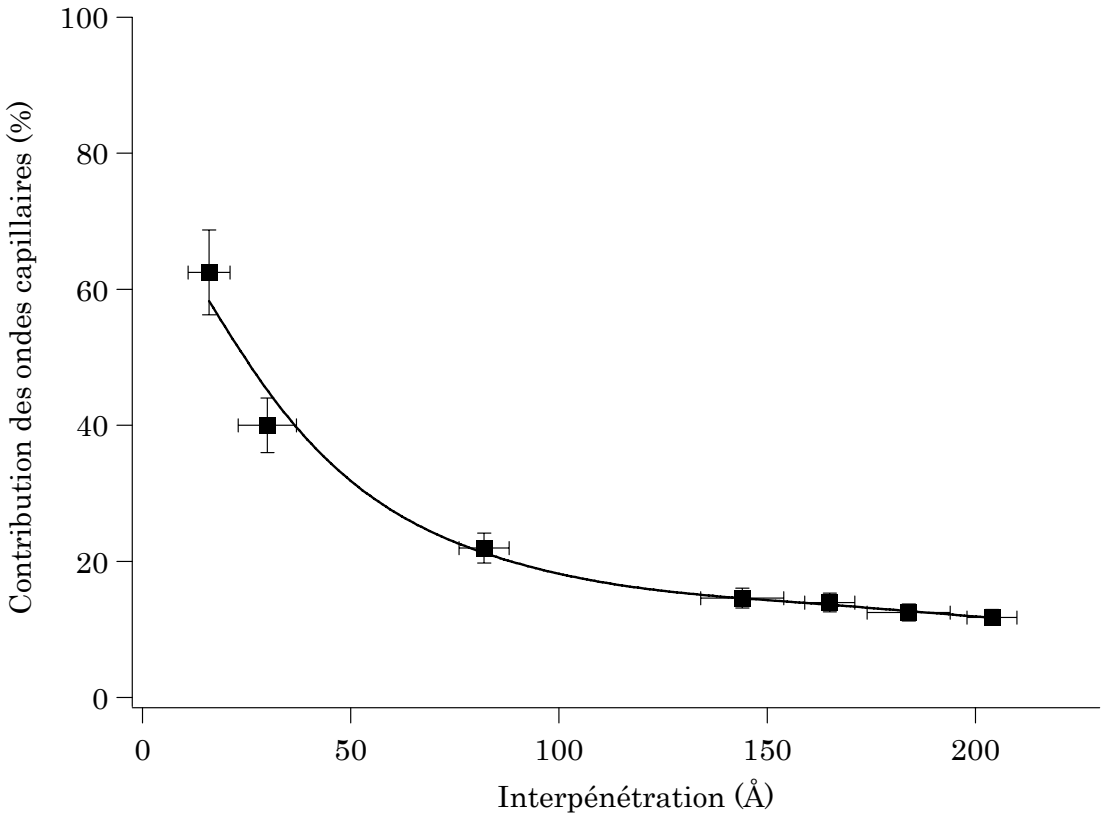


Figure 4-5 : Contribution des ondes capillaires à la largeur d'interface en fonction de l'interpénétration réelle.

La Figure 4-5 représente la contribution, en pourcentage, des ondes capillaires à la largeur d'interface en fonction de la largeur d'interpénétration. . Le rapport entre l'amplitude des ondes capillaires et la largeur d'interpénétration varie comme $\frac{1}{\sqrt{w}}\ln\left(\frac{1}{w}\right)$, fonction décroissante dont on retrouve l'allure dans les données expérimentales présentées. Ces données illustrent bien le fait que la contribution des ondes capillaires est d'autant plus importante que l'interpénétration est faible : lorsque l'interpénétration diminue, la contribution des ondes capillaires devient de plus en plus importante, et semble diverger, alors que pour les interpénétrations très importantes, elle diminue et devient presque négligeable devant l'interpénétration

L'existence de ces ondes capillaires est un phénomène critique pour l'interprétation des données de réflectivité pour les interfaces les plus abruptes mais devient moins importante, voire de l'ordre de grandeur de la précision sur la mesure, pour les interfaces très diffuses.

4.3. La réflectivité des neutrons

La réflectivité de neutrons est une technique de caractérisation analogue dans son principe à l'ellipsométrie ou à la réflectivité des rayons X : un faisceau de neutrons est envoyé sur la surface de l'échantillon, et un détecteur permet de mesurer l'intensité du faisceau réfléchi spéculairement. Les variations de l'intensité réfléchie en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence sont directement reliées au gradient de composition dans la direction perpendiculaire à la surface, qui peut ainsi être caractérisée.

La réflectivité des neutrons est particulièrement bien adaptée à l'étude des interfaces polymère – polymère. En effet, le contraste pour les neutrons vient de la composition isotopique du matériau. On a notamment un excellent contraste entre l'hydrogène et le deutérium. On peut donc, par deutération d'un des deux polymères, obtenir un très bon contraste entre les deux couches.

L'objet de cette partie est de présenter la technique de réflectivité des neutrons et la théorie qui décrit ce phénomène de réflectivité.

4.3.1.La propagation des neutrons dans la matière

La propagation de neutrons[8] de faible énergie dans la matière est semblable dans ses principes à celle d'une onde électromagnétique. On définit une longueur d'onde pour les neutrons en fonction de leur énergie cinétique (donc leur vitesse) par analogie avec l'électromagnétisme (v la vitesse du neutron et m_n sa masse) :

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_n v} \qquad \textit{Eq. 4-13}$$

Le comportement d'un neutron se propageant dans un milieu est décrit par l'équation de Schrödinger (on considère ici que le milieu est non magnétique) :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_n}\right)\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \qquad \textit{Eq. 4-14}$$

V est le potentiel auquel sont soumis les neutrons (dans l'air ou le vide V=0), E est l'énergie des neutrons, $\hbar$ la constante de Planck et m_n la masse du neutron. Cette équation peut être facilement résolue dans le cas de la réflexion d'un faisceau de neutrons sur une surface plane. On considère le système suivant :

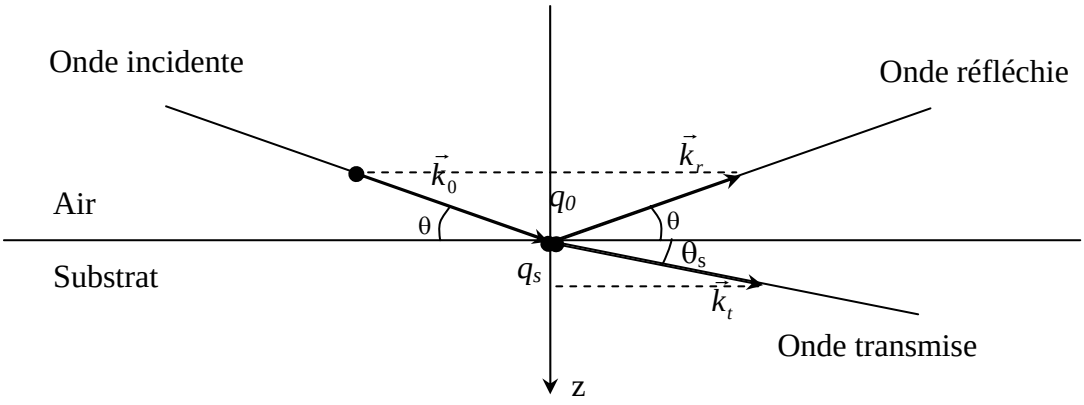


Figure 4-6 : Réflexion d'un faisceau de neutron sur un substrat plan.

On note $\vec{k}_0$ le vecteur d'onde incident, $\vec{k}_r$ le vecteur d'onde réfléchi et $\vec{k}_t$ le vecteur d'onde transmis. On note q_0 et q_s les projections des vecteurs d'onde incident et transmis sur l'axe z, perpendiculaire à la surface.

Dans le cas d'une interface parfaitement plane entre deux milieux parfaitement homogènes, on a une invariance du système dans les directions x et y, l'équation de Schrödinger se réduit alors à :

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m_n}\right)\frac{d^2\psi}{dz^2} + V_z\psi = E_z\psi \qquad \textit{Eq. 4-15}$$

Cette équation différentielle du second ordre a pour solutions générales :

$$\psi_z = Ae^{iqz} + Be^{-iqz} \qquad \textit{Eq. 4-16}$$

La valeur de l'énergie E_z est déterminée en réinjectant la solution générale dans l'équation dans le vide, lorsque $V_z=0$ et $q=q_0$. On obtient :

$$E_z = \frac{\hbar^2}{2m_n} q_0^2 \qquad \textit{Eq. 4-17}$$

Dans le matériau, le potentiel V_z s'obtient par intégration du pseudo-potentiel de Fermi :

$$V_z = \frac{1}{v}\int_v V(\vec{r})d\vec{r} = \frac{\pi\hbar^2}{m_n} N_b \qquad \textit{Eq. 4-18}$$

Où v est le volume et N_b la densité de longueur de diffusion du matériau, égale à :

$$N_b = N_A \sum_i \frac{\rho_i}{M_i} b_i \qquad \textit{Eq. 4-19}$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, ρ_i la densité de l'élément i dans le matériau, M_i sa masse atomique et b_i la longueur de diffusion associée. La longueur de diffusion est un paramètre caractéristique d'un type de noyau donné et peut varier de manière très importante d'un isotope à un autre. La densité de longueur de diffusion est donc très fortement dépendante de la composition isotopique du matériau, Par exemple, l'hydrogène et le deutérium ont des longueur de diffusion très différentes et un matériau hydrogéné aura une densité de longueur de diffusion très différente du même matériau deutéré.

Par une méthode analogue à celle utilisée pour calculer E_z, nous pouvons écrire une relation reliant le nombre d'onde q_s dans le milieu à l'énergie, et donc au nombre d'onde dans le vide :

$$q_s^2 = q_0^2 - 2\pi N_b \qquad \textit{Eq. 4-20}$$

La continuité du vecteur d'onde dans le plan xy (due à l'invariance du système perpendiculairement à l'axe z) impose une condition supplémentaire : $k_t \cos(\theta_s) = k_0 \cos(\theta)$. Comme $q = k\sin(\theta)$, on peut finalement écrire la relation :

$$k_t^2 = k_0^2 - 2\pi N_b \qquad \textit{Eq. 4-21}$$

L'indice de réfraction est défini comme le rapport des modules du vecteur d'onde dans le matériau et du vecteur d'onde dans le vide, on a donc :

$$n^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N_b \qquad \textit{Eq. 4-22}$$

Cet indice de réfraction neutronique a exactement les mêmes propriétés que l'indice optique défini pour les rayonnements électromagnétiques. On peut utiliser les lois de Snell - Descartes pour définir un angle critique de réflexion totale, pour lequel $\cos(\theta_s)=1$:

$$\sin(\theta_c) = \lambda\sqrt{\frac{N_b}{2\pi}} \qquad \textit{Eq. 4-23}$$

Et le nombre d'onde critique en dessous duquel la réflexion est totale s'écrit : $q_c = \sqrt{2\pi N_b}$.

4.3.2. Calcul de la réflectivité

4.3.2.1. Cas d'une interface idéale

Nous allons commencer par calculer la réflectivité d'une interface idéale, identique à celle de la Figure 4-6. Dans ce cas, on parle de réflectivité de Fresnel. Pour ce système, les solutions de l'équation de Schrödinger s'écrivent dans le substrat et dans le vide :

$$\begin{aligned} \psi_s &= A_s e^{iq_s z} \\ \psi_0 &= A_0 e^{iq_0 z} + B_0 e^{-iq_0 z} \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 4-24}$$

En effet, il n'y a pas d'onde se propageant dans le substrat en provenance de $z = \infty$, le facteur B_s est donc nul. Au niveau de l'interface, on a continuité de la fonction d'onde ainsi que de sa dérivée première, cette condition de continuité s'écrit :

$$\begin{aligned} A_0 + B_0 &= A_s \\ q_0 * (A_0 - B_0) &= q_s * A_s \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 4-25}$$

La réflectivité est le rapport des flux incident et réfléchi, on a donc : $R = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$, ce qui nous donne, en utilisant les conditions de continuité :

$$R_F = \left| \frac{q_0 - q_s}{q_0 + q_s} \right|^2 = \left| \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q_0} \right)^2}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q_0} \right)^2}} \right|^2 \qquad \textit{Eq. 4-26}$$

avec $q_c^2 = 2\pi N_b$ le nombre d'onde critique défini précédemment. Cette expression n'est valable que pour des nombres d'onde plus grand que le nombre d'onde critique. Pour $q_0 \leq q_c$, on a $R_F = 1$, c'est le plateau de réflectivité total.

La Figure 4-7 représente la variation de la réflectivité de Fresnel en fonction du nombre d'onde. On a notamment une décroissance très importante de la réflectivité avec le nombre d'onde (en q^{-4}) qui nécessite d'avoir une grande sensibilité de mesure, puisque la réflectivité va varier sur une échelle de 5 à 6 ordres de grandeur pour les gammes de vecteur d'onde sondées expérimentalement.

4.3.2.2. Cas d'une couche mince à l'interface.

On considère à présent le système représenté sur la Figure 4-8. Le milieu incident est l'air, indexé 0, on a ensuite une couche d'épaisseur d d'un matériau indexé 1, puis le substrat, indexé s. La résolution de l'équation de Schrödinger se fait comme

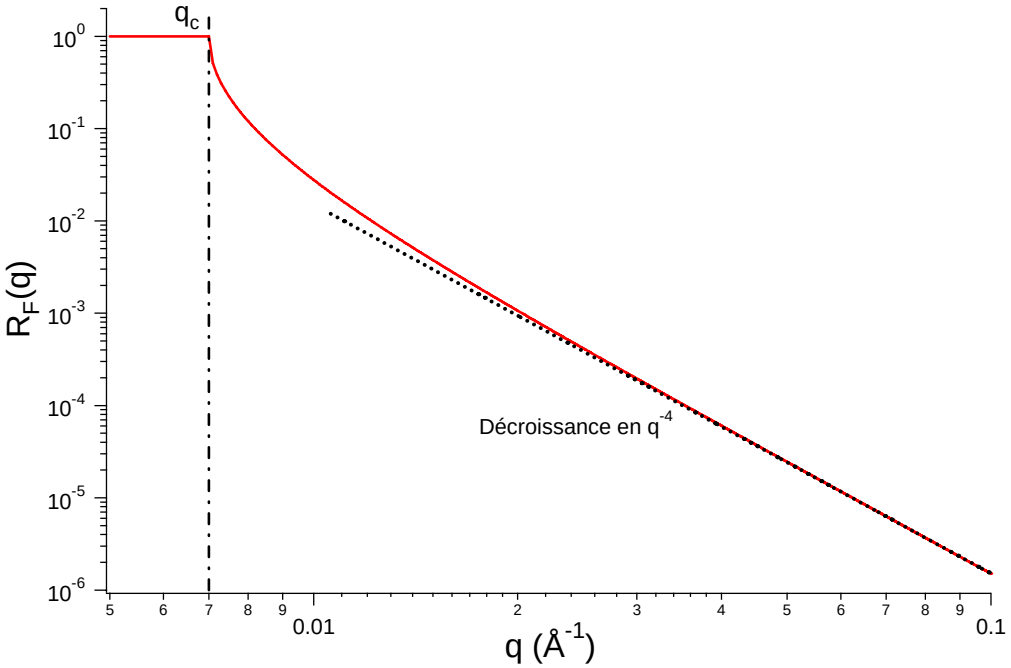


Figure 4-7 : Allure de la réflectivité d'une surface parfaitement plane.

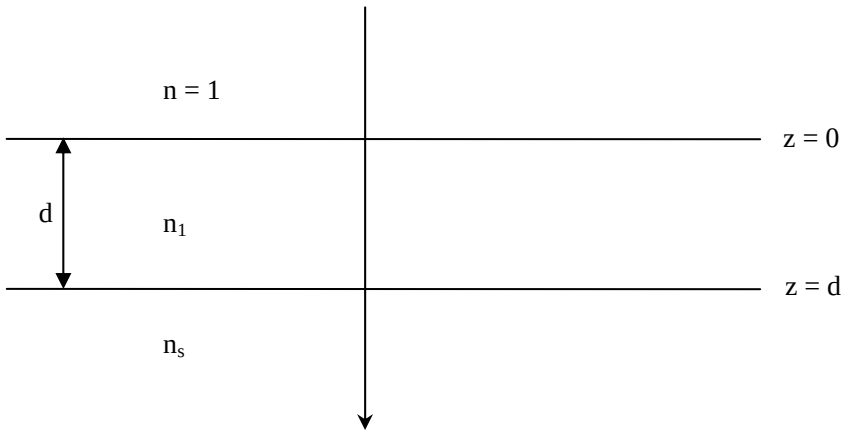


Figure 4-8 : Schéma d'une interface air/substrat en présence d'une couche mince d'indice n_1

précédemment dans les 3 milieux et les conditions de continuité aux limites s'écrivent, en z et en d :

$$\begin{aligned} &A_1 + B_1 = A_0 + B_0 \\ &q_1(A_1 - B_1) = q_0(A_0 - B_0) \\ &A_1 e^{iq_1 d} + B_1 e^{-iq_1 d} = A_s e^{iq_s d} \\ &q_1(A_1 e^{iq_1 d} - B_1 e^{-iq_1 d}) = q_s A_s e^{iq_s d} \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 4-27}$$

Avec $q^2 = q_0^2 - 2\pi N_b$. Ce système d'équation peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1+\frac{q_1}{q_0} & 1-\frac{q_1}{q_0} \\ \frac{2}{1-\frac{q_1}{q_0}} & \frac{2}{1+\frac{q_1}{q_0}} \\ \frac{2}{2} & \frac{2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\left(1+\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{iq_s d} e^{-iq_1 d}}{2} & \frac{\left(1-\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{-iq_s d} e^{-iq_1 d}}{2} \\ \frac{\left(1-\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{iq_s d} e^{iq_1 d}}{2} & \frac{\left(1+\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{-iq_s d} e^{iq_1 d}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \textit{Eq. 4-28}$$

Soit au final, l'équation :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1+\frac{q_1}{q_0} & 1-\frac{q_1}{q_0} \\ \frac{2}{1-\frac{q_1}{q_0}} & \frac{2}{1+\frac{q_1}{q_0}} \\ \frac{2}{2} & \frac{2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\left(1+\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{iq_s d} e^{-iq_1 d}}{2} & \frac{\left(1-\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{-iq_s d} e^{-iq_1 d}}{2} \\ \frac{\left(1-\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{iq_s d} e^{iq_1 d}}{2} & \frac{\left(1+\frac{q_s}{q_1}\right)^2 e^{-iq_s d} e^{iq_1 d}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \textit{Eq. 4-29}$$

On peut ainsi aisément calculer A_0 et B_0 en fonction de A_s et obtenir la valeur de leur rapport, c'est à dire la réflectivité. Au final, on obtient :

$$R = \frac{\cos(2q_1 d)\left[1+\left(\frac{q_s}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2\right] + 1 - 4\frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2}{\cos(2q_1 d)\left[1+\left(\frac{q_s}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2\right] + 1 + 4\frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_1}{q}\right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1}\right)^2} \qquad \textit{Eq. 4-30}$$

La courbe de réflectivité obtenue va présenter des oscillations dont la fréquence f est donnée par : $2\pi f = 2q_1 d$, soit $f = \frac{q_1 d}{\pi}$. On appelle ces oscillations les franges de Kiessig.

La courbe de réflectivité correspondante est tracée sur la Figure 4-9. On retrouve l'allure de la réflectivité de Fresnel avec une décroissance globale en q^{-4} mais modulée par les franges de Kiessig, dont la fréquence est directement reliée à l'épaisseur de la couche mince.

4.3.2.3. Généralisation au cas d'une superposition de n couches minces à l'interface.

Le calcul précédent est facilement généralisable à un système de n couches superposées. La Figure 4-10 représente un tel système.

A chaque interface, on va définir une matrice M_i, en fonction des nombres d'onde q_i et q_{i+1}, ainsi que de la cote z de l'interface. Cette matrice décrit les conditions de continuité de la fonction d'onde pour cette interface :

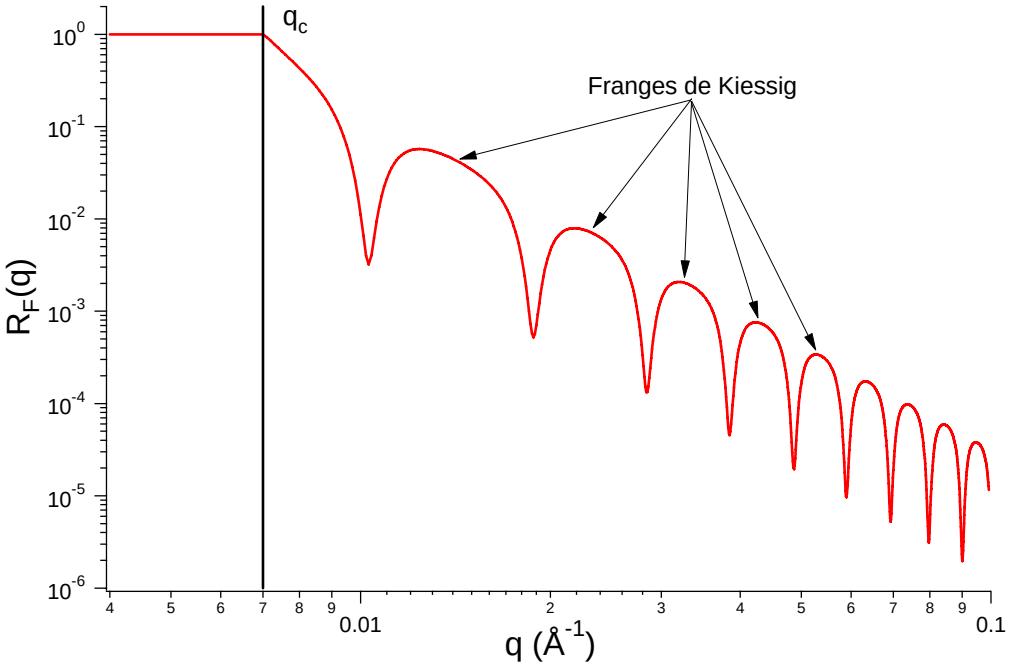


Figure 4-9 : Allure de la réflectivité en présence d'une couche mince à l'interface.

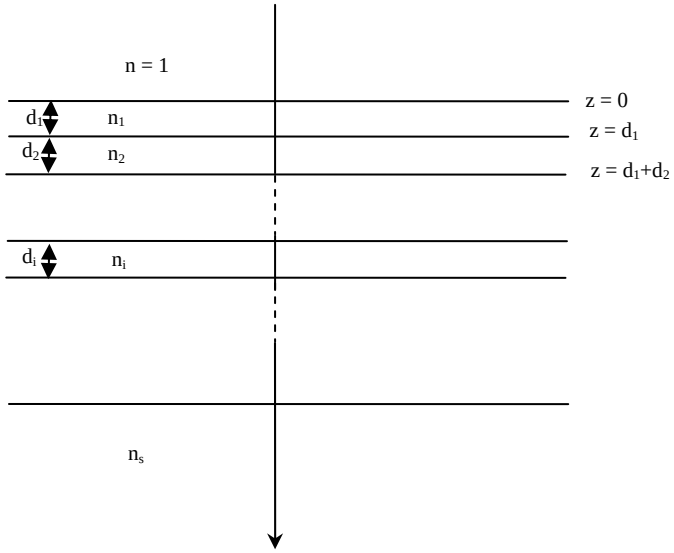


Figure 4-10 : Représentation d'une interface complexe, présentant n couches minces superposées.

$$\begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix} = M_i \begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} \qquad \textit{Eq. 4-31}$$

On aura donc, par récurrence :

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \prod_{i=0}^{n} M_i \begin{pmatrix} A_s \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_s \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \textit{Eq. 4-32}$$

soit $R = \left| \frac{M_{12}}{M_{11}} \right|^2$

On peut donc facilement calculer la réflectivité à partir d'un profil d'interface connu. Ce calcul n'est cependant pas inversible : la connaissance de la réflectivité ne permet pas de remonter à la valeur des coefficients matriciels M_{11} et M_{12}, ni aux matrices M_i qui décrivent la composition de chaque couche *i*.

4.3.2.4. Prise en compte de la rugosité

Jusqu'à présent, nous avons considéré des interfaces parfaites, où le profil de densité de longueur de diffusion est représenté par une fonction marche. En fait, la plupart des systèmes étudiés en réflectivité de neutrons vont présenter des interfaces diffuses (dans notre cas, c'est la grandeur que nous voulons mesurer !).

On peut identifier deux types de rugosité en réflectivité des neutrons (Figure 4-11). Tout d'abord, l'interdiffusion des deux couches qui correspond à une interface homogène, mais présentant un gradient de concentration.

On peut aussi avoir une rugosité due aux aspérités. Les effets ne seront pas les mêmes, selon la taille caractéristique des aspérités. Si cette taille caractéristique est inférieure à la longueur de cohérence des neutrons (environ 20 µm), la réflectivité de neutrons ne permet pas de distinguer les aspérités d'une interdiffusion : les deux profils présentés sur la Figure 4-11 donneront la même courbe de réflectivité. Il est donc absolument nécessaire de s'assurer de la planéité des surfaces par d'autres techniques de caractérisation.

Dans le cas ou la taille caractéristique des aspérités est plus grande que la longueur de cohérence des neutrons, la réflectivité mesurée sera la somme de plusieurs spectres de réflectivité correspondant à plusieurs zones de composition différentes. Ce dernier cas est assez facilement identifiable : la superposition de plusieurs spectres, dont les franges d'interférence sont décalées va entraîner une forte atténuation des oscillations.

Il existe deux solutions pour introduire ce paramètre de rugosité dans le calcul de la réflectivité. La première solution consiste à représenter l'interface par une fonction erreur. On peut aussi procéder par discrétisation, en représentant l'interface par une série de couches de densités de longueur de diffusion très proches.

- *Utilisation d'une fonction erreur :*

Le profil d'interface est représenté par la fonction suivante :

$$erf\left(\frac{z - z_1}{w_1} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(z-z_1)/w_1} e^{-t^2} dt \qquad \textit{Eq. 4-33}$$

Interdiffusion à l'interface *Rugosité due aux aspérités*

Figure 4-11 : Profils d'interfaces présentant des types de rugosité différents.

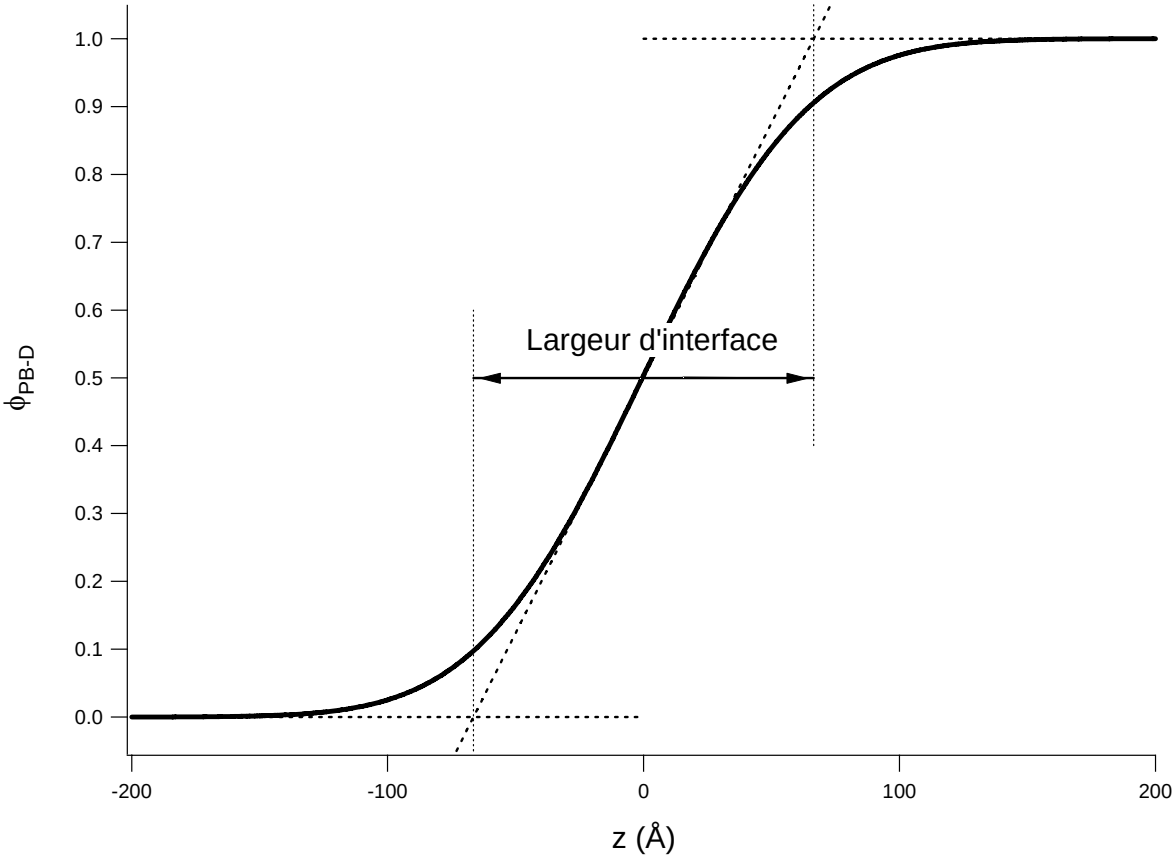


Figure 4-12 : Allure de la fonction erreur et définition de la largeur d'interface mesurée 2w

Cette fonction représente une interface symétrique de largeur $2w_1$. En utilisant ce nouveau profil d'interface, on obtient pour la réflectivité à une interface entre le milieu 1 et le milieu 2, de largeur $2w_1$:

$$R = R_{parfaite} * e^{-4q_1q_2w_i} \qquad \textit{Eq. 4-34}$$

Dans le cas d'une superposition de couches minces, ce facteur multiplicatif va se retrouver à chaque interface et intervenir dans le calcul de chaque matrice. L'effet le plus direct de ce facteur est de diminuer la réflectivité pour les grands nombres d'onde.

- *Discrétisation :*

On peut également utiliser une succession de couches minces de N_b très proches, pour représenter le gradient de concentration. Cette technique a l'avantage de pouvoir représenter un profil asymétrique, mais elle est beaucoup plus lourde en temps de calcul et la multiplication des paramètres la rend délicate à utiliser lors du traitement des données expérimentales.

Pour les systèmes usuels, on utilise donc généralement la première solution pour traiter l'effet de la rugosité de l'interface.

Dans le cas d'une inhomogénéité à grande échelle (c'est à dire des défauts plus grands que la longueur de cohérence du rayonnement), il n'y a pas de méthode simple pour traiter les effets de la rugosité.

4.3.2.5. Méthode d'analyse des données expérimentales

Le traitement des courbes expérimentales est assez délicat. En effet, on suppose un modèle décrivant la structure de l'échantillon et on calcule la réflectivité associée. Le traitement se fait ensuite par ajustement numérique de la courbe calculée à la courbe expérimentale. Les paramètres ajustables sont les épaisseurs, les largeurs d'interface et les densités de longueur de diffusion de chaque couche.

Le problème vient du fait que les courbes de réflectivité ne sont pas inversibles. Il est même possible de construire plusieurs modèles qui permettent d'ajuster la même courbe de réflectivité. C'est pour cette raison qu'il est essentiel de parfaitement caractériser les systèmes étudiés, soit par des expériences simples de réflectivité (pour déterminer le N_b d'un matériau à partir d'une monocouche, par exemple), soit par des mesures annexes (ellipsométrie, AFM,…) pour pouvoir s'assurer de la valeur de certains paramètres et réduire le nombre d'inconnues lors de l'ajustement des courbes de réflectivité.

On rencontre une seconde difficulté dans le traitement de ces données, qui vient directement de la structure des interfaces étudiées. Comme nous l'avons décrit en 4.2.3, la largeur d'interface a deux composantes : l'interpénétration et les ondes capillaires. Il est donc nécessaire, pour obtenir la largeur d'interpénétration, de calculer l'amplitude de ces ondes capillaires et de la soustraire du résultat.

Le modèle utilisé et la méthode d'analyse sont décrits plus précisément au § 4.4.3.1.

4.3.3.Résolution et limites de la technique

La réflectivité des neutrons est une technique analytique puissante qui permet de caractériser avec précision la composition d'un film mince, dans la direction perpendiculaire à la surface avec une résolution de l'ordre de l'angström.

Cette technique expérimentale a cependant un certain nombre de limites. Tout d'abord, elle est idéale pour des gradients de concentration abrupts mais n'est pas adaptée aux interfaces trop diffuses : au-delà de quelques dizaines de nm, il y a une nette perte de sensibilité et la technique n'est plus du tout adaptée.

L'échantillon doit présenter un certain contraste pour être analysé en réflectivité. Ceci signifie que les neutrons ne doivent pas avoir la même interaction avec les différents matériaux qui forment l'échantillon. Leur indice de réfraction neutronique doit donc être différent. L'Eq. 4-22 montre que cet indice dépend directement de la densité de longueur de diffusion, qui, pour les polymères, est essentiellement fonction de leur composition isotopique. En pratique, on utilise donc une substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium pour l'un des deux polymères. Cette substitution isotopique permet d'obtenir un excellent contraste, mais elle exige la synthèse ou l'achat de polymères deutérés ce qui n'est pas simple à réaliser et coûteux. Toutefois il faut noter que certains polymères deutérés sont depuis quelques années commercialisés et que les quantités requises pour les expériences de réflectivité sont inférieures au gramme.

Une dernière limitation à cette technique est le temps d'acquisition : les faisceaux de neutrons ne sont pas très intenses, et le spectre de réflectivité s'étend d'une valeur de réflectivité totale jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-6}. Etant donné le peu de flux et le bruit des détecteurs, il est nécessaire d'avoir un très long temps d'acquisition pour avoir un bon rapport signal sur bruit (typiquement de 2 à 8 heures). On ne peut donc analyser que des systèmes qui sont à l'équilibre, il n'est pas possible de réaliser des mesures cinétiques en réflectivité. Les informations que l'on peut ainsi obtenir à l'équilibre thermodynamique restent cependant extrêmement précieuses.

Des travaux récents de Bucknall et al.[9] ont néanmoins permis de montrer qu'avec l'apparition récente de sources de neutrons à flux élevés, il était possible, en réduisant la fenêtre d'acquisition, de réduire le temps de mesure à quelques minutes, voire quelques dizaines de secondes[10]. Ces techniques récentes restent cependant très délicates à utiliser, du fait de la réduction de la fenêtre d'acquisition qui exclut notamment le plateau de réflectivité total. Il est donc particulièrement délicat d'ajuster les modèles aux données expérimentales et d'interpréter les résultats obtenus, ce qui limite cette technique à des systèmes expérimentaux très simples et faciles à modéliser.

4.3.4.Montage expérimental

Les expériences de réflectivité ont été réalisées sur le réflectomètre EROS, au laboratoire Léon Brillouin du CEA à Saclay, en collaboration avec Alain Menelle et Fabrice Cousin du LLB et Yvette Tran du laboratoire PPMD à l'ESPCI.

La Figure 4-13 représente le schéma fonctionnel du réflectomètre.

Les neutrons produits par le réacteur ORPHEE sont thermalisés par un modérateur d'eau lourde et une source d'hydrogène liquide ce qui permet de produire des neutrons de longueur d'onde comprise entre 3.5 et 22 Angström. A la sortie du guide d'onde, le faisceau est « haché » par un chopper (disque tournant ne laissant passer le faisceau que par « paquets », aussi appelé « hacheur »). Cet type de source pulsée est caractéristique des réflectomètres utilisant la technique du temps de vol. Le paquet de neutrons, de longueurs d'onde différentes, est émis au temps t=0 par le hacheur. Ces neutrons mettent un temps t à franchir la distance L qui les séparent du détecteur. Comme la vitesse du neutron est fonction de sa longueur d'onde, la mesure du temps t permet de déterminer la longueur d'onde du neutron en utilisant l'Eq. 4-13 qui donne la relation :

$$\lambda = \frac{2ht}{mL} \qquad \textit{Eq. 4-35}$$

Avec h la constante de Planck, m la masse du neutron, L la distance parcourue et t le temps mis à la parcourir. Les paquets de neutrons sont suffisamment espacés pour que les neutrons lents d'un premier paquet arrivent sur le détecteur avant les neutrons rapides du suivant. Cette technique permet de travailler avec un faisceau polychromatique (donc plus intense), la méthode de détection faisant office de monochromateur. L'électronique de comptage permet une résolution de l'ordre de 0,2 Angström sur la longueur d'onde.

Le faisceau est ensuite collimaté par deux fentes, la fente d'entrée f_e et la fente de sortie f_s, espacées d'une distance D_c. Cette opération diminue le flux de neutron, mais permet de diminuer grandement la divergence du faisceau, améliorant de ce fait la précision de l'angle de réflexion.

Après la collimation, le faisceau irradie l'échantillon qui est orienté avec un angle précis qui fixe la gamme de nombre d'onde explorée. En fait, il est difficile de mesurer avec précision l'orientation de l'échantillon, ce n'est donc pas la position de l'échantillon qui fixe l'angle, mais la position du détecteur. En effet, connaissant la distance séparant l'échantillon du détecteur, on peut facilement calculer la distance h_d devant séparer le détecteur de l'axe du réflectomètre pour mesurer la réflexion à l'angle θ :

$$h_d = L_d \tan(2\theta) \qquad \textit{Eq. 4-36}$$

Une fois la position du détecteur fixée, on règle la position de l'échantillon en optimisant l'intensité réfléchie en fonction de l'angle. Ce protocole de réglage permet de s'affranchir de tous les problèmes d'alignement de l'échantillon.

La réflectivité est le rapport des intensités incidentes et réfléchies. Pour mesurer cette réflectivité, il est nécessaire de caractériser l'intensité des différentes longueurs d'onde présentes dans le faisceau incident. Pour cela, on fait une mesure de faisceau direct : le détecteur est aligné sur l'axe du réflectomètre, sans échantillon. La Figure 4-14 montre l'allure typique de la distribution des longueurs d'onde dans le faisceau direct.

Il existe encore une dernière indétermination : le faisceau de neutron est plus large que l'échantillon, ce qui empêche la détermination de l'intensité exacte du faisceau incident qui se réfléchit sur l'échantillon. On se place donc systématiquement dans une gamme de nombre d'onde qui inclut le nombre d'onde critique en dessous duquel on a réflexion totale. Ce plateau de réflectivité totale (sur lequel la réflectivité est égale à un) permet de normaliser la courbe de réflectivité.

Les courbes obtenues sont traitées comme décrit dans le chapitre précédent, en ajustant la courbe de réflectivité calculée à la courbe expérimentale. On obtient un profil de densité de longueur de diffusion dont on peut tirer le profil de fraction volumique des différentes espèces présentes. Ce profil de fraction volumique nous donne directement accès à l'épaisseur des interfaces étudiées.

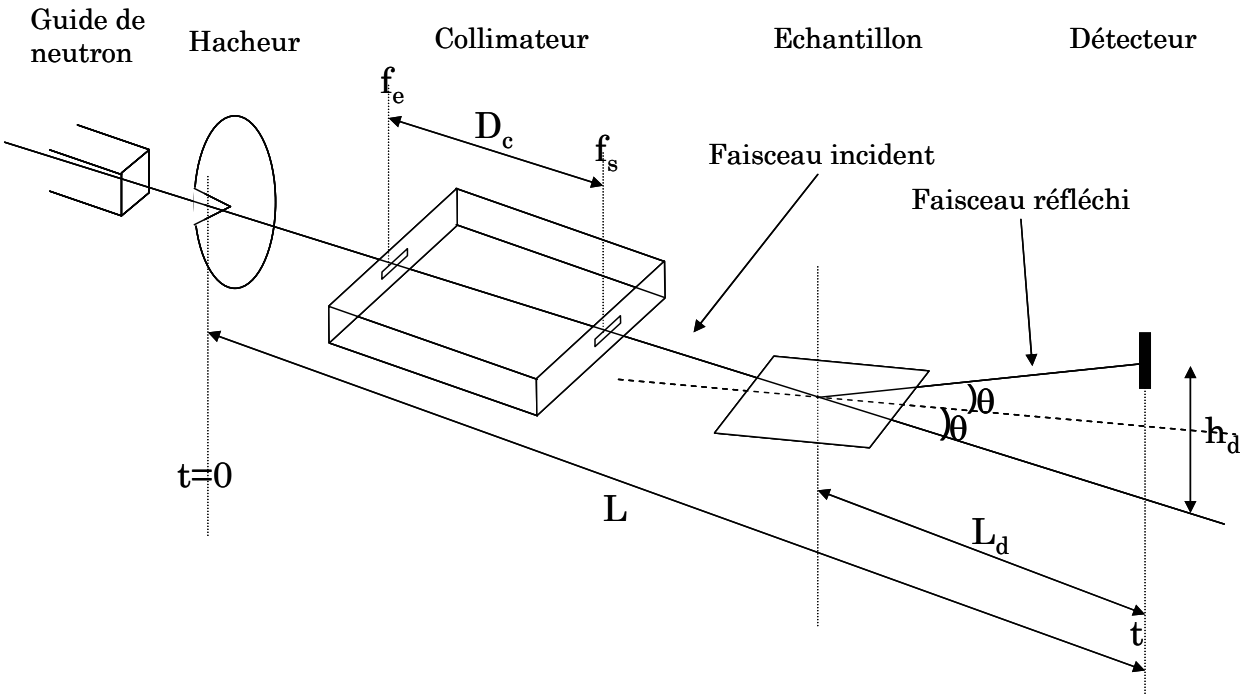


Figure 4-13 : Schéma fonctionnel du réflectomètre EROS

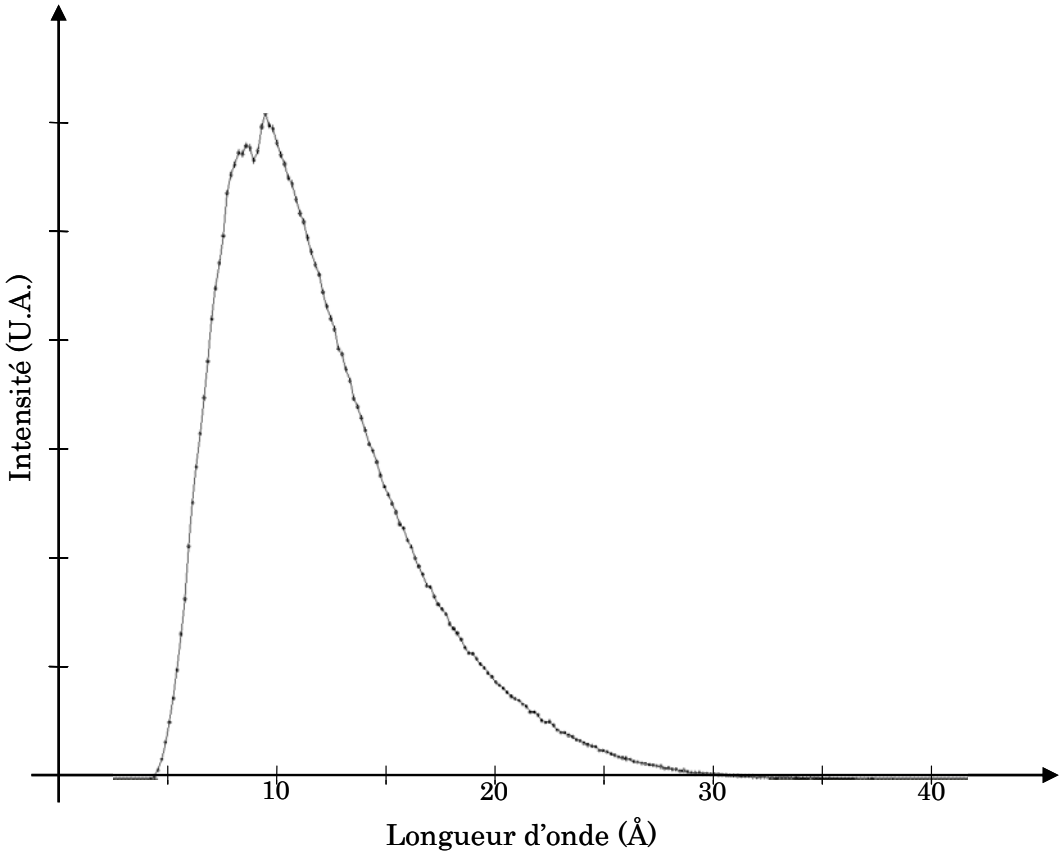


Figure 4-14 : Distribution des longueurs d'onde dans le faisceau de neutron.

4.4. Caractérisation des interfaces entre polymères faiblement immiscibles

Les expériences de DSC effectuées sur des mélanges de polymères (cf. § 2.1.5) nous ont donné des informations qualitatives sur la miscibilité de différents élastomères avec le polybutadiène. Cependant, les résultats d'adhérence obtenus pour ces couples de matériaux suggèrent de grandes différences de structure pour ces interfaces et cette première caractérisation qualitative de la miscibilité est très insuffisante pour comprendre les phénomènes mis en jeu.

En effet, dans le cas où les polymères sont immiscibles au sens de la DSC, l'interface entre les deux matériaux est plus ou moins abrupte, la largeur d'interface étant fonction du paramètre d'interaction de Flory et de la masse des polymères comme nous l'avons décrit précédemment (4.2). On attend a priori un effet relativement important de cette structure interfaciale sur les propriétés d'adhérence d'un couple de polymères fondus. Cette corrélation entre la structure de l'interface et l'adhérence entre polymères a été démontrée dans de nombreux autres systèmes expérimentaux : effet de la présence de polymères diblocs à l'interface, co - réticulation, effet d'interpénétration dans les vitreux (cf. § 1.2.2.3).

La compréhension des expériences d'adhérence présentées dans ce chapitre nécessite donc la caractérisation de cette structure interfaciale. La réflectivité des neutrons est une technique expérimentale tout à fait adaptée à la caractérisation de ces interfaces à l'équilibre thermodynamique qui nous a permis d'une part de mesurer cette profondeur d'interpénétration, et d'autre part d'évaluer le paramètre d'interaction de Flory des différents couples de polymères étudiés. Ces expériences ont été réalisées dans un

premier temps à température ambiante, puis nous avons étudié l'effet de la température sur la structure des interfaces.

Ces travaux ont été menés au Laboratoire Léon Brillouin du Commissariat à l'Energie Atomique à Saclay, en étroite collaboration avec Alain Menelle et Fabrice Cousin du LLB, et Yvette Tran du laboratoire PPMD de l'ESPCI.

4.4.1. Choix du système expérimental

Comme nous l'avons souligné dans le § 4.3.3, la réflectivité des neutrons nécessite d'avoir un bon contraste neutronique entre les différents composants de l'échantillon. Pour cela, on utilise généralement un polymère hydrogéné et un polymère deutéré.

Le polybutadiène est notre polymère de référence pour les expériences d'adhérence, nous avons donc choisi d'utiliser un polybutadiène deutéré (lePB-D150K) dont l'interface avec les autres polymères hydrogénés, sera étudiée. La réflectivité des neutrons ne permet d'étudier que des systèmes aux interfaces abruptes et ayant atteint l'équilibre thermodynamique. Nous avons donc caractérisé les interfaces entre ce polybutadiène deutéré et tous les polymères immiscibles avec le PB : les SBR à fort taux de styrène (SBR40%80k, SBR40%160k, SBR40%240k et SBR40%Tg-50), l'EPDM, le PDMS et le PIB.

4.4.2. Préparation des échantillons

Il s'agit de réaliser des assemblages de deux couches liquides très visqueuses sur une surface lisse à l'échelle d'un faisceau de neutrons. Nous avons utilisé des wafers de silicium de 2 pouces de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, suffisamment rigides pour pouvoir s'affranchir de toute déformation du substrat.

Le polybutadiène deutéré a été chimiquement greffé sur la galette de silicium, pour éviter tout problème de démouillage, du à sa faible affinité pour le substrat. Ce dépôt s'effectue par spin-coating du PB deutéré après fonctionnalisation préalable de la surface de la galette de silicium avec un agent de couplage. Ce protocole permet d'obtenir un film présentant un très bon état de surface et dont l'épaisseur est très bien contrôlée.

Le dépôt de la seconde couche liquide pose plus de problèmes. En effet, il n'est pas possible de spin-coater cette seconde couche par dessus la première, car ces deux élastomères ont une structure proche et sont solubles dans les mêmes solvants. Une méthode classique pour réaliser les doubles couches dans ce cas de figure est la technique de flottage, mais cette technique ne fonctionne bien qu'avec des polymères vitreux. Nous avons réussi à mettre au point une technique de transfert qui utilise un film de polymère vitreux comme support pour faire flotter une couche d'élastomère.

Cette dernière manipulation permet d'obtenir les doubles couches de polymères fondus.

4.4.2.1. Fonctionnalisation des substrats de silicium

Les polymères utilisés ont une affinité très faible pour la couche de silice qui se trouve à la surface du substrat de silicium. Cela se traduit par un démouillage du polymère sur le silicium qui peut prendre plusieurs heures, étant donné la grande viscosité des produits utilisés. Malgré cette cinétique lente, ce problème reste critique, une expérience de réflectivité de neutrons durant généralement entre deux et huit heures. Ce problème a été réglé par une fonctionnalisation de la surface du silicium par greffage de mercaptosilanes.

Nous avons utilisé le même protocole de greffage que pour la préparation des échantillons pour les expériences de tack. Après greffage de l'agent de couplage sur le substrat de silicium, le polybutadiène est spin-coaté (solution de polybutadiène dans le toluène à environ 1% en masse, vitesse de spin-coating de 2500 T/min) sur le wafer et les fonctions mercapto, en bout de chaîne alkyl des agents de couplage, peuvent réagir avec

les doubles liaisons carbone – carbone du polymère, assurant une liaison covalente entre le polymère et le substrat. Le protocole expérimental précis a été décrit dans le chapitre précédent (cf. § 3.1.4).

Ce greffage de l'élastomère sur le substrat de silicium assure la stabilité du film mince (de l'ordre de 60 nm) et empêche son démouillage, permettant la mise en place des doubles couches d'élastomères.

4.4.2.2. Transfert de la seconde couche d'élastomère

La mise en place de la couche supérieure d'élastomère se fait par une variante de la méthode dite de flottage. Cette technique, très classiquement utilisée pour la préparation de doubles couches de polymères, consiste à décoller un film polymère de son substrat en le plongeant lentement avec une légère inclinaison dans l'eau distillée. Si l'interaction substrat/polymère est moins forte que l'interaction eau/substrat, l'eau va doucement s'insérer entre le substrat et le film hydrophobe qui va flotter à la surface du liquide. Ce film flottant est ensuite aisément manipulable.

Si on fait flotter un film d'élastomère hydrophobe, le film n'est pas stable. En effet, la tension de surface entre l'élastomère et l'eau est très forte, le film d'élastomère va alors se rétracter (il se comporte comme un liquide très visqueux) pour diminuer sa surface de contact avec l'eau. Le film obtenu aura une épaisseur mal définie et un mauvais état de surface. Pour pouvoir manipuler ces élastomères, il est nécessaire de donner au film une certaine rigidité qui l'empêche de se rétracter. Nous avons utilisé des doubles couches PMMA/élastomère, le PMMA (polymère vitreux à température ambiante) apportant la rigidité nécessaire au film.

Pour cela, il faut tout d'abord fabriquer une double couche PMMA/élastomère. On commence par spin-coater une première couche de PMMA sur une lame de verre (solution à 2% de PMMA dans le MEK, vitesse de spin-coating 2500 T/min). On effectue ensuite un second spin-coating avec une solution de l'élastomère à étudier (pour le PDMS solution à 1% dans l'octane et solution à 5% dans le CCl_4 pour le PIB, l'EPDM et les SBR). L'octane et le CCl_4 sont des non solvants du PMMA, ce qui permet de spin-coater successivement les deux couches.

La double couche PMMA/Elastomère est flottée dans un cristallisoir d'eau milli Q (18 MΩ). On effectue ensuite le transfert de la double couche sur le wafer greffé PB, puis le rinçage à l'acétone permettant d'enlever le PMMA. Le protocole utilisé est résumé sur Figure 4-15.

Les premiers essais ont montré que ces doubles couches ne sont pas toujours stables. En effet des films très fins (de l'ordre de 50 nm) de PIB ou de SBR ne sont pas stables sur le film de PB. On observe un démouillage dans les heures suivant la mise en place de la double couche. Pour ces cas défavorables, nous avons choisit de travailler avec des films de l'ordre de 500 nm pour l'élastomère de la couche supérieure. Cette plus grande épaisseur confère au film la stabilité nécessaire à l'expérience de réflectivité. Le problème de démouillage ne s'est pas présenté pour le PDMS, nous avons donc pu travailler avec un film de 50 nm environ pour ce polymère.

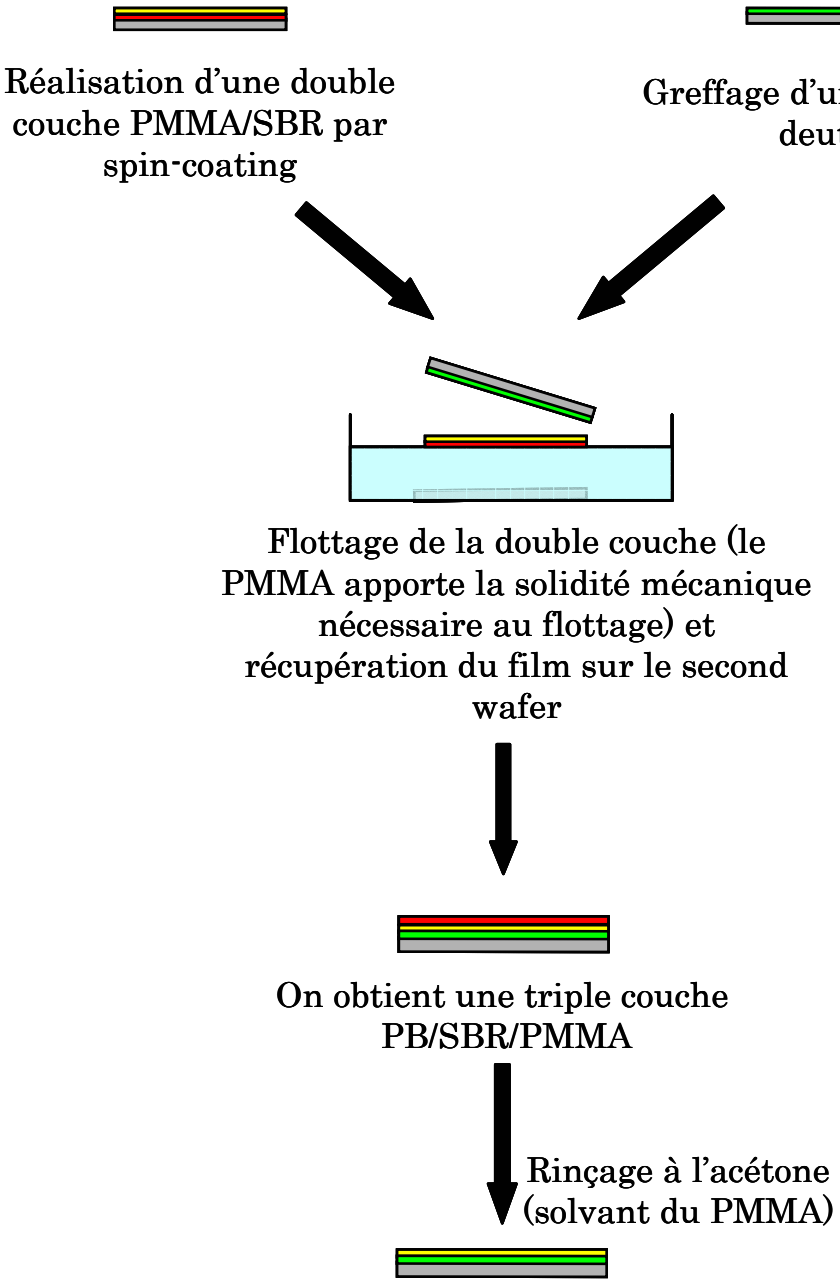


Figure 4-15 : Fabrication des doubles couches d'élastomère par spin – coating et transfert par flottage.

4.4.2.3. Validation du protocole de fabrication des échantillons.

Nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire d'avoir des doubles couches dont la rugosité est très faible à plusieurs échelles pour caractériser l'interpénétration par réflectivité des neutrons. Pour valider notre protocole, il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques expérimentales permettant de mesurer cette rugosité.

Nous avons utilisé l'ellipsométrie pour cartographier des échantillons à grande échelle et nous assurer de leur homogénéité sur des distances supérieures à la longueur de cohérence des neutrons. Nous avons donc, à l'aide de platines micrométriques fixées au porte échantillon de l'ellipsomètre, quadrillé des surfaces de quelques millimètres carrés à quelques centimètres carrés en mesurant régulièrement l'épaisseur de polymère déposé. Ces mesures par ellipsométrie représentent une mesure moyenne sur la section du faisceau laser de l'ellipsomètre, de l'ordre de 0.2mm*0.2 mm.

La Figure 4-16 montre les profils obtenus pour des surfaces de PB spin-coaté sur wafer de silicium. Nous avons tout d'abord balayé une surface de 2 cm sur 2 cm par pas de 2.5 mm. L'écart type sur les 81 mesures effectuées est de 0.8 nm, ce qui est très satisfaisant. Nous avons ensuite cartographié plus précisément une zone de 3.4 mm sur 4 mm par pas de 0.2 mm. L'écart type sur les 340 mesures effectuées est de 0.4 nm. La couche de PB spin-coatée sur le silicium est donc très homogène à l'échelle de l'ellipsométrie.

La Figure 4-17 montre les profils obtenus pour des surfaces de SBR transférés sur le PB spin-coaté par notre méthode de transfert. Là encore, nous avons cartographié l'échantillon à deux échelles : un premier quadrillage par pas de 0.2 mm d'un carré de 1 cm de côté, puis un second, par pas de 0.15 mm sur une surface de 3 mm de côté. Les écarts types mesurés sont respectivement de 1.4 et de 1.2 nm, ce qui est satisfaisant.

Nous avons également réalisé quelques clichés AFM pour s'assurer de l'homogénéité de la surface de l'échantillon à l'échelle de la longueur de cohérence des neutrons. Là aussi, la rugosité mesurée est de l'ordre du nanomètre. La Figure 4-18 montre ces images AFM.

Pour finir, nous avons caractérisé la rugosité d'une simple couche de polybutadiène deutéré par réflectivité des neutrons. Cette rugosité ne dépasse pas quelques Angströms.

La méthode de synthèse des doubles couches élastomère – élastomère a été validée par ces diverses caractérisations, et nous avons pu passer à l'étude de ces interfaces en réflectivité.

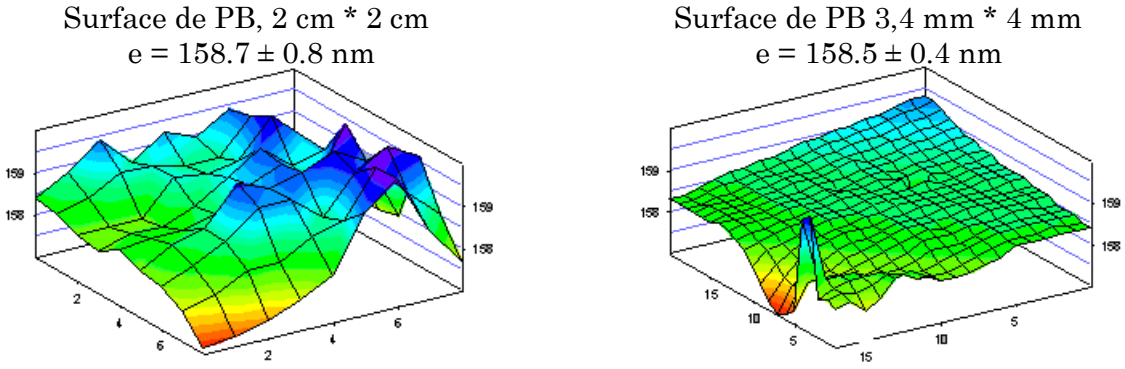


Figure 4-16 : Cartographie de surfaces de PB par ellipsométrie

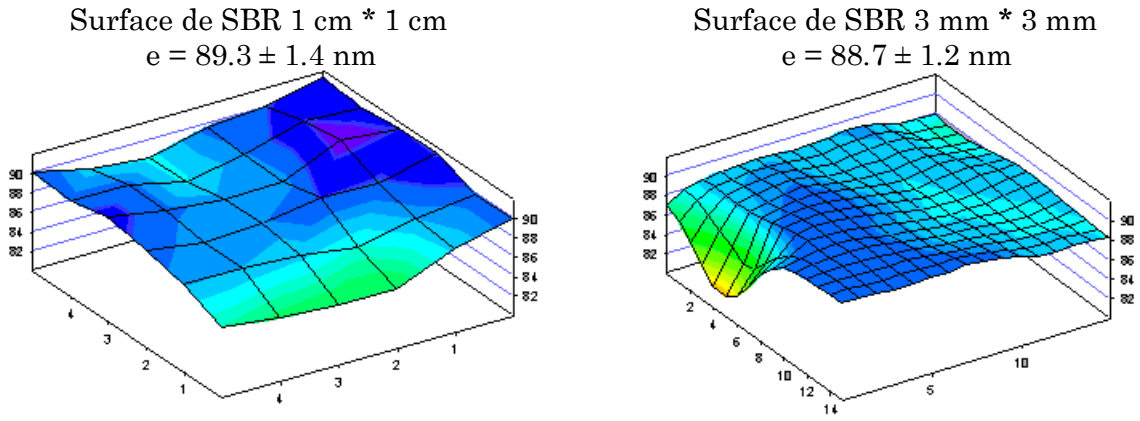
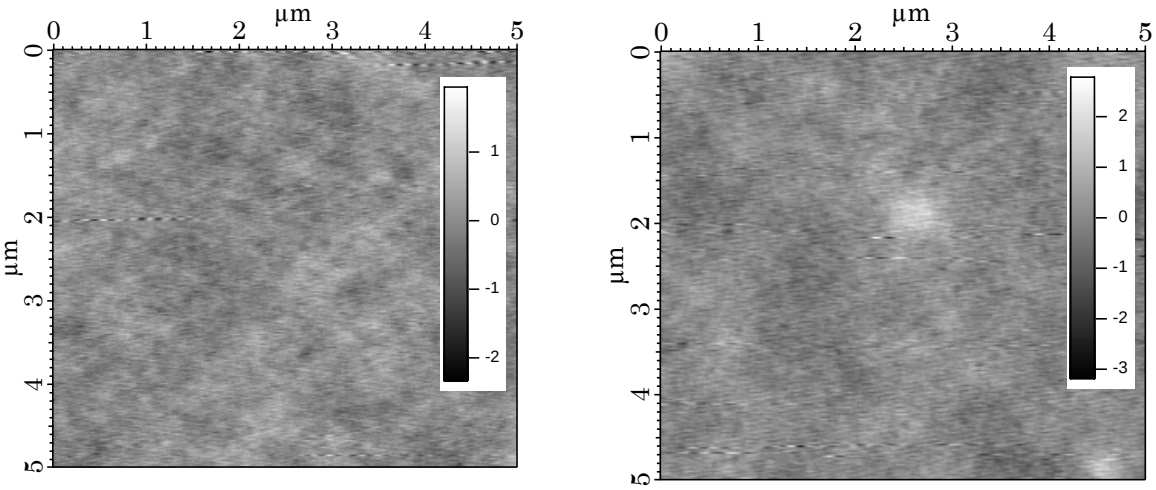


Figure 4-17 : Cartographie de surfaces de SBR transférés sur PB par ellipsométrie.



a) Double couche PMMA/SBR sur substrat Si avant flottage

b) Double couche SBR/PB obtenue par transfert sur PMMA

Figure 4-18 : Images AFM des surfaces de polymère. L'échelle en niveau de gris est en nanomètre.

4.4.3.Mesures des largeurs d'interface et détermination des profils de concentration par réflectivité des neutrons

4.4.3.1. Choix d'un modèle et ajustement des courbes expérimentales

Le traitement des courbes expérimentales de réflectivité se fait par ajustement numérique de la courbe de réflectivité calculée à partir d'un modèle décrivant l'échantillon. La première chose à faire est donc de choisir un tel modèle.

Le modèle que nous avons utilisé est représenté sur la Figure 4-19. Il est constitué d'un substrat de silicium sur lequel se trouve une couche d'oxyde. Sur cette couche d'oxyde, se trouve une couche mince d'agent de couplage hydrogéné. On a ensuite une couche de PB deutéré et une couche de polymère hydrogéné. Chaque interface est caractérisée par une rugosité représentée par une fonction erreur.

Le logiciel de traitement des données utilisé calcule la réflectivité théorique de ce modèle dans la gamme de nombre d'onde sondée expérimentalement. Il ajuste ensuite cette courbe théorique à la courbe expérimentale, les paramètres ajustables étant les épaisseurs des différentes couches, leurs densités de longueur de diffusion et leurs rugosités (il est nécessaire pour mener à bien ce calcul de fixer une valeur de départ pour chacun des paramètres du modèle).

On a trois paramètres ajustables par couche, soit 12 paramètres pour notre modèle ! Le nombre de degré de liberté de l'ajustement est donc très important, ce qui rend l'ajustement très délicat (en fait, il existe probablement plusieurs solutions). Il est donc nécessaire d'effectuer des caractérisations supplémentaires de l'échantillon, pour connaître la valeur de certains de ces paramètres indépendamment de l'expérience de réflectivité.

Les épaisseurs de couche sont mesurées par ellipsométrie à chaque étape de la synthèse de l'échantillon : après le nettoyage piranha, après le greffage de l'agent de couplage, après le spin-coating de la première couche, et enfin après le transfert de la seconde couche. Nous avons également mesuré avec précision la densité de longueur de diffusion du PB deutéré en mesurant la réflectivité d'une couche mince de PB deutéré seule. Les ordres de grandeur des densités de longueur de diffusion des polymères hydrogénés sont également connus, et permettent de faciliter les ajustements.

La Figure 4-20 représente la courbe expérimentale de réflectivité et la courbe calculée et ajustée à partir du modèle pour une double couche PB - PDMS. On a un excellent accord entre les deux courbes. Il est néanmoins nécessaire de vérifier après l'ajustement que les valeurs finales des paramètres ajustables correspondent bien aux valeurs mesurées précédemment, durant la fabrication des échantillons.

La Figure 4-21 représente les épaisseurs des couches de polymères mesurées par ellipsométrie en fonction des valeurs obtenues après ajustement de la courbe expérimentale par notre modèle. L'ensemble de ces points se trouve sur une droite d'équation x=y, ce qui montre bien la cohérence de notre ajustement numérique et des mesures réalisées préalablement.

Les valeurs de rugosité obtenues à l'issue de cet ajustement nous donnent donc accès de manière très fiable à l'épaisseur de l'interface polymère deutéré / polymère hydrogéné de l'échantillon dont nous avons mesuré la réflectivité.

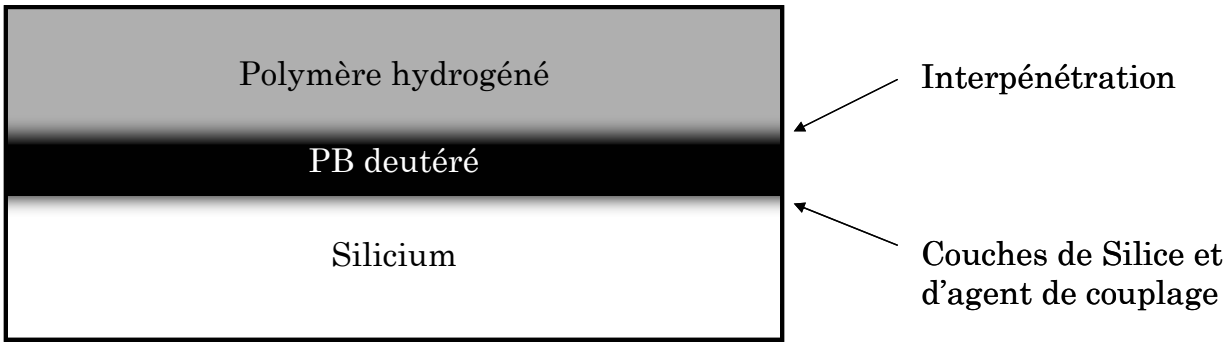


Figure 4-19 : Modèle choisit pour décrire les échantillons caractérisés par réflectivité

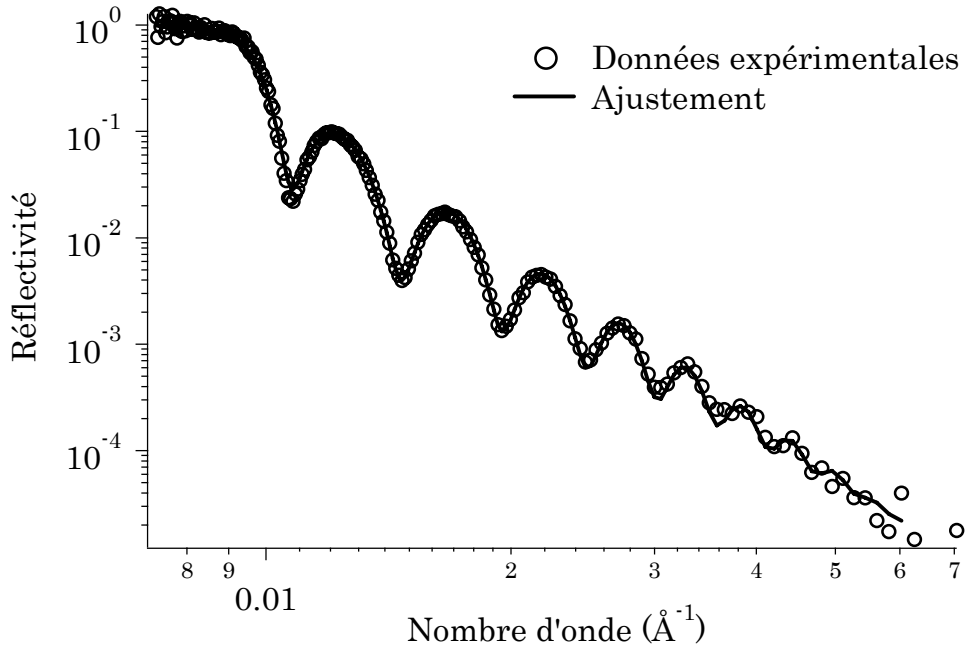


Figure 4-20 : Courbe de réflectivité expérimentale (symboles) et ajustement par le modèle (courbe en trait plein)

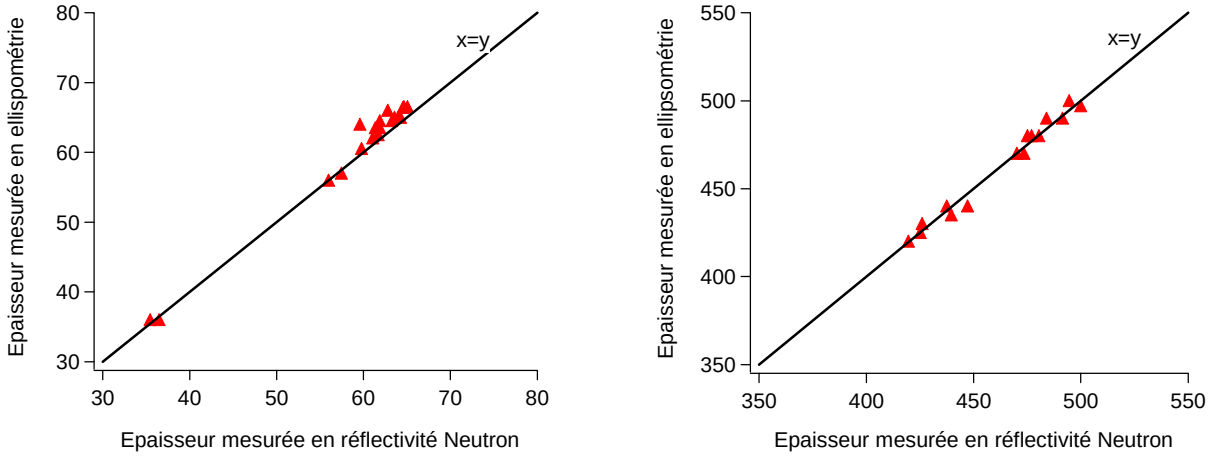


Figure 4-21 : Corrélation entre les épaisseurs mesurées en ellipsométrie et les épaisseurs obtenues lors de l'ajustement des courbes de réflectivité (échelle en nm).

4.4.3.2. Calcul de la profondeur d'interpénétration

Les largeurs d'interface déterminées précédemment ne sont pas égales aux interpénétrations. En effet, comme il a été exposé au § 4.2.3, il faut, pour obtenir l'interpénétration réelle, soustraire à cette valeur l'amplitude des ondes capillaires. On a vu dans le premier chapitre que cette amplitude s'écrit :

$$\left\langle \Delta z^2 \right\rangle \approx \frac{3w}{\pi \rho a^2} \ln\left(\frac{2.10^5}{w} \right) \qquad \textit{Eq. 4-12}$$

avec w la profondeur d'interpénétration, ρ la densité et a la longueur de persistance du polymère. Le problème reste la détermination de a. En effet, la longueur de persistance est ici particulièrement difficile à évaluer dans la mesure où on a deux polymères différents, à une interface (cette donnée est tabulée pour un grand nombre de polymères, mais dans le fondu).

Nous développerons plus précisément ce point dans la partie suivante, lors de la présentation des différents résultats.

4.4.4.Mesures de réflectivité des neutrons à température ambiante

4.4.4.1. Estimation de *a* dans le cas de l'interpénétration du PB-D 150K avec les SBR à fort taux de styrène

Nous avons mesuré la réflectivité de doubles couches formés de PB-D150K et des différents SBR à fort taux de styrène : SBR40%80K, SBR40%160K, SBR40%240K et SBR40%Tg-50. Dans le cas où on dispose de plusieurs masses, on peut déterminer a directement à partir des résultats de réflectivité. En effet, l'Eq. 4-7 peut se réécrire :

$$\chi = \frac{a^2}{9w^2} + 2\ln 2\left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right) \qquad \textit{Eq. 4-37}$$

Les microstructures de ces 3 SBR étant identiques, les courbes $\chi=f(a)$ devraient théoriquement se couper en un seul point qui donnera les bonnes valeurs de χ et de a. Ceci suppose de connaître w, qui est l'interpénétration, hors nous ne connaissons que la valeur de la largeur d'interface. Nous avons donc procédé comme suit : on trace les courbes $\chi=f(a)$ en prenant la largeur de l'interface pour w. Ceci nous donne une valeur approximative de a. On utilise cette valeur de a pour calculer l'amplitude des ondes capillaires et corriger w. On réinjecte cette valeur de w dans l'expression de χ, et on obtient une nouvelle valeur de a, plus précise. On recalcule l'amplitude des ondes capillaires, puis w, et on répète l'opération jusqu'à converger vers une valeur fixe de a. Les trois courbes ne sont bien entendu pas exactement concourantes, et définissent en fait un intervalle de valeurs possibles pour a. Nous avons mesuré la valeur de a au centre de cet intervalle, et nous avons définit la barre d'erreur sur la mesure à partir des bornes de l'intervalle.

Nous avons considéré que a est le même pour le SBR40%Tg-50, sa microstructure étant très proche de celle des trois autres SBR.

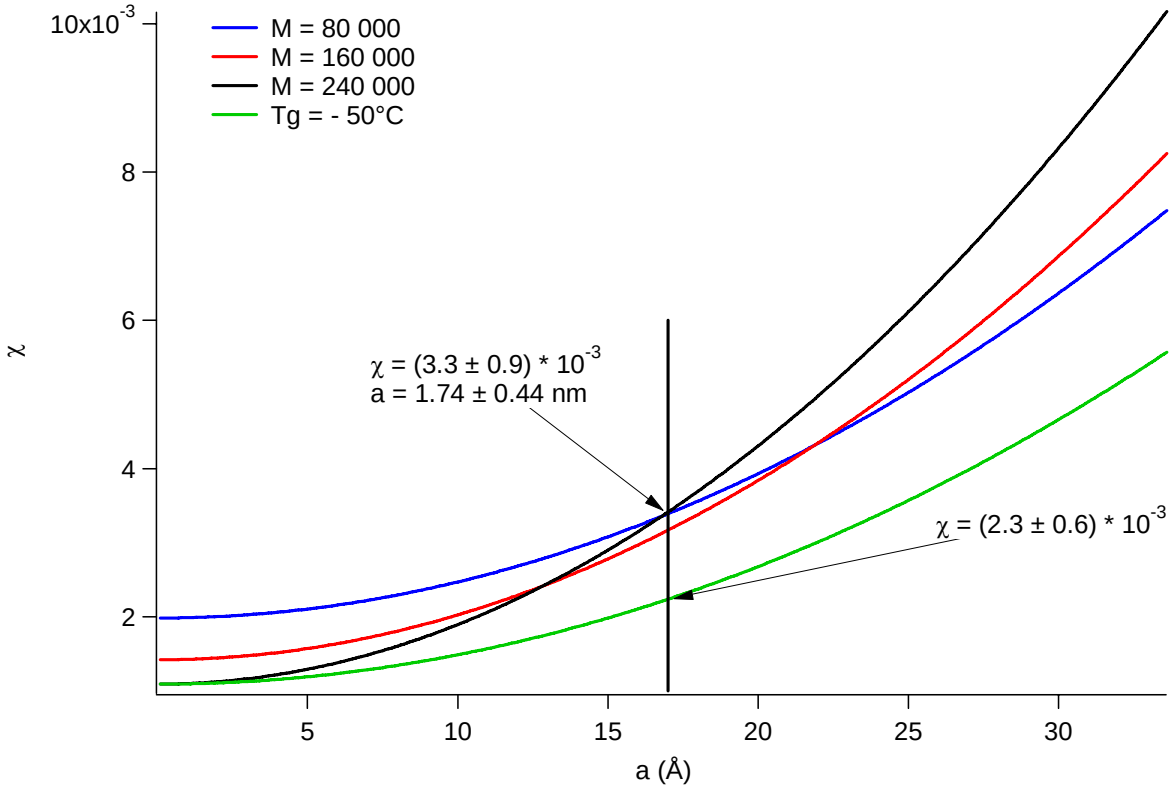


Figure 4-22 : Evaluation de la longueur de persistance et du paramètre d'interaction de Flory pour les SBR à fort taux de styrène de masses variables.

La Figure 4-22 montre les courbes $\chi=f(a)$ obtenues après convergence du calcul pour les 4 SBR En plus de permettre la détermination précise des profondeurs d'interpénétration, cette technique permet d'évaluer les paramètres d'interactions des différents couples de polymère étudiés. Nous avons mesuré une valeur de 17,4 Å pour *a*, avec une barre d'erreur de l'ordre de 5 Å.

4.4.4.2. Cas du PIB, de l'EPDM et du PDMS

Nous avons également mesuré la réflectivité de doubles couches composées de PB-D150K et de PIB, d'EPDM ou de PDMS.

Pour ces trois polymères, nous ne disposons pas des données nécessaires à la détermination précise de la longueur de persistance (une seule masse moléculaire disponible pour chaque polymère). Pour ces différents polymères, la longueur de persistance est de l'ordre de 5 Å dans le fondu. Nous avons mesuré pour les SBR une longueur de persistance à l'interface de l'ordre de 17 Å, ce qui est bien supérieur à la valeur tabulée pour le fondu (également de l'ordre de 5Å). D'autres équipes ont mesuré par réflectivité la longueur de persistance à l'interface entre deux polymères. Par exemple, Stamm[1] mesure une longueur de persistance de 16 Å pour le polystyrène à une interface polystyrène/poly(p-methylstyrène). La longueur de persistance « apparente » mesurée à l'interface, semble donc en règle générale plus élevée que celle du fondu.

Ces données nous permettent d'évaluer l'ordre de grandeur de ce paramètre. Nous avons considéré que la longueur de persistance pour le PIB, l'EPDM et le PDMS à l'interface avec le PB est comprise entre 10 et 20 Å.

Cet intervalle de valeurs possibles pour *a* nous a permis de calculer approximativement l'amplitude des ondes capillaires et d'en déduire la valeur réelle de l'interpénétration pour les interfaces entre le PB-D150K et ces trois polymères.

4.4.4.3. Estimation du paramètre d'interaction de Flory χ à partir des données de réflectivité

Pour les quatre SBR, la détermination du paramètre de Flory χ se fait graphiquement, à partir des courbes présentées sur la Figure 4-22.

Pour les 3 autres polymères, χ est calculable à partir de la valeur de l'interpénétration et de la longueur de persistance. En effet, à partir de l'Eq. 4-6 on peut aisément obtenir la relation : :

$$\chi = \frac{a^2}{6w^2} \qquad \textit{Eq. 4-38}$$

Ces derniers résultats restent très approximatifs : d'une part cette relation n'est correcte que dans l'hypothèse des masses infinies (hypothèse très raisonnable dans ce cas, l'interpénétration étant faible devant la taille des molécules pour ces différents polymères), et d'autre part les valeurs de *a* et de *w* ne sont pas connues avec une grande précision.

4.4.4.4. Présentation des résultats et discussion

Nous avons utilisé les techniques décrites dans le paragraphe précédent pour calculer les interpénétrations aux interfaces et les paramètres de Flory pour les différents couples de polymères, à partir des épaisseurs d'interface mesurées.

Le Tableau 4-3 regroupe les différents résultats obtenus. Les épaisseurs d'interface mesurées s'étendent de quelques nanomètres pour le PDMS à une vingtaine de nanomètres pour les SBR. L'amplitude des ondes capillaires reste cependant du même ordre de grandeur pour l'ensemble des couples de polymère, même si elle décroît légèrement avec la largeur d'interface. La correction apportée a donc d'autant plus d'importances que l'interface est étroite : les ondes capillaires représentent environ 10% de la largeur d'interface pour les systèmes PB-D150K / SBR, et environ 40% pour le système PB-D150K / PDMS.

La Figure 4-23 représente les profils de fraction volumique de PB-D150K pour ces différentes interfaces. Ces profils ont été supposés symétriques par notre modèle et sont donc représentés par une fonction erreur.

L'interface la plus abrupte est celle du couple PB-D150K / PDMS, avec une interpénétration *w* de 16 Å et un paramètre de Flory élevé de 0.15. Le PIB présente une interface très légèrement plus large, de l'ordre de 30 Å, pour un χ de 0.04. Cette interface reste d'une épaisseur faible devant la taille d'une pelote statistique. L'EPDM a une interpénétration encore plus importante, de l'ordre de 80 Å et un χ de 0,006. Les dimensions de l'interface EPDM / PB-D150K se rapprochent des tailles caractéristiques des molécules (le rayon de giration du PB-D150K estimé à partir des données de SEC-triple détection est de l'ordre de 150 Å). Les largeurs d'interpénétration obtenues pour les quatre SBR sont de l'ordre de grandeur de la taille d'une pelote statistique.

Les résultats obtenus pour les trois SBR de même microstructure mais de masses différentes sont en bon accord avec les prévisions théoriques : on retrouve bien une

Polymère	Largeur d'interface (Å)	Profondeur d'interpénétration (Å)	χ
SBR40%Tg-50	228 ± 5	204 ± 6	0,0023 ± 0,0006
SBR40%80K	207 ± 10	184 ± 10	0,0033 ± 0,0009
SBR40%160K	188 ± 5	165 ± 6	0,0033 ± 0,0009
SBR40%240K	165 ± 10	144 ± 10	0,0033 ± 0,0009
EPDM	100 ± 5	82 ± 6	0,006 ± 0,002
PIB	42 ± 5	30 ± 7	0,04 ± 0,02
PDMS	26 ± 4	16 ± 5	0.15 ± 0,05

Tableau 4-3 : Résultats des expériences de réflectivité à température ambiante.

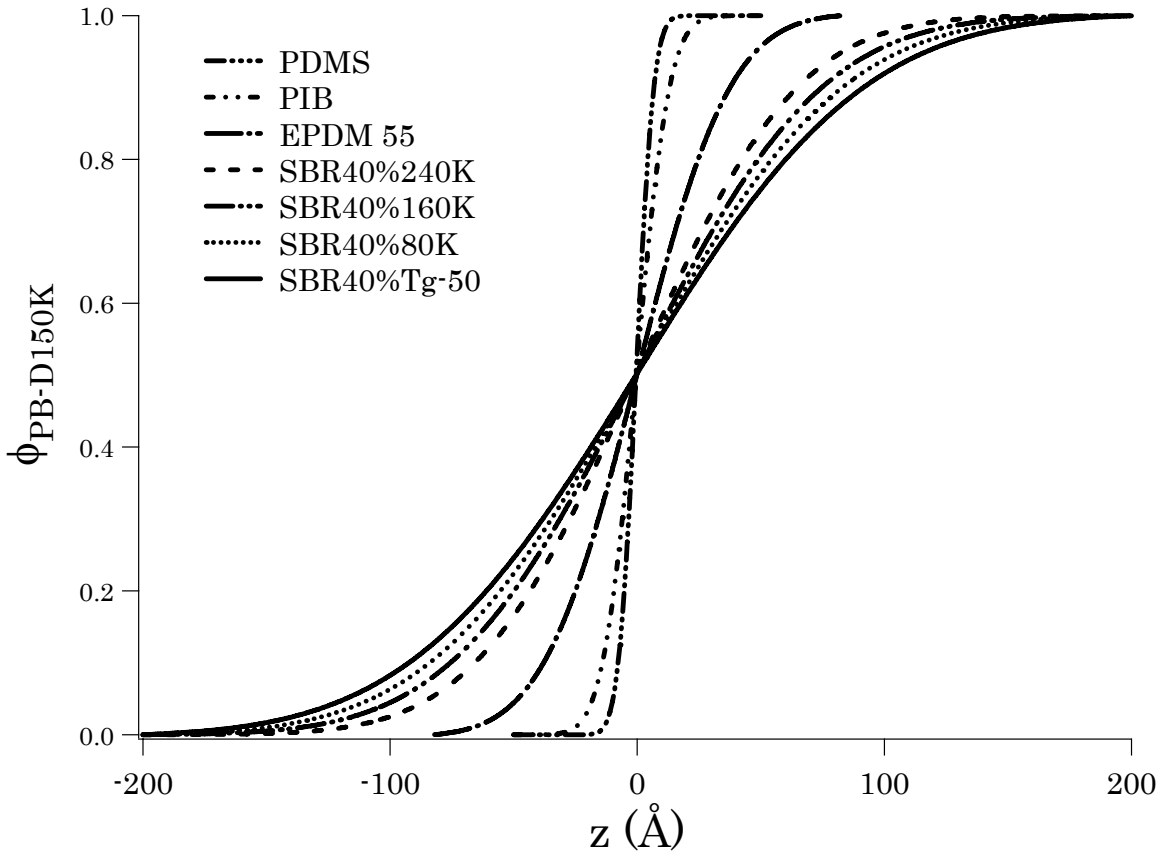


Figure 4-23 : Profil d'interpénétration des différents systèmes.

augmentation de l'interpénétration lorsque la masse diminue, comme le prédisent les résultats théoriques de Broseta.

En revanche, le SBR40%Tg-50 a, malgré sa masse moléculaire de 160 000 g/mol, une interpénétration plus grande que celle des trois autres SBR, et notamment du SBR40%80K, de masse plus faible. L'immiscibilité des SBR avec le PB est directement reliée au taux de styrène. Le taux de styrène du SBR40%Tg-50 est de 36%, alors qu'il est de 39 à 40% pour les trois autres. De très faibles différences de taux de styrène ont donc des conséquences bien plus importantes sur la miscibilité que de grandes variations de masse. On retrouve ce résultat dans les valeurs du paramètre d'interaction : il est de 0,0033 pour les SBR40%80K, SBR40%160K et SBR40%240K et de 0,0023 pour le SBR40%Tg-50.

4.4.5. Effets de la température sur l'interpénétration et sur le paramètre de Flory.

Nous avons effectué une série de mesures de réflectivité à différentes températures sur des interfaces SBR / PB-D150K. Nous avons balayé une gamme de température allant de l'ambiante à 100°C en utilisant successivement une chambre régulée par un bain thermostaté (de l'ambiante à 60°C) puis un four (de 60°C à 100°C).

Nous avons utilisé les mêmes techniques de traitement des données que celles présentées plus haut (§ 4.4.4). Nous avons ainsi pu mesurer les variations de l'interpénétration avec la température.

Les théories de Flory-Huggins[4] et de Helfand et Tagami[5], prédisent une variation du paramètre de Flory avec l'inverse de la température et une variation de l'interpénétration à l'interface avec $\chi^{-1/2}$. On s'attend donc au final à :

$$w \propto \sqrt{T} \qquad \textit{Eq. 4-39}$$

Avec la température T en degrés Kelvin.

Le graphique de la Figure 4-24 représente l'interpénétration en fonction de la racine carrée de la température pour les quatre SBR à fort taux de styrène. Les variations de w sont bien linéaires avec $T^{1/2}$, comme le prévoient les théories citées plus haut. On retrouve à toutes température le même classement pour l'interpénétration, avec le SBR40%Tg-50 présentant la plus forte interpénétration, suivi des trois autres SBR, pour lesquels l'interpénétration diminue lorsque la masse moléculaire augmente.

Les variations de w avec la température sont relativement importantes : quand on passe de la température ambiante à 100°C, l'interpénétration augmente pour ces quatre interfaces d'environ 40%.

A partir de ces données nous pouvons également calculer les variations du paramètre de Flory avec la température, en utilisant l'Eq. 4-37. Le paramètre qui permet d'évaluer la miscibilité des deux polymères est en fait le produit du paramètre d'interaction et de l'indice de polymérisation N. Si ce produit est supérieur à 2, les deux polymères sont immiscibles, s'il est inférieur, on a miscibilité.

Bien que cela n'ait pas un intérêt pratique direct, on peut ainsi extrapoler la température pour laquelle le produit χN est égal à 2, c'est-à-dire la température critique de démixtion du couple de polymères. Pour nos assemblages de polymères, cette température n'est pas mesurable directement puisqu'elle se situe au-dessus de la température de dégradation des polymères, qui est de l'ordre de 400°C. La Figure 4-25 représente les variations du produit χN en fonction de l'inverse de la température. Pour

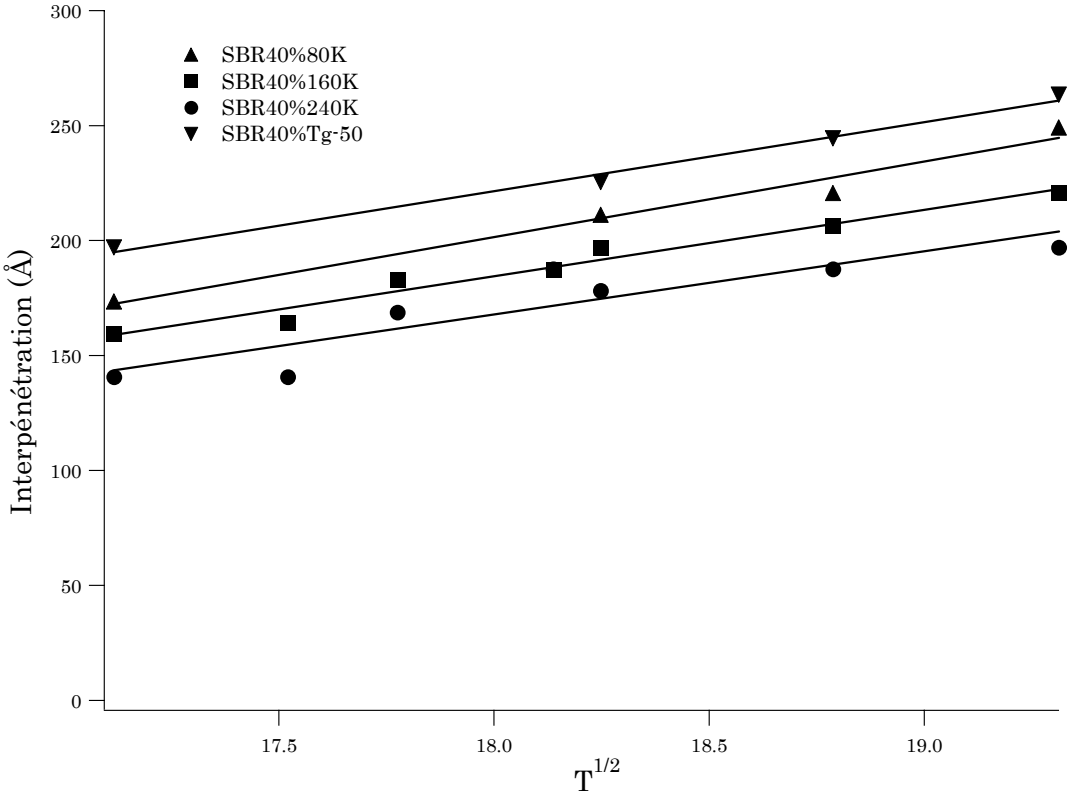


Figure 4-24 : Variations de l'interpénétration avec la racine carrée de la température.

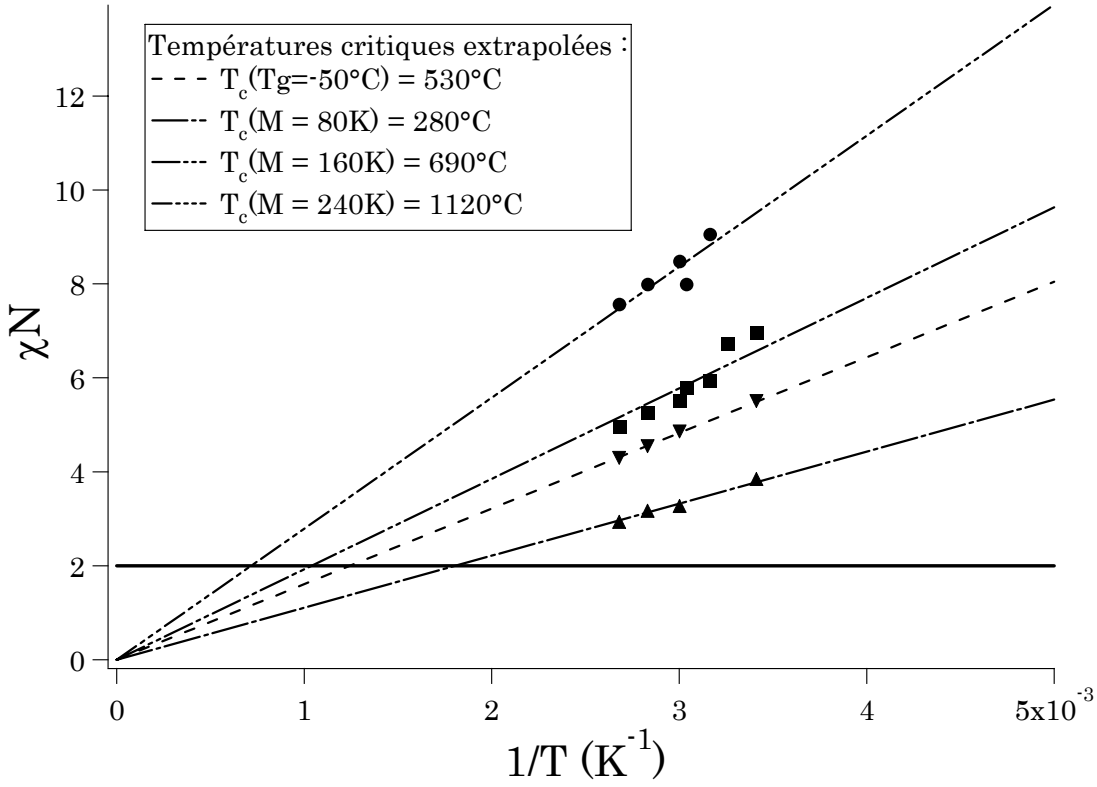


Figure 4-25 : Evaluation des températures critiques de miscibilité. A titre de comparaison, les températures de cuisson sont de l'ordre de 150°C et les températures de décomposition environ 400°C.

les quatre SBR, ces points se regroupent sur des droites d'ordonnée à l'origine égale à 0, ce qui est en parfait accord avec la théorie de Flory Huggins et vérifie également la théorie de Broseta et *al.*

4.4.6. Conclusion sur les expériences de neutrons

Les expériences de réflectivité nous ont permis de caractériser la structure des interfaces polymère – polymère à l'équilibre thermodynamique pour l'ensemble de nos couples de polymères immiscibles. Nous avons ainsi pu mesurer, pour chaque couple de polymères :

- Les profondeurs d'interpénétration
- Les paramètres d'interaction de Flory

D'autre part pour la série de SBR immiscibles nous avons pu déterminer :

- Les variations de ces deux grandeurs avec la température
- Les valeurs des températures critiques de miscibilité

A notre connaissance, ces grandeurs n'avaient pas encore été mesurées sur de tels systèmes fluides à température ambiante, probablement à cause des difficultés expérimentales rencontrées lors de la fabrication des doubles couches. Ces résultats permettent une interprétation des mesures d'adhésion effectuées à l'aide du test de tack présentées au début du chapitre : en effet, les couples de polymère développant l'adhérence la plus faible correspondent aux plus faibles profondeurs d'interpénétration. Nous allons à présent comparer plus quantitativement les résultats obtenus en tack et en réflectivité.

4.5. Corrélation entre la structure des interfaces et les mesures d'adhérence

Nous avons vu au §4.1 que l'adhérence entre deux polymères thermodynamiquement immiscibles pouvait varier sur une très large gamme d'énergie, de quelques J/m² à des énergies totalement comparables aux énergies de cohésion des matériaux étudiés.

Dans le § 4.4 nous avons exposé nos résultats de caractérisation de ces interfaces par réflectivité des neutrons, et plus particulièrement les valeurs de largeur d'interface obtenues.

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats obtenus lors de ces mesures mécaniques et de ces caractérisations et d'établir quels sont les effets de la structure de l'interface sur ses propriétés d'adhérence et sur sa résistance mécanique.

4.5.1. Variation de l'énergie d'adhérence avec l'interpénétration – Interprétation qualitative.

La Figure 4-26 représente l'énergie d'adhérence mesurée lors des expériences de tack en fonction des largeurs d'interpénétration mesurées par réflectivité des neutrons, pour l'ensemble des couples de polymère (PB-H420K sur PDMS, PIB, EPDM et SBR à fort taux de styrène).

On a une bonne corrélation qualitative entre ces deux valeurs : l'énergie d'adhérence est d'autant plus élevée que l'interpénétration est grande. Pour une interpénétration inférieure à 20 Å, l'énergie d'adhérence est quasi nulle, puis augmente jusqu'à atteindre l'énergie de cohésion du PB-H420K pour des interpénétrations de l'ordre de 150 Å.

L'évolution de l'énergie d'adhérence avec l'interpénétration pour les élastomères est assez différente de celle observée pour les polymères vitreux. Dans le cas des vitreux, on a une adhérence quasi nulle à faible interpénétration, puis une croissance extrêmement rapide jusqu'à l'énergie de fracture du matériau. Pour les élastomères, l'augmentation de l'énergie d'adhérence est beaucoup plus progressive. De plus, la croissance de l'adhérence en fonction de l'interpénétration ne se fait pas sur les mêmes échelles caractéristiques dans le cas des vitreux et dans celui des élastomères.

En effet, dans le cas des vitreux l'énergie d'adhérence atteint la valeur de cohésion du matériau pour des interpénétrations de l'ordre de grandeur de la distance entre enchevêtrements (de l'ordre d'une centaine d'Å pour les polymères étudiés par Schnell et *al.*[1]) indépendamment de la masse moléculaire des polymères de part et d'autre de l'interface. En d'autres termes, une amélioration de la miscibilité (i.e. une diminution de χ), n'est efficace que lorsque le degré d'interpénétration est inférieur à la distance moyenne entre points d'enchevêtrements. En revanche, pour les élastomères la saturation est obtenue pour une interpénétration beaucoup plus importante, de l'ordre de grandeur du rayon de giration R_g du polymère qui se déforme lors de notre test.

On peut estimer la distance moyenne entre enchevêtrements et le rayon de giration de ces polymères à partir des données obtenues lors des caractérisations en chromatographie d'exclusion stérique. En effet, en CES, on mesure un rayon hydrodynamique dans l'éluant utilisé qui varie comme $a.N^p$ avec a la taille d'un monomère, p un exposant qui varie typiquement de 0,5 à 0,7 et N l'indice de polymérisation. Le rayon de giration est égal à $a.N^{0,5}$, on peut donc directement l'estimer à partir des valeurs de R_H obtenues pour différentes valeurs de N (obtenues par SEC) et de N_e (obtenues par le module au plateau en rhéologie). Le Tableau 4-4 donne les valeurs de R_g et d_e ainsi obtenues[d].

Ces valeurs de rayon de giration s'échelonnent de 60 à 110 Å pour les SBR, sont de l'ordre de 200 Å pour le PIB et l'EPDM et 150 Å pour le PB-H420K. La distance entre enchevêtrement d_e est comprise entre 20 et 40 Å environ pour l'ensemble de ces polymères qui sont donc très enchevêtrés (ce qui correspond bien à ce qui est attendu au vu de leurs propriétés rhéologiques). La saturation de l'énergie d'adhérence est atteinte pour 150 Å environ, c'est-à-dire pour des degrés d'enchevêtrement à l'interface relativement importants (on a 5 à 10 fois la distance entre enchevêtrement). En fait cette interpénétration est de l'ordre de grandeur de la taille des molécules de PB, ce qui

[d] Les valeurs de Rg pour le PIB et l'EPDM sont très approximatives et probablement surestimées, car nous ne disposions que d'une seule masse. Nous avons utilisé pour l'estimation les données obtenues le long de la distribution de masse, mais les données sont regroupés sur une gamme de N très faible et sont relativement imprécises.

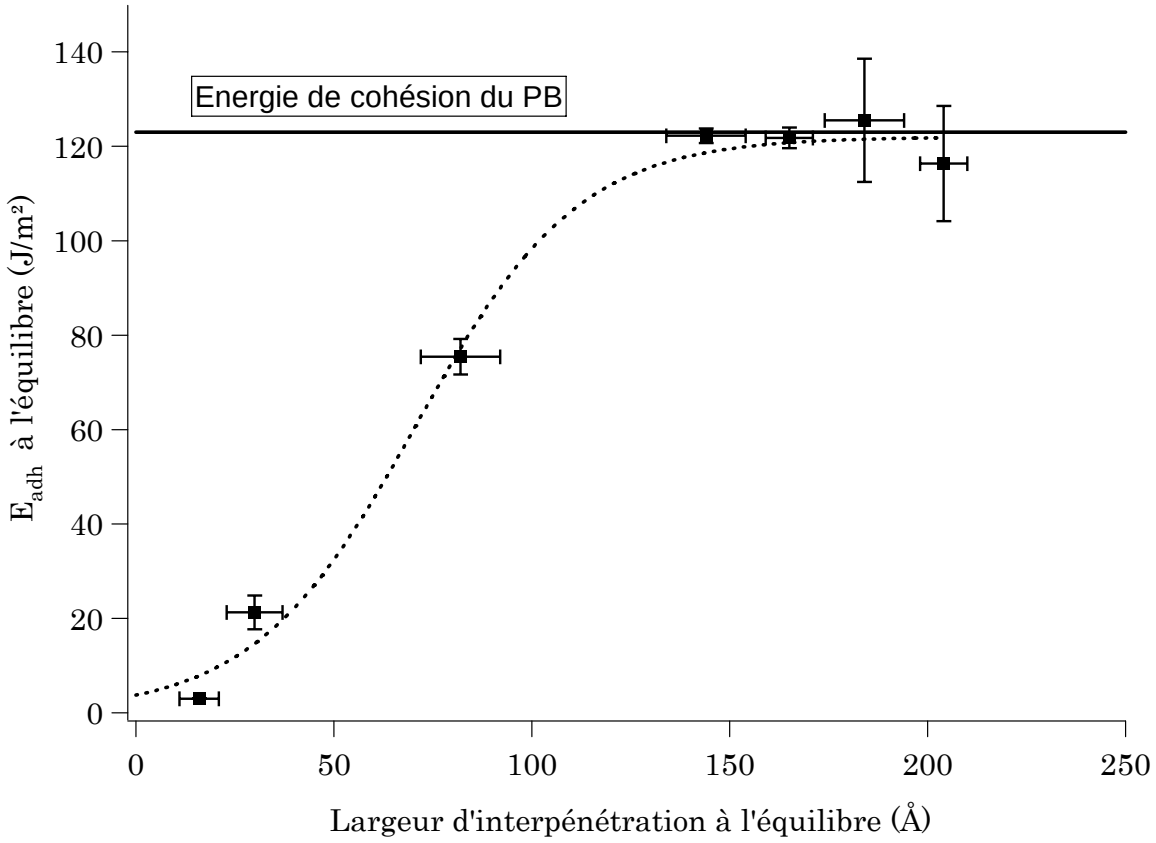


Figure 4-26 : Variation de l'énergie d'adhésion avec la largeur d'interpénétration à l'équilibre thermodynamique

Polymère	N	d_e (Å)	Rg (Å)
PB-H-420K	7800	20	150
PIB	3000	?	~180
EPDM	?	?	~190
SBR40%80K	1050	30	60
SBR40%160K	2100	30	90
SBR40%240K	3000	30	110
SBR40%Tg-50	2100	30	90

Tableau 4-4 : diamètre de tube et rayon de giration des polymères de l'étude

signifie que la saturation de l'énergie d'adhésion est obtenue lorsque le degré d'enchevêtrement à l'interface est de l'ordre de grandeur de celui observé dans le polymère qui se déforme mécaniquement durant le décollement.

Le degré d'enchevêtrement pour lequel l'énergie d'adhésion atteint une valeur égale à l'énergie de cohésion du matériau est donc très différent dans le cas des polymères vitreux et dans le cas des polymères fondus. La Figure 4-27 représente l'énergie d'adhésion normalisée par sa valeur maximum en fonction de l'interpénétration normalisée par la distance entre enchevêtrement pour des systèmes vitreux (données de Creton et *al.*) et pour notre système expérimental. Ceci permet de montrer très clairement que la croissance de l'énergie d'adhésion est beaucoup plus rapide et brutale dans le cas des vitreux. Ces différences importantes de comportement sont dues aux processus de rupture de l'interface impliqués dans les deux cas.

Au niveau moléculaire, dans le cas des polymères fondus, il est très difficile d'obtenir la rupture des liaisons covalentes du polymère lors de la rupture du matériau. La séparation finale entre les deux surfaces se fait essentiellement par désenchevêtrement des chaînes. Ce qui limite le désenchevêtrement sera donc le coefficient de frottement (dépendant de la vitesse de déformation et de la température) et la masse moléculaire des chaînes. Bien que les enchevêtrements gardent un effet renforçant sur le plan mécanique, aucune transition nette en force d'extraction n'est attendue pour cette valeur particulière de la distance d'interpénétration. D'autre part au niveau plus microscopique, les polymères vitreux ont un seuil de plasticité bien marqué au-delà duquel une zone de déformation plastique se forme en tête de fissure[11], ce qui provoque un saut discret de G_c lors des expériences de fracture[12]. Les polymères fondus n'ont pas de seuil de plasticité marqué. On s'attend donc à une augmentation beaucoup plus progressive de l'énergie dissipée à l'interface avec le degré d'interpénétration et c'est seulement lorsque l'interpénétration devient de l'ordre de grandeur du rayon de giration des polymères, que la densité d'enchevêtrements à l'interface devient comparable à celle dans le matériau pur, et la résistance mécanique de l'interface comparable à celle du matériau massif. On observe alors une rupture cohésive du matériau, qui correspond à la saturation de l'énergie d'adhérence.

4.5.2. Modèles de fracture des joints polymères – polymères.

4.5.2.1. Adhérence faible : rôle de la tension de surface et d'interface des différents systèmes

Nous avons étudié plusieurs systèmes expérimentaux à faible adhérence donnant lieu à des ruptures de type clairement interfaciales : le PDMS, le PIB et l'EPDM. Cette faible adhérence entre deux élastomères est un phénomène qui est généralement décrit par la propagation contrôlée d'une fissure à l'interface, caractérisée par un taux critique de restitution d'énergie G_c. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, dans le cas d'un solide viscoélastique, G_c s'exprime comme le produit d'un premier terme caractéristique de l'interface, G_0 et d'un second terme lié aux propriétés mécaniques du matériau (cf. § 3.2.2.5).

Le modèle le plus simple pour estimer G_0 est de considérer que G_0 est égal au travail thermodynamique d'adhésion. Le travail thermodynamique d'adhésion s'exprime simplement en calculant la différence d'énergie libre du système avant et après le décollement. Lors du décollement, on va détruire une interface (gain d'énergie) mais former deux surfaces libres qui ont un coût énergétique (Figure 4-28). Dans cette hypothèse, G_0 s'exprime comme suit :

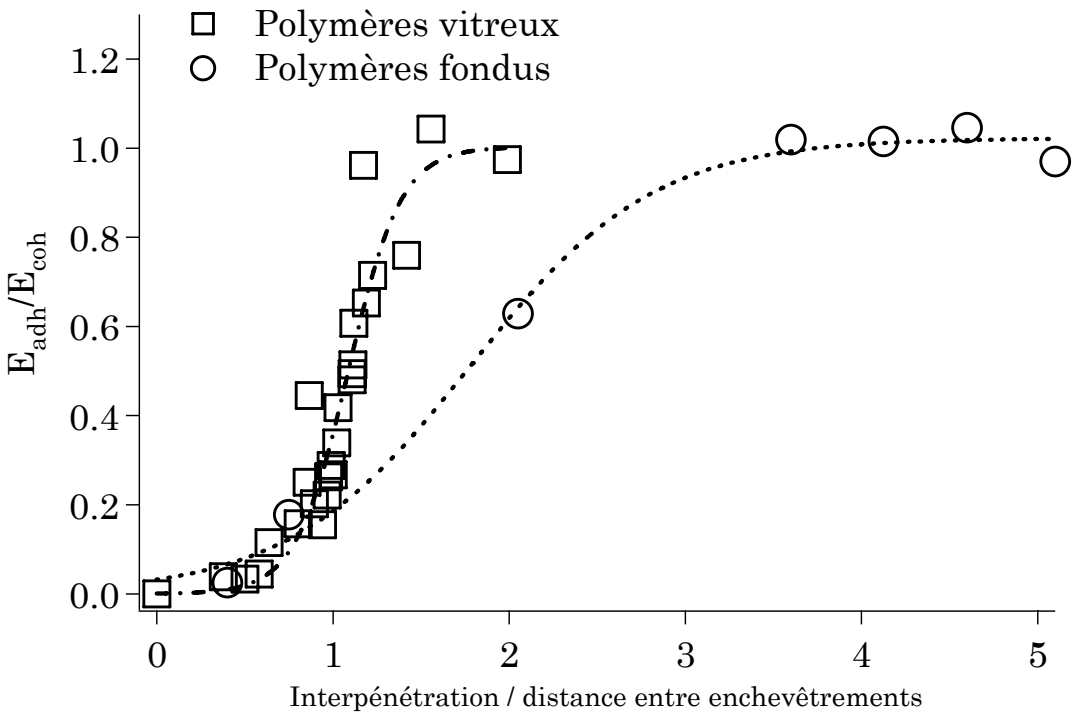


Figure 4-27 : Energie d'adhésion normalisée par l'énergie de cohésion en fonction de la largeur d'interface divisée par la masse entre enchevêtrement pour des vitreux (données de Creton et al.) et pour les fondus.

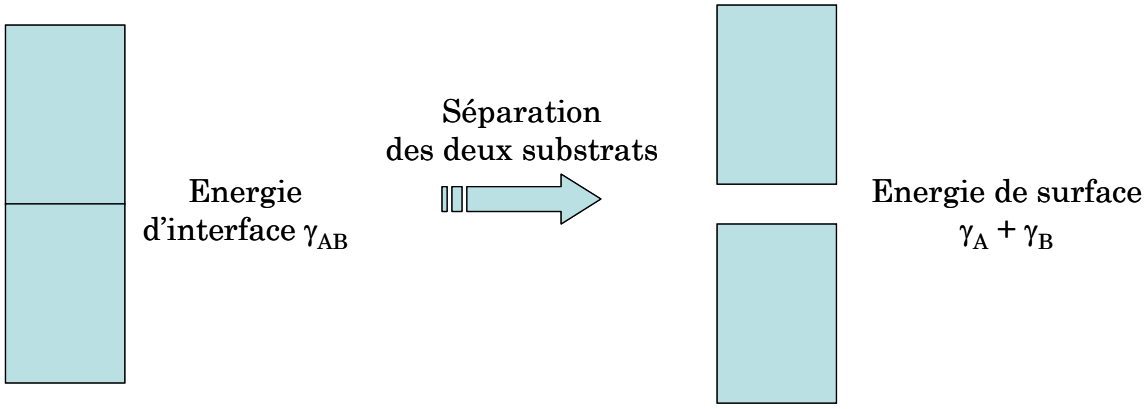


Figure 4-28 : Définition de l'énergie d'adhésion en terme d'énergie de surface et d'interface

$$G_0 = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1,2} \qquad \textit{Eq. 4-40}$$

Avec γ_1 et γ_2 les tensions de surface des deux polymères et $\gamma_{1,2}$ la tension interfaciale. Les tensions de surface de ces élastomères sont tabulées, et nous pouvons calculer à partir de la valeur de χ le paramètre $\gamma_{1,2}$ pour ces couples. En effet, d'après les résultats exposés en 4.2.2, la tension de surface peut s'écrire en fonction de χ :

$$\gamma_{1,2} = kT\rho a\sqrt{\frac{\chi}{6}} = \frac{kT\rho a^2}{6w} \qquad \textit{Eq. 4-41}$$

A partir de ces valeurs de tension d'interface et des valeurs tabulées des tensions de surface des polymères, nous pouvons donc estimer le travail thermodynamique d'adhésion correspondant à ces expériences. Le Tableau 4-5 regroupe les différentes informations sur les énergies de surface et d'interface, le travail thermodynamique d'adhésion calculé ainsi que le taux de restitution d'énergie mesuré à partir des résultats expérimentaux en utilisant les travaux de Webber et *al.* décrits au chapitre précédent.

Les tensions de surface de ces matériaux étant bien supérieures aux tensions d'interface, ce modèle prévoit que G_0 est essentiellement piloté par la tension de surface des deux polymères et non pas par l'interface. Nos résultats expérimentaux montrent clairement qu'il n'en est rien et que l'interface a un rôle essentiel sur l'adhérence. En effet, le rapport entre G_0 et G_c ne dépend que du matériau et de la vitesse de décollement, si l'adhérence était pilotée par les tensions de surface, on devrait donc retrouver le même rapport G_c/G_0 pour nos trois couples de matériaux, ce qui n'est absolument pas le cas (G_c s'échelonne sur plus de 2 ordres de grandeur, alors que le G_0 prévu par ce modèle est quasiment le même pour les trois couples). La Figure 4-29 représente le G_c mesuré en fonction du G_0 calculé et illustre clairement l'absence totale de corrélation entre ces deux grandeurs, les variations de G_c en fonction de G_0 n'étant même pas monotones.

L'adhérence entre deux élastomères est donc bien supérieure à ce que l'on attendrait si elle était pilotée par le travail thermodynamique d'adhésion. En fait, ce modèle, qui représente un cas idéal d'adhésion entre deux solides simples, ne tient absolument pas compte des enchevêtrements qui se forment de part et d'autre de l'interface pendant le contact et de l'extraction nécessaire des chaînes qui augmentent considérablement le G_0. Ainsi, même pour des degrés d'interdiffusion très faibles, le rôle des enchevêtrements est extrêmement important et ce modèle très simple n'est pas du tout adapté.

4.5.2.2. Renforcement de l'interface par les enchevêtrements

L'importance critique du degré d'interpénétration des chaînes polymères à l'interface sur sa capacité à transférer des contraintes et donc sur sa tenue mécanique, a été démontrée dans de nombreux travaux, notamment sur les polymères vitreux, mais aussi sur les élastomères réticulés et les polymères fondus. Les modèles décrivant ces phénomènes ont généralement deux volets biens séparés : il s'agit de prédire d'une part l'organisation des chaînes à l'interface en fonction de la structure des deux polymères de part et d'autre de l'interface et d'autre part comment cette organisation influence l'adhérence.

La première partie de ces modèles, relative à la structure de l'interface, est indépendante de la T_g du polymère. En effet que l'adhérence soit mesurée sur des polymères vitreux ou des polymères fondus, la formation de l'interface (à l'équilibre thermodynamique) ne peut se faire qu'au dessus de la T_g des polymères. En revanche, on distingue clairement l'organisation d'interfaces dites brosses/polymère de celle des interfaces

	γ (mJ/m²)	γ_{PB} (mJ/m²)	G_0 (mJ/m²)	G_c (J/m²)
PB	30	-	-	-
PDMS	20	8 ± 3	42	0.052
PIB	35	4 ± 2	60	5.2
EPDM	30	2 ± 1	58	11.7

Tableau 4-6 : Energie de surface et d'interface avec le PB pour les différents polymères, G_0 calculé à partir de ces données et G_c mesuré.

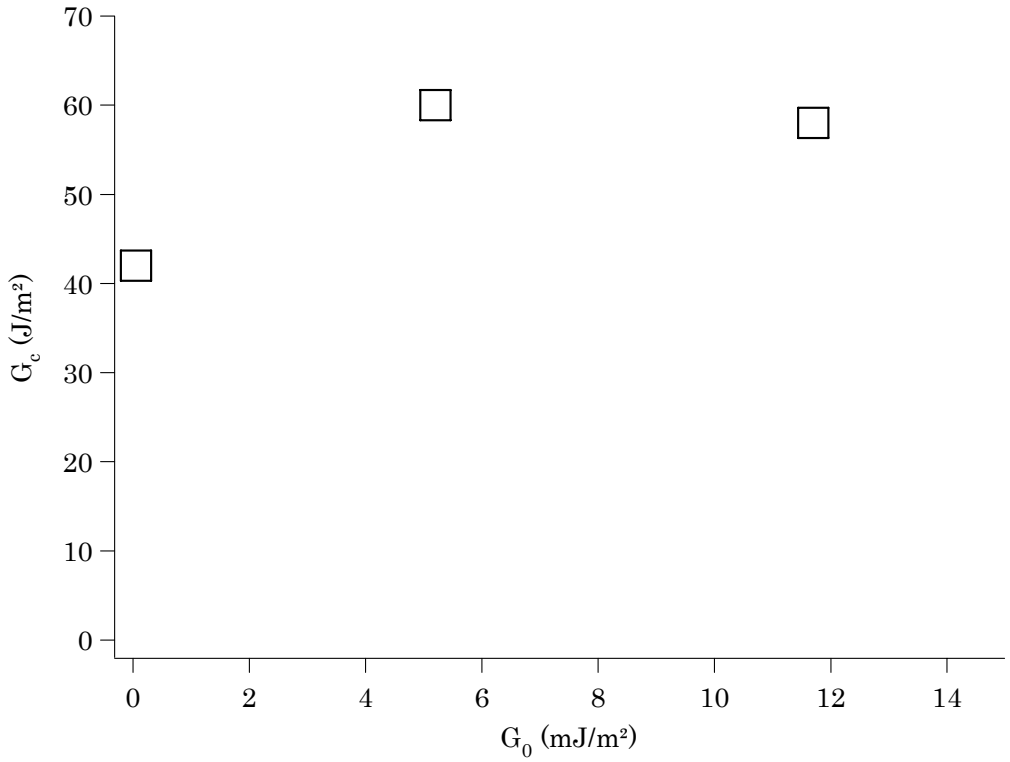


Figure 4-29 : G_c mesuré fonction du G_0 calculé à partir des énergies de surface

polymère/polymère. Ces deux cas de figure bien distincts sont décrits schématiquement sur la Figure 4-30.

Pour les mécanismes de fracture de l'interface la situation est bien sûr très différente suivant si on s'intéresse à l'adhérence des polymères vitreux (au-dessous de leur T_g), des élastomères (au-dessus de leur T_g et réticulés) ou des polymères fondus (au-dessus de leur T_g et non réticulés) et à l'heure actuelle aucun modèle théorique permettant de faire des prévisions quantitatives n'existe pour la fracture des polymères fondus.

Il est toutefois utile avant de discuter nos propres résultats de revoir brièvement les outils théoriques disponibles pour les deux autres cas.

En ce qui concerne la structure des interfaces brosse/fondu, la théorie prédisant l'organisation de l'interface au niveau moléculaire a été développée aussi bien par des lois d'échelles[13,14] puis plus récemment et de façon plus quantitative par des méthodes de champ moyen[15]. A faible densité de chaînes greffées, lorsque les molécules n'interagissent pas entre elles, chaque greffon gonfle le réseau de l'élastomère en adoptant une configuration en pelote statistique (Figure 4-31). En revanche, lorsque la densité de la brosse augmente, les branches de la brosse sont étirées (une des extrémités de la molécule étant liée par une liaison covalente à la surface), entraînant l'apparition d'une force de rappel élastique pour chaque brosse. Le coût énergétique de cette conformation étirée est d'autant plus grand que la densité surfacique est grande, et peut devenir supérieur au gain entropique du au gonflement du réseau par la brosse. On observe alors une expulsion des chaînes du réseau et la diminution de l'interpénétration (Figure 4-32). Cette augmentation puis diminution de la fraction volumique de monomères de la brosse gonflant le réseau de l'élastomère a des conséquences directes sur l'adhésion brosse/élastomère, comme nous le montrerons dans la suite.

Au niveau de la résistance mécanique des interfaces brosses/fondu, le cas où la rupture se fait en dessous de la T_g, i.e. dans le domaine vitreux, a été étudié en détail. Il s'agit du renforcement des interfaces entre polymères très immiscibles par des copolymères dibloc. Ce renforcement ne commence à être efficace que lorsque les deux branches de la molécule renforçante sont d'une taille suffisante (de l'ordre de la distance entre enchevêtrements) pour s'enchevêtrer avec les polymères de part et d'autre de l'interface[16]. Il devient ensuite de plus en plus efficace au fur et à mesure que la masse moléculaire de la brosse augmente et atteint un maximum pour une brosse de masse moléculaire atteignant environ cinq fois la masse entre enchevêtrements.

Il existe plusieurs modèles pour décrire l'efficacité de ce type de renforcement des interfaces entre polymères vitreux. Pour des brosses de faible masse, la rupture de l'interface se fait par extraction de chaînes. Ainsi, chaque molécule renforçante présente à l'interface apporte une quantité d'énergie d'adhésion égale à son extraction de la matrice. Par contre pour des blocs plus longs, il devient énergétiquement moins coûteux de rompre la chaîne (rupture d'une liaison C-C) que de désenchevêtrer le polymère, même sur une courte distance de l'ordre d'un seul enchevêtrement. Si la densité de molécules qui se rompent est suffisante, la contrainte transférée à l'interface peut dépasser le seuil de plasticité du polymère[11] et dans ce cas une zone plastique localisée se forme en tête de fissure. C'est la formation de cette zone, décrite en détail par le modèle de Brown[17], qui est responsable de la dissipation très importante observée pour de telles interfaces. En combinant le modèle de Brown et la connaissance de la densité de chaînes connectrices à l'interface, on peut prédire quantitativement G_c à condition que les chaînes se rompent dans la zone plastique et ne se désenchevêtrent pas. Par contre la rupture d'interfaces ou la zone plastique se forme mais finit par se fracturer par désenchevêtrement reste un problème non résolu qui demanderait une description plus fine des enchevêtrements formés à l'interface. Ce problème étant un peu éloigné du nôtre

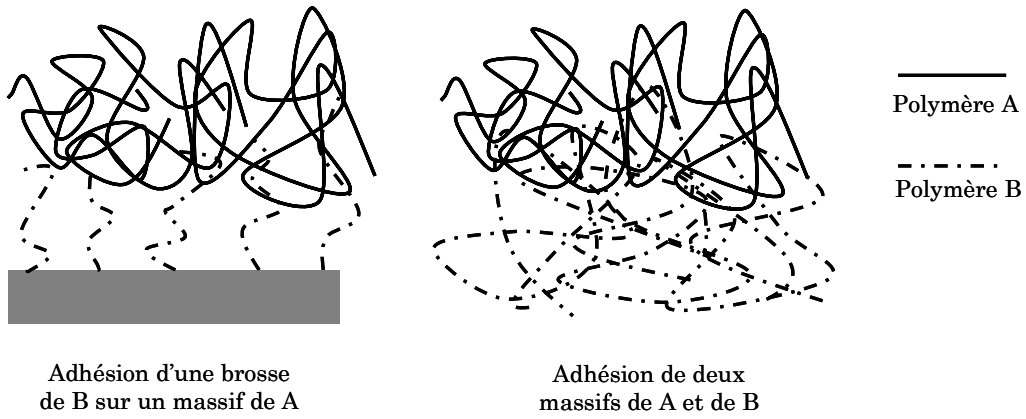


Figure 4-30 : Adhésion d'un polymère sur une brosse ou sur un autre polymère

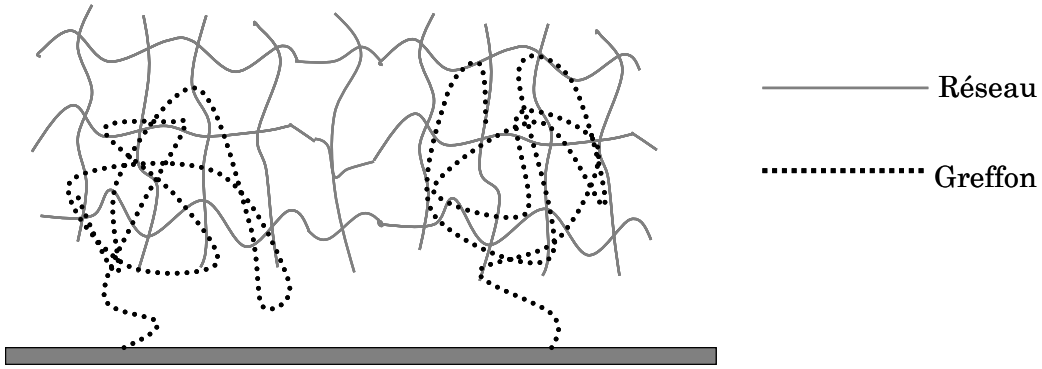


Figure 4-31 : Interface réseau réticulé – surface greffé de faible densité.

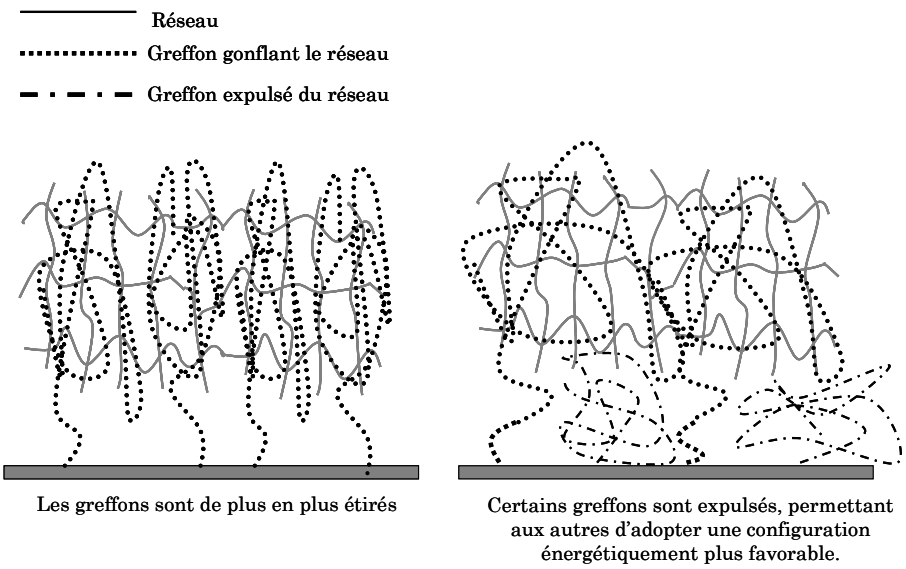


Figure 4-32 : Expulsion des greffons du réseau avec l'augmentation de la densité surfacique.

nous référons le lecteur intéressé à un article de synthèse décrivant les résultats expérimentaux et modèles[11].

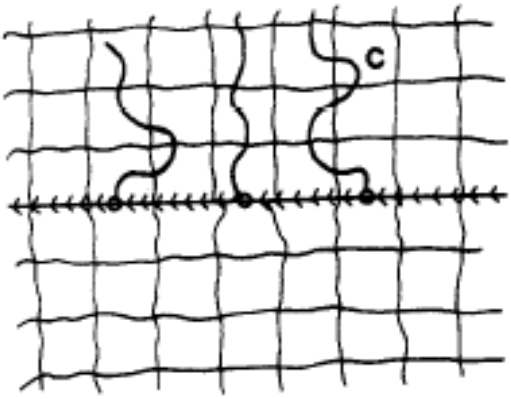
D'autres modèles ont été mis au point pour décrire la résistance mécanique d'interfaces entre élastomères réticulés renforcés par la présences de brosses à l'interface[18,19,20,21,22]. Ces modèles sont basés sur un calcul de l'énergie dissipée lors de l'extraction visqueuse d'une chaîne d'élastomère de la matrice réticulée. Pour remonter à une valeur d'énergie de rupture, il est donc là aussi nécessaire d'estimer le nombre de chaînes polymères renforçant l'interface. Ce second cas est plus complexe que celui des vitreux : les différentes molécules ne participent pas toutes de la même manière au renforcement de l'interface, l'énergie dissipée lors de l'extraction dépendant directement de la longueur de la chaîne à extraire du réseau. D'après ces différents modèles, en l'absence d'interactions entre les greffons, l'augmentation de G_0 due à la présence de connecteurs à l'interface est proportionnelle à $kT\Sigma N^{\alpha}$ avec Σ la densité de connecteurs et α un exposant compris entre 1 et 2 (pour des chaînes courtes, $\alpha=1$, pour des chaînes longues, $\alpha=3/2$ ou $\alpha=2$, selon les modèles). La configuration des chaînes à l'interface a également un rôle important (Figure 4-33), notamment dans le cas où la brosse est greffée sur un autre élastomère[21]. La chaîne peut alors traverser l'interface à plusieurs reprises et former plusieurs boucles l'efficacité du renforcement obtenu étant dépendante de la configuration adoptée par le connecteur. D'autre part lorsque la densité de chaînes renforçantes devient importante, celles-ci peuvent être exclues du réseau et un maximum d'adhésion clair en fonction de la densité surfacique de chaînes renforçantes est observé expérimentalement[23] et prédite théoriquement[24].

4.5.2.3. Interfaces entre deux polymères fondus

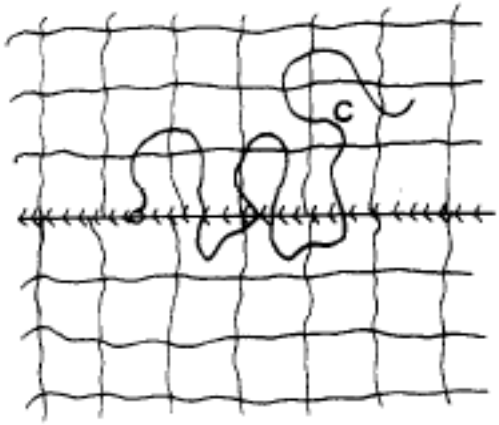
L'interface entre deux polymères fondus faiblement immiscibles peut être décrite par un modèle proche de ceux développés pour les molécules renforçantes. En fonction de l'interpénétration, on peut calculer une densité de points d'enchevêtrements de part et d'autre de l'interface, la résistance mécanique du joint étant directement reliée à cette densité d'enchevêtrements. Ces modèles ont été développés dans le cadre de l'étude de l'adhésion entre polymères vitreux pour lesquels le calcul de la densité d'enchevêtrement à l'interface revient au calcul du nombre de liaisons C-C qui seront brisées lors de sa rupture.

Un premier modèle, proposé par de Gennes[25] considère simplement que la densité de points d'enchevêtrement entre les deux polymères A et B dépend uniquement du nombre de boucles de taille au moins égale à la distance entre enchevêtrement du polymère A dans le polymère B. Ceci donne une dépendance de la densité en $exp(-L_e/a_i)$, avec L_e la distance entre enchevêtrement et a_i la largeur de l'interface. Cependant, ce modèle qualitatif basé sur un calcul énergétique utilisant la théorie de Flory – Huggins ne tient pas compte les inhomogénéités de concentration à l'interface.

Brown a proposé un modèle plus complet tenant compte du profil de concentration des deux polymères à l'interface[26]. Ce modèle utilise un profil d'interface en tangente hyperbolique et considère que les points d'enchevêtrement sont espacés régulièrement sur les molécules. Brown calcule ensuite la probabilité pour une molécule de présenter un point d'enchevêtrement d'un côté de l'interface et un autre de l'autre côté. Ce calcul mène à une expression de la densité de points d'enchevêtrement, qui, utilisé conjointement avec un modèle de fracture d'une interface entre polymères vitreux permet d'obtenir une bonne prédiction de la résistance de l'interface pour des interfaces relativement larges devant la distance entre point d'enchevêtrement des polymères. Ce modèle, et plus précisément le calcul de la densité d'enchevêtrements à l'interface, a



Les greffons ne traversent l'interface qu'une seule fois



Les greffons forment des boucles de part et d'autre de l'interface

Figure 4-33 : Exemple de configurations possibles pour les chaînes à l'interface (schéma extrait de la référence 21)

récemment été révisé[27], permettant d'obtenir un bon accord entre les prévisions théoriques et les résultats obtenus sur une plus large gamme de largeur d'interfaces.

Le cas des élastomères est beaucoup plus complexe que celui des vitreux. En effet, pour les vitreux, en première approximation, chaque chaîne participe ou ne participe pas au renforcement de l'interface, et dans ce cas, la contribution de chaque chaîne est identique. Dans le cas des élastomères, le renforcement est du à un phénomène de friction et la contribution de chaque chaîne dépend directement de son degré d'interdiffusion. On retrouve ce même cas de figure dans le cas d'une interface très abrupte entre deux polymères vitreux, interface pour laquelle le désenchevêtrement est moins coûteux en énergie que la rupture des chaînes. Il est alors nécessaire d'évaluer les forces de friction mises en jeu à l'interface.

Benkoski et *Al.* ont développé un modèle relativement simple pour décrire la fracture d'interfaces très abruptes entre polymères vitreux[28]. Ce modèle considère que la contrainte nécessaire à extraire les chaînes interpénétrées est égale à $f_{mono}N\Sigma$ avec f_{mono} le coefficient de frottement, N la taille d'une boucle de polymère interpénétrée et Σ la densité de ces boucles. $N\Sigma$ est ensuite calculé en moyenne en fonction de la largeur d'interface et de la densité des monomères :

$$N\Sigma = \frac{\rho_{mer} w}{2} \qquad \textit{Eq. 4-42}$$

Avec ρ_{mer} la densité volumique de monomère et w la largeur d'interpénétration.

Cette contrainte d'extraction des chaînes est considérée comme étant la contrainte limite permettant la propagation d'une fracture, ce qui permet, en utilisant un modèle de fracture des polymères vitreux d'estimer le G_c correspondant. Ce modèle permet également d'évaluer directement le coefficient de frottement, en utilisant la contrainte seuil de plasticité. En effet, l'interpénétration minimum pour laquelle une zone de plasticité est observée durant la rupture de l'interface correspond à une contrainte $f_{mono}N\Sigma$ égale à ce seuil de plasticité.

S'il n'existe pas de contrainte seuil de plasticité dans les polymères fondus, on peut tout de même utiliser une approche similaire en étudiant le phénomène de cavitation volumique. En effet, si l'interface est suffisamment résistante pour transmettre des contraintes supérieures à la contrainte seuil de cavitation égale à 5E/6, on observera l'initiation et la croissance de cavités dans le volume du polymère fondu. Ainsi, l'interpénétration minimum pour laquelle le phénomène de cavitation en volume est observé correspond à une valeur de $f_{mono}N\Sigma$ de l'ordre de 5E/6.

Dans notre série d'expériences, la cavitation en volume du polybutadiène est observée pour des interpénétrations minimum de 80 Å (l'EPDM est le polymère le moins adhérent pour lequel on observe un début de cavitation). Avec les hypothèses de notre modèle, le coefficient de frottement monomère s'écrit comme :

$$f_{mono} = \frac{2\sigma_c}{\rho_{mer} w} \qquad \textit{Eq. 4-43}$$

avec σ_c la contrainte seuil de cavitation égale à 2 MPa environ, ρ_{mer} la densité volumique de monomère égale à 6.10^{27} mer/m^3 et w la largeur d'interpénétration égale à 8.10^{-9} m. On obtient une valeur de 0,08 pN/mer, soit une force de friction de deux ordres de grandeur inférieure à celle mesuré pour les vitreux. Cette mesure seule est difficilement comparable avec une mesure obtenue par une technique de rhéologie en l'absence d'une vitesse de déformation caractéristique, mais l'ordre de grandeur obtenu reste néanmoins convenable. Une étude expérimentale plus large de ces phénomènes de friction (en

balayant l'interpénétration indépendamment du paramètre de Flory) permettrait de conclure plus clairement sur l'importance relative de l'interpénétration et des variations de coefficient de frottement mutuel pour ces systèmes.

Ce calcul reste approximatif et l'absence de modèle décrivant convenablement la fracture d'élastomères non réticulés nous empêche de transposer totalement cette approche à notre situation expérimentale. Cette approche souligne néanmoins un point extrêmement crucial dans la compréhension de ces mécanismes d'adhésion : si la caractérisation précise de l'interpénétration est extrêmement importante pour l'adhésion, le coefficient de frottement mutuel peut également avoir un rôle primordial, puisqu'il va fixer la valeur de la force nécessaire pour extraire une chaîne polymère d'une matrice et donc probablement l'énergie pour rompre le joint polymère – polymère. La faiblesse de notre approche expérimentale vient de ce point précis : la largeur d'interface ne varie pas indépendamment du coefficient de frottement mutuel, et l'énergie dissipée par friction en est d'autant plus difficile à prévoir quantitativement. Néanmoins, cet effet est a priori plus nuancé pour les élastomères que pour les vitreux, pour lesquels la transition d'un mécanisme d'extraction à une rupture des liaisons covalentes est tellement brutale, qu'une petite perturbation des forces de friction a des conséquences très importantes.

La variation des coefficients de frottement mutuel avec la composition chimique de deux polymères immiscibles reste assez mal connue, et surtout très mal comprise. En effet, Benkoski et *al.*[29] ont pu démontrer que ces variations sont plutôt contre – intuitives en étudiant l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la largeur d'interpénétration pour plusieurs couples de polymères vitreux immiscibles. Si on trace l'énergie d'adhésion divisée par l'énergie de cohésion du système en fonction de la largeur d'interface divisée par la distance moyenne entre enchevêtrements (qui dans ce cas est presque identique pour les deux polymères), on remarque que la transition d'une rupture adhésive à une rupture cohésive se fait pour des largeurs d'interface normalisées assez différentes : plus le coefficient de frottement mutuel est élevé et plus rapidement la rupture devient cohésive. Ce résultat est en accord avec des théories moléculaires de la friction qui montrent que le coefficient de frottement moléculaire est d'autant plus élevé (pour des raisons de barrière d'activation) que les molécules ont une énergie d'interaction forte[30,31]. En effet, d'après les résultats compilés dans la référence 29 le coefficient de frottement mutuel du couple Ps-r-PVP/PS est bien plus élevé que pour le couple Ps-r-PMMA/PMMA alors que son paramètre de Flory est plus élevé.

Les modèles existants ne sont donc pas très bien adaptés à l'étude des élastomères à cru : d'une part, il n'existe pas de modèle décrivant la fracture de ces polymères enchevêtrés, et d'autre part l'estimation du nombre et de la longueur des boucles polymères de part et d'autre de l'interface reste imprécise dans le modèle utilisé par Benkoski et *al.* Nos résultats permettent néanmoins une bonne compréhension qualitative des mécanismes d'adhérence entre élastomères, le résultat principal étant la très bonne corrélation entre le degré d'interdiffusion à l'interface et l'énergie d'adhésion sur une large gamme d'interdiffusion allant de quelques monomères à la taille des molécules. Les variations de force de friction d'un couple de polymère à un autre ont un effet indéniable sur l'adhérence, mais cet effet reste de second ordre devant les variations induites par l'interpénétration.

Pour une compréhension plus complète et une étude quantitative de ces aspects de friction, il serait nécessaire de mener des expériences permettant de faire varier l'interpénétration à composition chimique constante (en utilisant des polymères de masse variable par exemple) ce qui permettrait d'obtenir des informations plus précises sur le coefficient de frottement monomère. En particulier, la connaissance du degré d'interpénétration minimum donnant lieu à un mécanisme de cavitation volumique

permettrait, en utilisant une approche voisine de celle de Benkoski, d'évaluer le coefficient de frottement monomère pour chaque couple de polymère.

4.5.3. Conclusion

Nous avons caractérisé l'adhérence à l'équilibre thermodynamique d'une série de polymères avec un polybutadiène pour une large gamme d'interpénétrations à l'équilibre s'échelonnant de quelques monomères jusqu'à des valeurs de l'ordre de grandeur du rayon de giration des polymères.

La corrélation qualitative entre l'adhérence et la largeur d'interpénétration est très bonne et ces données nous ont permis de mieux comprendre l'influence de la structure de l'interface sur l'adhérence entre élastomère et les différences qui existent entre l'adhérence entre élastomères à cru et entre polymères vitreux.

Pour un polymère vitreux dont la fracture se fait par rupture de liaisons C-C, une interpénétration de l'ordre de grandeur de la distance entre enchevêtrement est suffisante pour observer des ruptures cohésives alors que pour un élastomère, l'interpénétration doit être beaucoup plus élevée. En effet, l'énergie d'adhésion pour les interfaces entre élastomères ne sature que pour des interpénétrations de l'ordre de grandeur du rayon de giration, la rupture d'un élastomère se faisant par un désenchevêtrement complet des molécules.

Il est clair que l'interpénétration n'est pas le seul paramètre régissant l'adhérence entre polymères, le coefficient de friction monomère ayant également un rôle à jouer. Cependant, au premier ordre, c'est a priori l'interpénétration entre les deux polymères qui va piloter ce phénomène.

4.6. Conclusion générale

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que les phénomènes d'adhérence entre polymères fondus sont directement corrélés à la structure de l'interface, et plus particulièrement à la largeur d'interpénétration. Pour ce faire, nous avons travaillé sur diverses interfaces entre polymères faiblement immiscibles à l'équilibre thermodynamique.

Tout d'abord nous avons mis au point un protocole expérimental permettant d'utiliser la réflectivité des neutrons sur de telles interfaces. Ceci nous a permis de caractériser les largeurs de ces interfaces, ainsi que les paramètres de Flory des différents couples de polymères étudiés dans une gamme de température allant de l'ambiante à 100°C, de telles mesures n'ayant à notre connaissance jamais été réalisées sur des polymères fondus.

Les résultats d'adhérence que nous avons obtenus lors des expériences de tack sont très bien corrélés à ces mesures de réflectivité, avec une augmentation de l'adhérence d'une énergie très faible pour les interfaces abruptes à une énergie comparable à l'énergie de fracture du matériau pour des interfaces de l'ordre de grandeur de la taille des molécules. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance des enchevêtrements dans le renforcement de l'interface, la rupture cohésive étant obtenue lorsque le degré d'enchevêtrement à l'interface est comparable au degré d'enchevêtrement dans le matériau massif.

Les différences de comportement entre les polymères fondus et les vitreux ont également été soulignées et nous avons commencé à développer une approche permettant de mieux comprendre ces systèmes, et plus précisément les rôles comparés de l'interpénétration et

des variations de coefficients de friction mutuelle lors de l'extraction des chaînes (ce second paramètre ayant a priori un effet de second ordre).

Nous allons dans le chapitre suivant étudier précisément la cinétique de montée en adhérence de ces différents systèmes en utilisant les résultats qualitatifs obtenus dans ce chapitre. En particulier, la corrélation entre interpénétration et adhérence va nous permettre, à partir des expériences de tack, d'étudier indirectement les cinétiques de diffusion mutuelles de ces différents couples de polymères, phénomène particulièrement difficile à sonder expérimentalement avec les techniques usuelles.

Bibliographie

[1] Schnell, R. ; Stamm, M. ; Creton C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2284
[2] J. Feng, H. Pham, V. Stoeva, M. A. Winnik, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1998**, *36*, 1129
[3] Jones, R. A. L. ; R. W. Richards *Polymers at Surfaces and Interfaces* **1999** Cambridge University Press, p. 44
[4] Rubinstein, M. ; Colby, , R.H. *Polymer Physics* **2003** Oxford University Press
[5] E. Helfand, Y. Tagami, *Journal of Chemical Physics* **1971**, *56*, 3592.
[6] Jones, R. A. L. ; R. W. Richards *Polymers at Surfaces and Interfaces* **1999** Cambridge University Press, p. 144
[7] Broseta, D.; Fredrickson, G. H.; Helfand, E.; Leibler, L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 132
[8] Site pédagogique de la Société Française de la Neutronique : *http://www.sfn.asso.fr/pedagogie/sommaire/entrez.html*
[9] Bucknall, D.G. ; Butler, S.A. ; Higgins, J.S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5453
[10] Bucknall, D.G. ; Higgins, J.S. ; Butler, S.A. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **2004**, *42*, 3267
[11] Creton, C.; Kramer, E.J.; Brown, H.R. *Advances in Polymer Science* **2002**, *156*, 53
[12] Schnell, R. ; Stamm, M. ; Creton C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3420
[13] de Gennes, P.G., *Macromolecules*, **1980,** *13*, 1069
[14] M. Aubouy, G. H. Fredrickson, P. Pincus, E. Raphael, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2979
[15] Shull, K.R., *J. Chem. Phys*, **1991**, *94(8)*, 5723
[16] Creton, C. ; Kramer, E.J. ; Washiyama, J. ; Hui, C.Y. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 3075
[17] Brown, H.R., *Macromolecules*, **1991,** *24*, 2752
[18] Léger, L. ; Raphaël, E. ; Hervet, H. *Advances in Polymer Science*, **1999**, *138*, 185
[19] Raphaël, E.; de Genne, P.G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4002
[20] Brown, H.R. ; Hui, C.Y. ; Raphaël, E. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 608
[21] Ji, H. ; de Gennes, P.G. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 520
[22] Sabouri-Ghomi, M. ; Ispolatov, S. ; Grant, M. *Phys. Rev. E*, **1999**, *60(4)*, 4460
[23] Deruelle, M.; Léger, L.; Tirrel, M. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7419
[24] de Gennes, P.G. *Soft Interfaces* **1997** Cambridge University Press
[25] de Gennes, P.G. *C. R. Acad. Sci. (Paris) Ser. II*, **1989**, *308*, 1401
[26] Brown, H.R., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3720
[27] Silvestri, L. ; Brown, R. ; Carrà, S. ; Carrà, S. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119(15)*, 8140
[28] Benkoski, J.J. ; Fredrickson G.H. ; Kramer, E.J. *J. Polym.Sci. Part B : Polym. Phys*, **2002**, *40*, 2377
[29] Benkoski, J.J. ; Fredrickson G.H. ; Kramer, E.J. *J. Polym.Sci. Part B : Polym. Phys*, **2001**, 39, 2363
[30] Barsky, S. ; Robbins, M. O. *Phys. Rev. E*, **2001**, *63*, 021801
[31] Barsky, S. ; Robbins, M. O. *Phys. Rev. E*, **2002**, *65*, 021808

5. Etude de la cinétique de montée en adhérence.

5.1. La diffusion polymère – polymère

Il a été démontré que l'adhérence entre deux polymères fondus est directement corrélée à la structure de l'interface. Pour comprendre la physique qui est à l'origine de l'augmentation de l'énergie de rupture d'un joint polymère – polymère, il est donc nécessaire d'examiner les phénomènes qui régissent la diffusion des polymères, et donc l'évolution de l'interface avec le temps de contact.

L'objet de cette partie est de décrire les principaux résultats aussi bien théoriques qu'expérimentaux que l'on peut trouver dans la littérature sur ces phénomènes.

5.1.1. Introduction.

Les phénomènes de diffusion peuvent être facilement décrits dans plusieurs cas simples. Par exemple, la diffusion de petites molécules est parfaitement décrite par la théorie de la diffusion de Fick, la diffusion d'une chaîne de polymère dans le fondu est décrite par les théories de Rouse ou de la reptation,…

On peut ainsi décrire le comportement diffusif d'une molécule simple à une interface, ou la diffusion d'une molécule complexe, comme un polymère, dans un milieu homogène. En revanche, la diffusion de part et d'autre d'une interface entre deux polymères est beaucoup plus difficile à modéliser. Dans ce cas, on ne peut pas décrire le mouvement d'une chaîne isolée, l'ensemble du processus de diffusion étant essentiellement un phénomène collectif.

L'objet de cette partie est de présenter les différentes théories de la diffusion, des modèles les plus élémentaires aux modèles complexes qui permettent d'approcher le comportement des polymères aux interfaces. Nous présenterons également les principaux résultats expérimentaux qui ont permis de mieux comprendre ces phénomènes de diffusion mutuelle à l'interface entre deux polymères.

5.1.2. Diffusion d'une chaîne isolée dans un milieu homogène

5.1.2.1. Généralité sur les phénomènes de diffusion : loi de Fick.

L'existence d'un gradient de concentration d'un soluté dans un milieu va entraîner un flux de matière des zones de concentration élevée vers les zones de faible concentration. La densité de flux J est donnée par la première loi de Fick :

$$\vec{J} = D\overrightarrow{grad}(c) \qquad \textit{Eq. 5-1}$$

Avec D le coefficient de diffusion et c la concentration du soluté. Les conditions de conservation de la matière permettent ensuite d'obtenir la seconde loi de Fick et de calculer les variations de concentration dans le temps :

$$\frac{dc}{dt} = -\vec{\nabla}.\vec{J} \qquad \textit{Eq. 5-2}$$

Si on se place à une interface, perpendiculaire à l'axe des x, l'équation de diffusion se réduit à :

$$\frac{dc}{dt} = -D\frac{d^2c}{dx^2} \qquad \textit{Eq. 5-3}$$

La résolution de cette équation permet de calculer le profil de concentration $c(x,t)$ à tout instant t. On peut définir le front de diffusion comme étant la valeur de x pour laquelle la concentration prend une certaine valeur. Ceci permet de définir une vitesse d'avancée du front de diffusion notée d qui s'écrit :

$$d \propto \sqrt{Dt} \qquad \textit{Eq. 5-4}$$

On retrouve la dépendance en racine carrée du temps, qui est directement reliée au processus brownien à l'origine de la diffusion.

5.1.2.2. Diffusion dans un mélange de polymères de même mobilité.

On considère un mélange de deux polymères A et B de même mobilité et de même indice de polymérisation. Nous allons décrire le comportement diffusif d'une chaîne isolée dans ce mélange. Il est tout d'abord nécessaire d'examiner plus précisément l'origine du phénomène de diffusion.

Les lois de Fick permettent de décrire le phénomène de diffusion en fonction de la concentration des espèces chimiques en présence, mais le réel moteur de la diffusion n'est pas un déséquilibre de la concentration, mais une inhomogénéité du potentiel chimique du système.

La première loi de Fick peut ainsi se réécrire en fonction du gradient de potentiel chimique, noté μ (dans toute la suite de ce chapitre, nous nous placerons dans une géométrie correspondant à la problématique de la diffusion aux interfaces, c'est à dire à une dimension) :

$$J = L\frac{d\mu}{dx} \qquad \textit{Eq. 5-5}$$

Avec L le coefficient de Onsager qui tient compte des propriétés diffusives de l'espèce. Dans le cas de deux polymères incompressibles et de même mobilité, ce potentiel chimique se réduit en fait au potentiel chimique d'échange. En utilisant la théorie de Flory – Huggins, on peut calculer ce potentiel chimique et on obtient l'équation :

$$J = L\left(\frac{1}{\phi(1-\varphi)} - 2\chi N\right)\frac{d\phi}{dx} \qquad \textit{Eq. 5-6}$$

Avec ϕ la fraction volumique du polymère A dans le polymère B. La seule variable qui distingue les deux polymères est le paramètre d'interaction χ, donc si $\chi=0$, on doit retrouver l'équation de self diffusion du polymère, ce qui donne :

$$L = D_{self}\phi(1-\phi) \quad \text{et} \quad D_{mutual} = D_{self}\left[1-2\chi N\phi(1-\phi)\right] \qquad \textit{Eq. 5-7}$$

La première remarque que l'on peut faire est que la cinétique de diffusion dépend en partie de la thermodynamique du système, puisque le paramètre d'interaction intervient dans l'expression du coefficient de diffusion mutuelle. Ainsi, un paramètre d'interaction positif sera synonyme de diffusion mutuelle plus lente que la self diffusion alors qu'une valeur négative accélérera le processus de diffusion.

On peut également remarquer que le coefficient de diffusion est fonction de la fraction volumique. Dans le cas d'une interface on a de grandes variations de composition avec la position et le calcul des variations du profil de fraction volumique avec le temps ne peut plus se faire aussi simplement que dans le cas de la diffusion de Fick.

5.1.2.3. Diffusion d'une chaîne isolée dans un mélange homogène – notion de traceur

Pour simplifier le système et tenter de résoudre les équations non linéaires obtenues dans le chapitre précédent, il est nécessaire de caractériser la dépendance des coefficients avec la fraction volumique des polymères A et B. Pour ce faire, on définit la notion de diffusion de traceur. La diffusion de traceur est en fait simplement la diffusion d'une chaîne isolée de polymère A « marquée » (appelé traceur, A^*) dans un mélange homogène de polymères A et B.

On peut illustrer cette notion de la manière suivante : si on forme une interface entre un mélange homogène de polymères A et B et un mélange homogène de traceur A^* et de polymère B, on observera une diffusion du traceur A^* de part et d'autre de l'interface. Si

les propriétés chimiques de ce traceur sont les mêmes que celles du polymère A, les paramètres d'interaction de Flory χ_{AB} et χ_{A^*B} seront identiques et le coefficient de diffusion mesuré correspondra bien à la diffusion du polymère A dans un mélange homogène.

L'introduction de ce traceur dans le système expérimental a l'avantage de rendre relativement simple la mesure du coefficient de diffusion en fonction de la composition du mélange. L'équipe de Kramer[1,2] a ainsi déterminé ce coefficient de diffusion du traceur dans plusieurs cas en utilisant la technique de « Forward Recoil Spectroscopy », appelée également « Elastic Recoil Detection Analysis ». Une fois que ces valeurs ont été déterminées pour différentes concentrations, on peut revenir à l'Eq. 5-7 et tenter de la résoudre à partir de ces données expérimentales.

Nous allons en fait examiner de manière plus qualitative le cas extrême pour lequel le polymère A a une mobilité très grande devant le polymère B. On peut distinguer trois flux de matière dans ce système : le flux de polymère A, le flux de polymère B et le flux de volume libre. Ces flux (notés J_i, i = A, B ou V) peuvent s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} J_A &= -L_A \nabla(\mu_A - \mu_v) \\ J_B &= -L_B \nabla(\mu_B - \mu_v) \\ J_V &= L_B \nabla(\mu_B - \mu_v) + L_A \nabla(\mu_A - \mu_v) \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 5-8}$$

avec L_A et L_B les mobilités, μ_A, μ_B et μ_V les potentiels chimiques.

A partir de ce point il existe deux théories différentes (qui, à première vue, sont complètement contradictoires) pour décrire les phénomènes mis en jeu. Ces théories ont pour bases des hypothèses sur le flux de volume libre. La première, proposée par Brochard, Jouffroy et Levinson[3] (BJL) part de l'hypothèse qu'il n'y a pas de flux de volume libre dans le système ($J_V=0$). Cette hypothèse aboutit simplement au résultat suivant :

$$J_A = -J_B = -\frac{L_A L_B}{L_A + L_B} \nabla(\mu_A - \mu_B) \qquad \textit{Eq. 5-9}$$

Si la mobilité de A, L_A est très supérieure à L_B, on va tendre vers le résultat :

$$J_A = -J_B = -L_B \nabla(\mu_A - \mu_B) \qquad \textit{Eq. 5-10}$$

Le modèle BJL prévoit donc que dans le cas d'une grande différence de mobilité entre les deux polymères, le flux de matière, et donc la diffusion, est pilotée par le polymère de mobilité la plus faible.

La seconde théorie a été proposée par Kramer[1] qui s'intéresse spécifiquement au cas des polymères fondus. L'hypothèse de départ de ce second modèle est complètement en désaccord avec celles de BJL. Kramer part de la constatation suivante : si le flux de volume libre est nul, ceci implique l'existence d'un gradient de potentiel chimique lié à ce volume libre, ainsi qu'une pression osmotique associée à ce gradient. Dans un fondu, cette pression osmotique est automatiquement relaxée par les mouvements moléculaires, et ne peux donc pas exister durablement. Ceci nous amène à conclure, que dans un fondu, le flux de volume libre est nécessairement non nul et que le gradient de potentiel chimique est égale à 0.

En utilisant ces hypothèses, on obtient finalement l'expression suivante pour le coefficient de diffusion mutuelle :

$$D_{mutual} = (x_A D_B^* + x_B D_A^*)\phi(1-\phi)\frac{d\mu}{d\phi} \qquad \textit{Eq. 5-11}$$

Dans ce cas, si les coefficients de diffusion de traceur des deux polymères sont très différents, c'est le polymère qui a la plus grande mobilité qui va piloter le système, ce qui est en totale contradiction avec BJL. Cette théorie a été baptisée « fast theory » en raison de ces conclusions.

Ces deux théories sont en fait toutes deux correctes, mais n'ont pas le même champ d'application. Ainsi, pour un matériau type polymère fondu, l'hypothèse de Kramer et la « fast theory » sont adaptées et décrivent bien le système. La « fast theory » a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement pour ces matériaux[4].

En revanche, dans un matériau très rigide, dans lequel la relaxation des contraintes est très lente, on peut avoir existence d'un gradient de pression osmotique dans le matériau et l'hypothèse BJL sera a priori mieux adaptée (typiquement pour un matériau vitreux ou qui se rapproche de sa transition vitreuse).

Pour notre système expérimental, c'est donc a priori la « fast theory » qui permet de décrire les phénomènes mis en jeu.

5.1.3. Diffusion à l'interface entre deux polymères

5.1.3.1. Diffusion aux interfaces : effet du gradient de concentration

Les différents concepts et théories décrits jusqu'à présent, si ils permettent d'avoir une bonne vue d'ensemble des problèmes auxquels nous sommes confrontés, sont très insuffisants pour décrire le système expérimental qui nous intéresse. En effet, les très forts gradients de composition que l'on retrouve à l'interface entre deux polymères ont un effet direct sur le processus de diffusion.

Dans un système présentant de tels gradients, l'énergie libre, et donc le potentiel chimique, ne dépendent plus uniquement de la composition locale mais aussi des variations locales de compositions. Puri et Binder[5] ou encore Wang et Shi[6] ont ainsi utilisé la théorie de Cahn – Hilliard[7] pour décrire ces phénomènes de diffusion. Cette théorie permet de calculer l'énergie libre d'un système non homogène qui dépend directement des gradients locaux de composition. Dans le cas d'une interface entre deux polymères, l'expression de l'énergie libre est alors la suivante :

$$F = \int dV\left(f_0(\Phi) + (\kappa/4)(\nabla\Phi)^2\right) \qquad \textit{Eq. 5-12}$$

avec $f_0(\Phi)$ l'énergie libre de Flory et κ un coefficient permettant de rendre compte de l'importance des effets de gradient. Ce coefficient est fonction de la fraction volumique et a été déterminé par Helfand[8,9] :

$$\kappa(\phi) = \frac{b^2}{\Phi(1-\Phi)} \qquad \textit{Eq. 5-13}$$

avec b la longueur du monomère. Cette nouvelle expression de l'énergie libre permet ensuite d'obtenir l'équation de diffusion qui caractérise le système puisque :

$$\text{(a) } \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \nabla J = 0 \text{ et (b) } J = -L(\Phi)\nabla\mu \qquad \textit{Eq. 5-14}$$

Avec J le flux de matière et $L(\Phi)$ la mobilité, qui dans le cas de deux polymères de même indice de polymérisation N s'écrit[10,11,3] :

$$L(\Phi) = L_0\Phi(1-\Phi) \qquad \textit{Eq. 5-15}$$

Au final, on obtient l'expression suivante pour le flux de matière J:

$$J = -L_0\Phi(1-\Phi)\nabla\frac{\partial F}{\partial\Phi(r,t)} = D\left(\left[1-2N\chi\Phi(1-\Phi)\right]\nabla\Phi - K\nabla^3\Phi\right) \qquad \textit{Eq. 5-16}$$

Avec D le coefficient de diffusion mutuel défini ici par $D=L_0/N$ et K une constante égale au carré du rayon de giration $R_g^2=Nb^2$. Dans cette équation, nous avons négligé les termes en $(\nabla\Phi)^3$ et en $(\nabla\Phi)\nabla^2\Phi$ dont les effets se font essentiellement sentir aux premiers instants de la diffusion[e].

En utilisant cette expression de J dans l'Eq. 5-14 (a), en définissant les coordonnées réduites $x' = x/\sqrt{K}$ et $t'=tD/2K$ et en redéfinissant les variables de composition par $\Psi=2(\Phi-\Phi_c)$ avec $\Phi_c=1/2$ (le paramètre d'ordre Ψ passe donc de 1 à -1 lorsque Φ passe de 1 à 0), on obtient l'équation :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial x'}\left[N\left(\chi_c - \chi + \chi\Psi^2\right)\frac{\partial\Psi}{\partial x'} - \frac{\partial^3\Psi}{\partial x'^3}\right] \qquad \textit{Eq. 5-17}$$

Avec $\chi_c=2/N$ correspondant au point critique pour lequel on a miscibilité complète des deux polymères pour toutes les compositions.

Wang et Shi ont étudié cette équation en utilisant des méthodes de résolution numériques, la solution analytique ne pouvant être obtenue. L'indicateur utilisé pour quantifier ces phénomènes de diffusion est la largeur d'interpénétration entre les deux polymères, définie comme l'inverse de la pente maximum de la courbe $\Psi=f(x')$.

Dans le domaine de diffusion précisément étudié (c'est-à-dire des diffusions sur des distances grandes devant le rayon de giration des polymères), l'Eq. 5-17 est essentiellement pilotée par le terme en χ-χ_c, qui représente en fait l'écart du système au point critique. Lorsque le système est très proche du point critique, on retrouve une dépendance en temps qui se rapproche d'un comportement fickien (c'est-à-dire en $t^{1/2}$), mais dès que χ augmente, la diffusion devient de plus en plus lente. Un autre paramètre du calcul est le profil initial de l'interface qui a peu d'incidence sur l'évolution de la fraction volumique : tous les calculs convergent vers le même profil au bout d'un temps caractéristique de l'ordre de $\tau=2K/D$, temps très faible devant la durée totale de la simulation (la simulation est faite sur une gamme de temps de $10^3\ \tau$).

[e] Cette approche a été choisie par Wang et Shi[6], nous examinerons par la suite les effets de ces termes supplémentaires qui ont été étudiés par Puri et Binder[5].

Si l'évolution de la largeur d'interpénétration avec le temps n'est pas fickienne, elle suit tout de même une loi de puissance, dont l'exposant dépend directement de l'écart au point critique. Les exposants de ces lois de puissance trouvés par Wang et Shi sont de 0.23 pour χN=2.03, 0.21 pour χN=2.12 et 0.1 pour χN=2.31. Ces premiers résultats illustrent bien l'effet critique du paramètre d'interaction de Flory sur ces cinétiques de diffusion mutuelle.

Wang et Shi ont également pu comparer leurs résultats théoriques aux résultats expérimentaux de Klein et *al.*[12,13,14] L'équipe de Klein a utilisé la technique de nuclear reaction analysis pour caractériser la cinétique d'interdiffusion de polymères partiellement miscibles : un polystyrène deutéré et son homologue hydrogéné. Les variations de la largeur d'interpénétration (même définition que plus haut) suivent une loi de puissance d'exposant 0.21, ce qui correspond aux résultats obtenus pour un produit χN de 2.12. Cette valeur du produit χN est compatible avec les masses et paramètre d'interactions des polymères utilisés.

Wang et Shi ont également souligné que la largeur d'interface n'est pas un paramètre suffisant pour décrire convenablement ces phénomènes de transport. En effet, dans le cas de polymères partiellement miscibles, l'interface atteint un équilibre, mais le processus de transport continue de part et d'autre de l'interface, les fractions volumiques des deux côtés de l'interface tendant vers leurs valeurs d'équilibre. Ils proposent ainsi de décrire ces phénomènes de diffusion par la largeur d'interface d'une part et la quantité totale de polymère A ayant diffusé du côté « B » de l'interface au temps t. Nous décrirons plus précisément ce cas de figure dans la suite du manuscrit qui concerne les travaux de Puri et Binder.

Puri et Binder se sont intéressé de manière plus précise à ces systèmes, et tout particulièrement aux premiers instants de la diffusion. Pour cela, ils ont conservé un terme supplémentaire de l'équation de diffusion, dont le poids est particulièrement important aux temps courts (l'absence de ce terme dans l'équation utilisée par Wang et Shi explique le faible poids du profil initial sur l'évolution globale du profil calculé). L'équation de diffusion s'écrit alors (Puri et Binder ont une approche différente du point critique et définissent plutôt une température critique) :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[\frac{T_c - T}{T_c}\Psi + \Psi^3 - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}\right] \qquad \textit{Eq. 5-18}$$

Avec T_c la température critique du système au-dessus de laquelle on a miscibilité complète des deux polymères (faire varier χN à T fixé ou T à χN fixé est bien entendu équivalent, mais la seconde méthode est généralement plus appréciée des « physiciens »).

Puri et Binder ont ensuite étudié cette équation en la simplifiant tout d'abord analytiquement (termes prépondérants) puis en résolvant l'équation simplifiée numériquement pour différentes températures T :

- A T=0, on a une immiscibilité totale des polymères A et B. L'interface reste cependant diffuse pour des raisons entropiques, comme nous l'avons précisé dans la première partie de ce chapitre. La Figure 5-1 résume les différentes étapes de la diffusion d'un tel système dans le modèle développé ici. On observe une première étape de diffusion pilotée par le terme $\frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^4}$ de l'Eq. 5-18, caractérisée par une dépendance avec le temps en $t^{1/4}$. Lorsque la largeur

d'interface atteint une valeur critique pour laquelle le terme en dérivée seconde atteint le même ordre de grandeur que la dérivée quatrième, on passe du régime en $t^{1/4}$ à un régime de relaxation exponentielle vers le profil à l'équilibre donné par la thermodynamique (profil en tanh).

- Si $0<T<T_c$, on a une miscibilité partielle de A et de B. A l'équilibre thermodynamique, on aura donc en contact un mélange riche en A et un mélange riche en B. Pour des raisons de simplification, on considère ici que les paramètres d'ordre à l'équilibre pour ces deux phases sont égaux à Ψ_e ou à $-\Psi_e$. La Figure 5-2 illustre les étapes du processus de diffusion pour ces températures. Au début du processus, lorsque l'interface est très abrupte, on observe une dépendance en $t^{1/4}$ pour les raisons exposées dans le cas de T=0. La partie centrale du front de diffusion se stabilise relativement rapidement, mais on observe toujours un flux de matière. Comme nous l'avons précisé plus haut, la largeur d'interface ne suffit plus à décrire ce phénomène d'interdiffusion et il est nécessaire de la redéfinir. Puri et Binder définissent arbitrairement la largeur d'interface en fixant une valeur Ψ inférieur à Ψ_e et en mesurant l'écart entre la valeur $+\Psi$ et $-\Psi$ du paramètre d'ordre. La croissance de la largeur d'interface définie ainsi suit une loi en $t^{1/2}$ jusqu'au moment où le front de diffusion atteint les bords de l'échantillon. La dernière phase est alors une relaxation exponentielle vers le profil à l'équilibre, décrit par une tanh.
- Si la température est supérieure à la température critique de miscibilité, à l'équilibre thermodynamique le système sera constitué d'un mélange homogène de polymère A et de polymère B. La résolution de l'équation de diffusion modifiée par le modèle de Cahn – Hilliard donne les résultats suivants : on observe une première étape de diffusion en $t^{1/4}$ à cause de la forte influence du terme en dérivée quatrième lorsque les interfaces sont abruptes. On atteint ensuite un régime de diffusion de Fick, avec une progression du front de diffusion en $t^{1/2}$. Enfin, lorsque le front de diffusion atteint les bords de l'échantillon, on observe une relaxation exponentielle vers le profil à l'équilibre, donné par l'équation $\Psi=0$. La Figure 5-3 résume ces différentes étapes.

Dans les premiers instants de la diffusion, on observe donc systématiquement une phase en $t^{1/4}$, à cause des très forts gradients de concentration qui caractérisent ces systèmes. En fonction de la miscibilité des polymères mis en jeu, le processus de diffusion peut soit s'arrêter très rapidement après cette première phase, ou devenir Fickien, jusqu'à atteindre l'équilibre. Puri et Binder ne retrouvent cependant pas la dépendance de l'exposant avec le paramètre de Flory prédite par Wang et Shi et trouvée expérimentalement par Klein et *Al.* Cependant, Puri et Binder décrivent le phénomène étape par étape, alors que Wang et Shi le décrivent dans sa globalité, moyennant ainsi les effets.

Yeung et Shi[15] ont mené des calculs plus complets utilisant une méthode de champ moyen pour étudier ces mêmes systèmes. L'effet de χ sur l'exposant de la loi de diffusion avec la température est confirmé par ces travaux, mais l'une des conclusions de cette équipe est que le phénomène de diffusion ne peut pas être décrit par une simple loi de puissance, à cause du phénomène de saturation. Yeung et Shi utilisent en fait une approche inspirée de l'étude des phénomènes critiques pour relier les approches de Puri et Binder et de Wang et Shi.

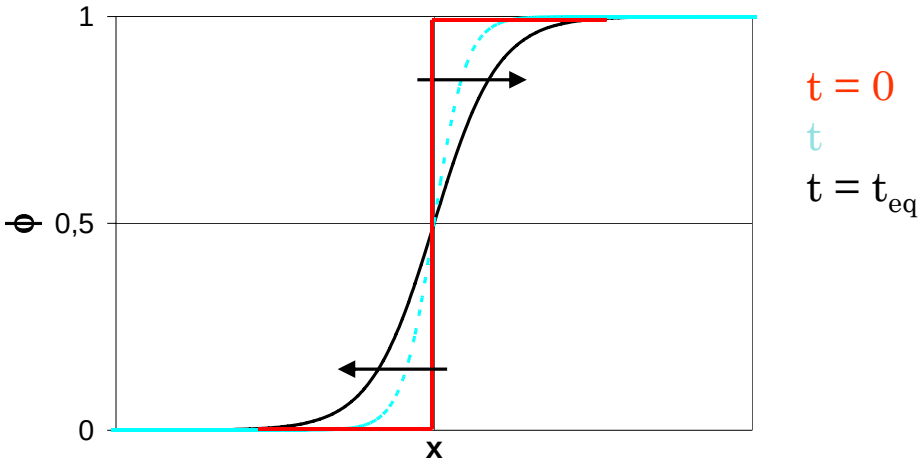


Figure 5-1 : Evolution du profil de diffusion de deux polymères immiscibles

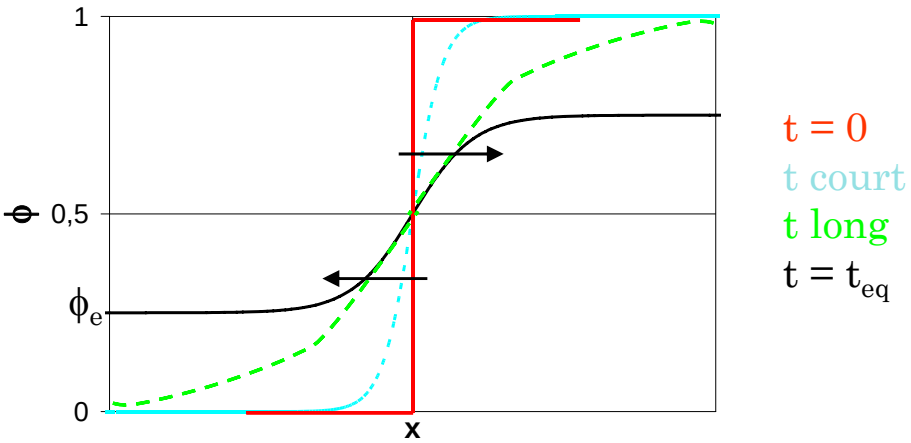


Figure 5-2 : Evolution du profil de diffusion de deux polymères partiellement miscibles

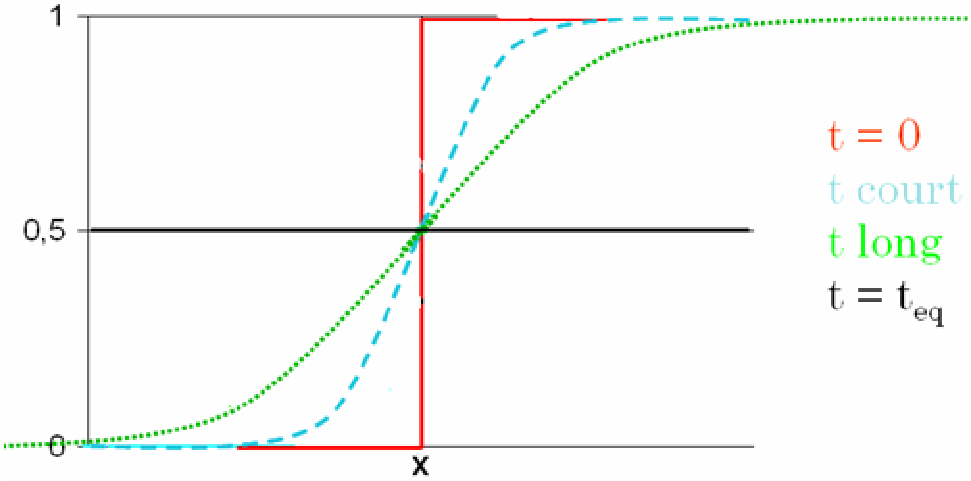


Figure 5-3 : Evolution du profil de diffusion de deux polymères miscibles

L'ensemble des approches théoriques de Puri et Binder, Wang et Shi et Yeung et Shi comportent néanmoins une faiblesse : le fait que les systèmes étudiés soient des polymères dont la dynamique de diffusion est particulièrement complexe n'entre pas dans ces modèles, qui sont en fait vrais pour des liquides simples. Malgré cette limitation du modèle, l'accord entre ces travaux et les expériences de Klein et *Al.* est plutôt satisfaisant, étant donné les échelles de diffusion mises en jeu (diffusion sur des distances grandes devant la taille des molécules).

5.1.3.2. Prise en compte de la dynamique des chaînes

La dynamique de diffusion d'un polymère sur de faibles distances (de l'ordre de grandeur de la taille des molécules, voire moins) est un phénomène complexe à décrire, même dans le cas de la diffusion d'une molécule unique dans un milieu homogène. Les différents modèles existant prévoient en règle générale une mobilité des bouts de chaînes plus importante que pour le centre de masse de la molécule. Dans le cas de la diffusion aux interfaces, cette caractéristique très spécifique à ce système expérimental se traduit donc a priori par un enrichissement de l'interface en bouts de chaînes. Agrawal et *al.* ont utilisé des chaînes de polystyrène dont le cœur et les extrémités sont soit deutérés, soit hydrogénés pour étudier ces phénomènes[16] (Figure 5-4). Ceci permet, en utilisant les techniques de réflectivité des neutrons ou de DSIMS (Dynamic Secondary Ion Mass Spectroscopy) de différencier le comportement des bouts de chaînes et du centre de la molécule. Les auteurs observent bien ce phénomène d'enrichissement à l'interface, mais le modèle de reptation n'est pas le seul modèle de la dynamique des polymères permettant d'arriver à ces conclusions : les modèles de Rouse et le modèle PMC (polymer mode-mode coupling) prédisent également cet enrichissement de l'interface en bout de chaîne. La comparaison des résultats expérimentaux avec des simulations réalisées en utilisant ces différents modèles montrent tout de même clairement que la théorie de la reptation décrit beaucoup mieux la dynamique de la diffusion que les deux autres modèles. La Figure 5-5 donne un exemple des données expérimentales et des ajustements obtenus en utilisant les théories de la reptation ou de Rouse.

Il est donc essentiel, pour de faibles distances d'interpénétration, de tenir compte du phénomène de reptation qui régit la dynamique du polymère. Les travaux de Doi et Edwards[17] prévoient les comportements suivants pour la diffusion d'un polymère dans un milieu homogène :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left[R(t)-R(0)\right]^2 \right\rangle &= \frac{6Nb^2}{d}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}, \text{ pour } t < \tau_e \\
\left\langle \left[R(t)-R(0)\right]^2 \right\rangle &= \left[2dNb^2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}\right]^{1/2}, \text{ pour } \tau_e < t < \tau_R \\
\left\langle \left[R(t)-R(0)\right]^2 \right\rangle &= \left(6Nb^2Dt\right)^{1/2}, \text{ pour } \tau_R < t < \tau_d \\
\left\langle \left[R(t)-R(0)\right]^2 \right\rangle &= 6Dt, \text{ pour } \tau_d < t
\end{aligned} \qquad \textit{Eq. 5-19}$$

avec D le coefficient de diffusion, b la longueur du segment, N l'indice de polymérisation et d le diamètre du tube.

On attend donc une cinétique de diffusion en $t^{1/4}$ pour des temps inférieurs au temps de Rouse des segments séparant les points d'enchevêtrement, en $t^{1/8}$ pour des temps inférieurs aux temps de Rouse de la molécule, puis à nouveau un régime en $t^{1/4}$ jusqu'au temps de renouvellement du tube, et retour à un processus de type Fick en $t^{1/2}$ pour des

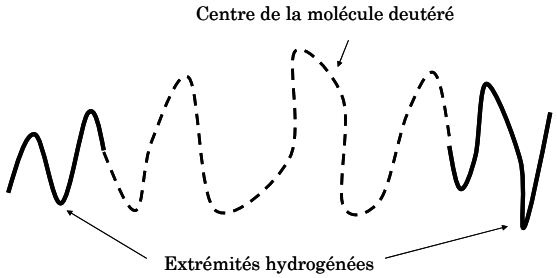


Figure 5-4 : Polymère avec bouts de chaînes hydrogénés et centre deutéré

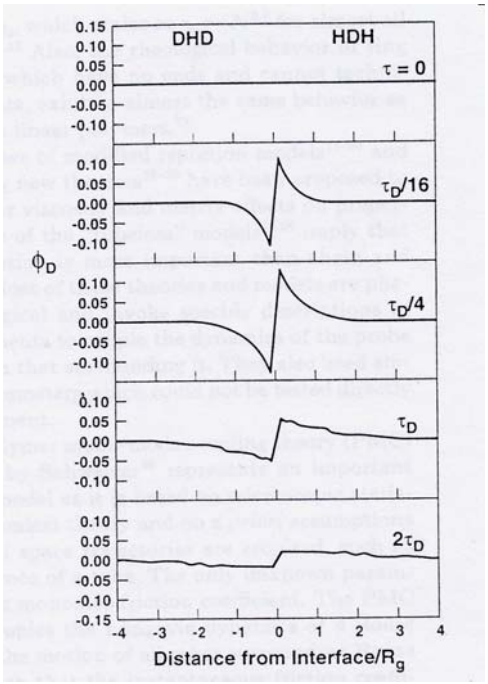


Figure 5-5 : Enrichissement de l'interface en bouts de chaînes lors de la diffusion (données de la référence 16, Φ_D représente l'écart entre la concentration locale de deutérium et la moyenne et τ_D le temps de reptation)

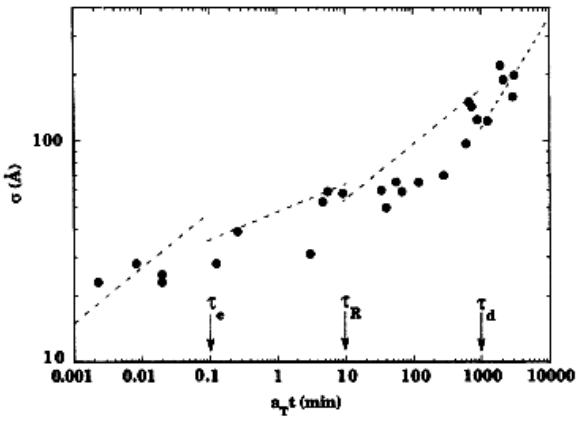


Figure 5-6 : Elargissement de l'interface entre PS-D et PS-H, et prévisions de Doï et Edwards (en pointillé). Données de la référence 18.

temps plus grands (qui correspondent à des diffusions sur des distances plus grandes que la taille des molécules).

Des expériences de réflectivité des neutrons de Karim et *al*[18]. permettent d'illustrer cette tendance. La Figure 5-6 montre l'élargissement progressif de l'interface entre un PS, deutéré et un PS hydrogéné en fonction du temps de recuit, ainsi que les prévisions du modèle de Doi et Edwards (Eq. 5-19), sans paramètre ajustable. L'accord entre expérience et théorie est dans ce cas assez remarquable.

Des expériences de réflectivité de neutrons menées par l'équipe de Stamm sur des systèmes PS-H/PS-D[19] et PMMA-H/PMMA-D[20] ont également permis de confirmer ces tendances (Figure 5-7 et Figure 5-8), avec un premier régime de diffusion rapide, suivi d'un ralentissement (correspondant au régime $t^{1/8}$) puis une reprise de la diffusion avec une loi de puissance dont l'exposant se rapproche de la valeur ¼ attendue. Les différents régimes observés par l'équipe de Stamm correspondent également aux différents temps caractéristiques définis par la théorie de Doi – Edwards.

D'autres résultats de réflectivité obtenus par Sferrazza et *al.* sur des systèmes PS/PMMA de faible masse semblent converger vers ces mêmes conclusions[21]. Cependant les auteurs ont plusieurs explications possibles pour le régime cinétique observé pour la croissance de ces interfaces très étroites. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il est nécessaire de tenir compte de la contribution des ondes capillaires dans le signal de réflectivité pour mesurer une valeur d'interdiffusion pertinente. Ces ondes capillaires s'établissent lors de la mise en contact des deux polymères, et il est a priori nécessaire de tenir compte de la cinétique de formation des ondes capillaires pour exploiter des mesures cinétiques sur de tels systèmes.

Ainsi, si on fait l'hypothèse que pour ces systèmes l'interdiffusion s'établit très rapidement (polymères de faible masse et interface très mince), la croissance de l'interface observée est en fait du à l'établissement peu à peu, des ondes capillaires, l'interdiffusion étant trop rapide pour être observée. Le résultat attendu est alors une croissance de la largeur de l'interface en log(t).

La Figure 5-9 montre les données expérimentales et les ajustements réalisés en loi de puissance (trait pointillé) ou en loi logarithmique (trait plein). L'exposant de la loi de puissance est trouvé égal à 0,26 ou 0,28 selon la série d'expérience, et il est impossible à partir de ces données de savoir quel ajustement convient le mieux.

Cet effet de croissance des ondes capillaires, s'il existe, est a priori beaucoup plus faible dans les expériences de l'équipe de Stamm ou de Karim et *al.*, étant donné les profondeurs d'interpénétrations mises en jeu dans les systèmes compatibles étudiés (la contribution des ondes capillaires est d'autant plus faible en pourcentage que l'interdiffusion est grande).

5.1.3.3. Couplage entre les différents phénomènes

Les phénomènes d'interdiffusion des polymères aux interfaces restent encore très peu compris. Les modèles qui ont été développés et présentés pour comprendre les résultats expérimentaux sont soit des modèles généraux basés sur les gradients de potentiel chimique qui ne tiennent pas compte de la dynamique très particulière des macromolécules, soit des modèles basés uniquement sur ces propriétés dynamiques en volume, et qui ne tiennent pas compte de la présence de l'interface (notamment de l'inhomogénéité de coefficient de diffusion).

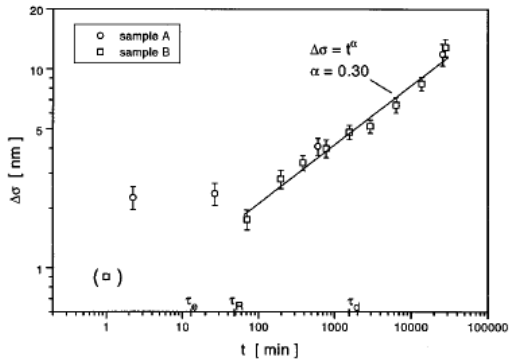


Figure 5-7 : élargissement d'une interface PS-H PS-D avec le temps de recuit (référence 19)

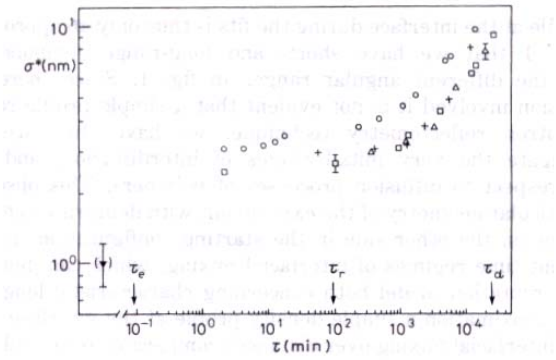


Figure 5-8 : élargissement d'une interface PMMA-H PMMA-D avec le temps de recuit (référence 20)

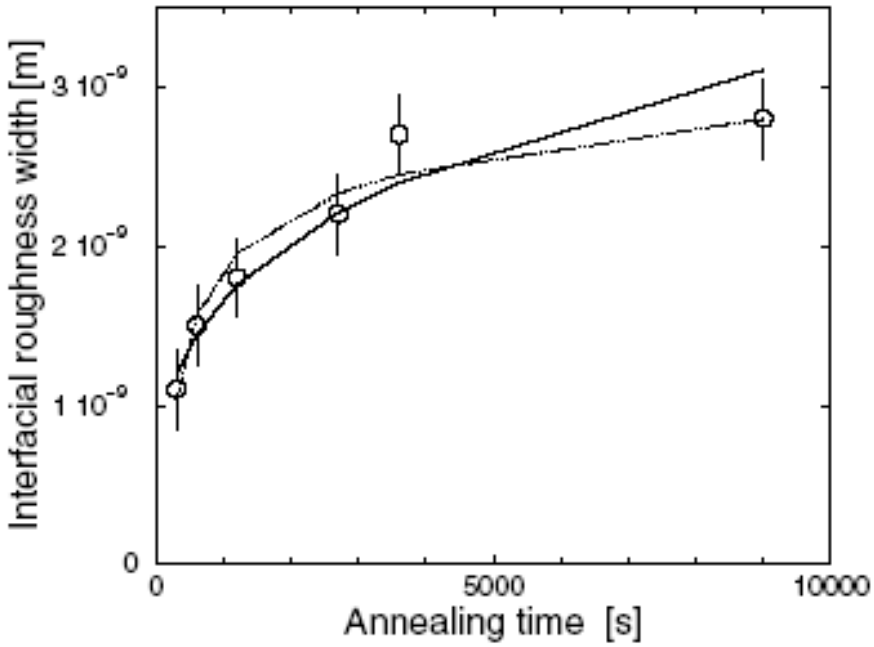


Figure 5-9 : Ajustement de la cinétique de croissance de l'interface par une loi logarithmique (croissance des ondes capillaires, trait plein) ou de puissance (diffusion, trait pointillé) d'après 21.

Jones a mesuré les variations des coefficients de diffusion du couple PS/PSD en utilisant les résultats d'expérience de diffusion de neutron sur des réseaux formés de multicouches PS/PS-H[22,23]. La décroissance en fonction du temps de recuit des pics de Bragg observés permet de remonter à une mesure du coefficient de diffusion *D(k)* dans l'espace réciproque. Ces valeurs peuvent être utilisées pour simuler la croissance d'une interface entre deux milieux semi – infinis en effectuant la transformée de fourier d'un sinus cardinal (fonction réciproque d'une marche) convoluée avec la fonction *D(k)*[23] :

$$\Phi(x,t) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-tD(k)k^2}\,\frac{\sin(k/l)}{k}\,e^{-ikx}\,dk \qquad \textit{Eq. 5-20}$$

Les résultats obtenus par Jones sont représentés sur la Figure 5-10 (trait pointillé) et comparés au profil obtenu en considérant un processus de diffusion classique avec un coefficient D constant (trait plein).

Le profil obtenu pour des temps de l'ordre de grandeur du temps terminal de relaxation est à peu près identique à celui attendu pour un processus de diffusion plus classique, en revanche, les étapes intermédiaires sont très différentes avec des phases d'accélération et de ralentissement de la diffusion à différents points du profil qui sont très complexes à interpréter.

Le phénomène de diffusion à courtes distances aux interfaces polymère – polymère est donc qualitativement bien compris, mais semble beaucoup plus complexe que les prévisions des modèles existants, notamment au niveau de la dynamique de diffusion.

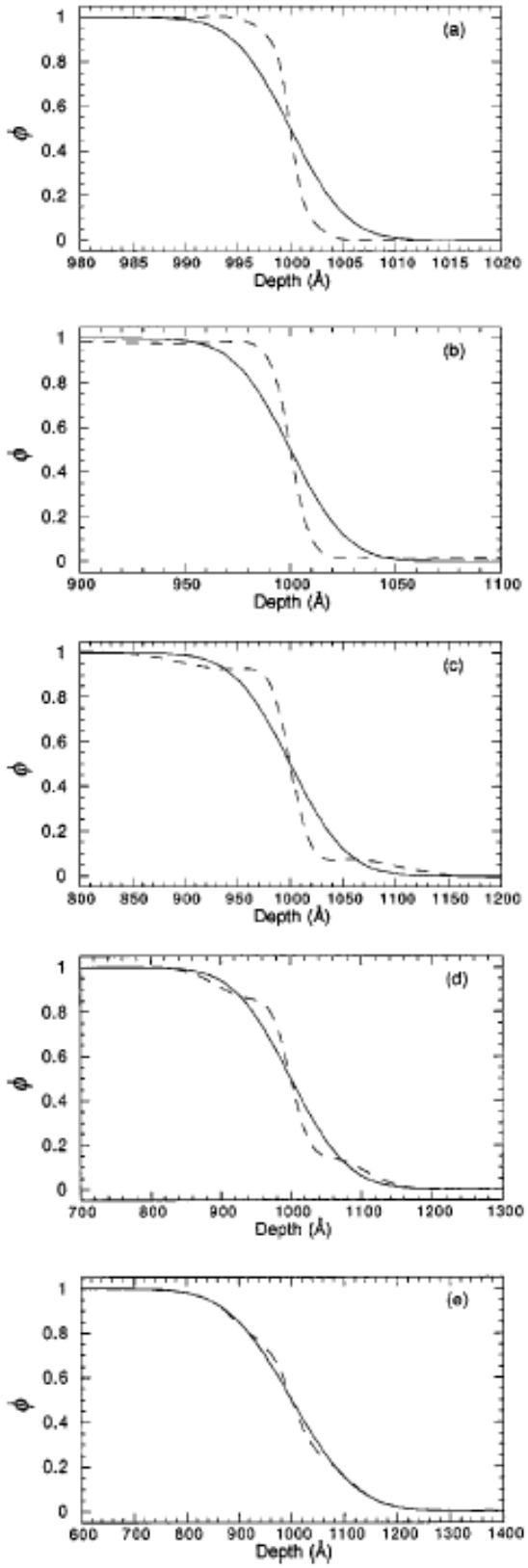


Figure 5-10 : Calcul de la cinétique de croissance d'une interface polymère – polymère (pointillé) et comparaison avec un processus classique de diffusion (trait plein) d'après 23.

5.2. Cinétique de montée en adhérence d'un couple d'élastomères immiscibles

Les résultats de la littérature présentés dans la partie précédente nous donnent un certain nombre de pistes pour expliquer les comportements de nos polymères en adhérence, et plus particulièrement l'effet du temps de contact.

Dans cette partie, nous présentons les résultats des mesures d'adhérence de nombreux couples d'élastomères, miscibles ou immiscibles, dans le but de comparer ces données expérimentales aux différentes théories décrites précédemment. Les différentes conditions de mesure (élastomères de même microstructure, élastomères miscibles, et immiscibles) nous permettrons de discuter de la validité de ces modèles pour notre système expérimental.

5.2.1. Corrélation entre montée en adhérence et cinétique de diffusion

Nous avons démontré dans le chapitre précédent que l'énergie d'adhésion entre deux polymères est directement corrélée à la profondeur d'interpénétration à l'interface. Si la relation entre ces deux grandeurs n'est clairement pas linéaire, elle est en revanche monotone, et la cinétique de montée en adhérence permet en principe d'obtenir de manière indirecte des informations qualitatives sur la dynamique de la diffusion des chaînes à l'interface. Il est encore plus délicat de comparer quantitativement des résultats d'adhérence obtenus sur des couples de polymère différents, puisque cela implique de négliger les effets du coefficient de frottement mutuel par rapport à ceux résultant de l'interpénétration des chaînes aux interfaces.

Les expériences de tack menées sur les couples d'élastomères faiblement immiscibles en fonction du temps de contact vont ainsi nous donner des informations précieuses sur les cinétiques de diffusion mutuelle. Ceci nous permettra de trouver des éléments de réponses aux très nombreuses questions qui concernent ces phénomènes complexes.

5.2.2. Vérification expérimentale de la « fast theory »

Notre système de polymères fondus devrait être régi par la « fast theory » mais si l'hypothèse de Kramer sur la diffusion mutuelle a été démontrée pour des systèmes compatibles, avec de grandes distances d'interdiffusion, nous ne savons pas si elle reste valable à de très faibles temps d'interdiffusion (diffusion sur des distances inférieures à la taille des molécules). De la même manière, ce modèle considère deux polymères de structure identique, avec un paramètre de Flory nul. Nous allons à présent vérifier la validité de cette théorie pour notre système expérimental et proposer une explication des éventuelles dérives observées.

5.2.2.1. Polymères de même microstructures

Pour vérifier la validité de la « fast theory » à ces faibles échelles, nous avons tout d'abord testé les propriétés d'adhérence de polymères de même microstructure, mais de masses différentes. Ceci permet en effet de retrouver un système proche de celui de la théorie de Kramer, avec un χ égal à 0 et des différences importantes de mobilité.

Nous avons utilisé le test de tack asymétrique développé pour l'étude de l'adhérence des polymères pour mesurer l'adhérence en fonction du temps de contact de couples d'élastomères » choisis parmi le SBR20%80K, le SBR20%160K et le SBR20%240K. Pour pouvoir comparer ces tests, il est nécessaire d'avoir toujours le même élastomère sollicité en volume (cf. § 4.1.1.1). Les premiers essais d'adhérence avec un élastomère très fluide en couche mince et un élastomère beaucoup plus cohésif en couche épaisse ont révélé des ruptures systématiques dans la couche mince de 1µm, rendant inexploitables les résultats. Il est donc essentiel dans ces expériences de toujours choisir le polymère le moins cohésif comme référence mécanique pour la couche épaisse. Nous avons donc travaillé avec une couche de SBR20%80K de 200 µm environ et une couche mince de l'ordre du micron pour le second élastomère.

Les Figure 5-11, Figure 5-12 et Figure 5-13 représentent les courbes de tack en fonction du temps de contact des couples SBR20%80K / SBR20%80K, SBR20%80K / SBR20%160K et SBR20%80K / SBR20%240K. La cinétique de montée en adhérence est dans les trois cas très similaire : on observe une adhérence instantanée assez

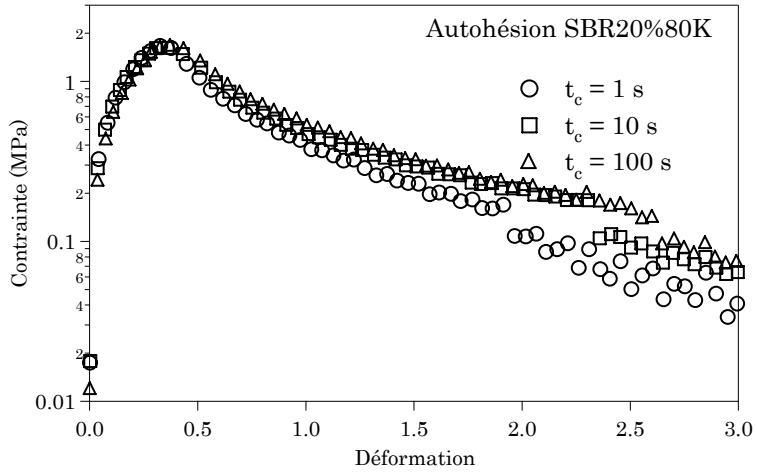


Figure 5-11 : courbes de tack du SBR20%80K sur lui même

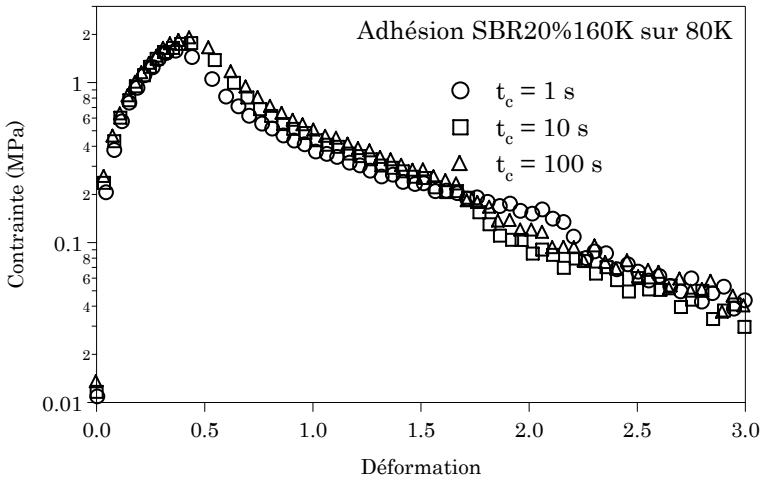


Figure 5-12 : courbes de tack du SBR20%80K sur le SBR20%160K

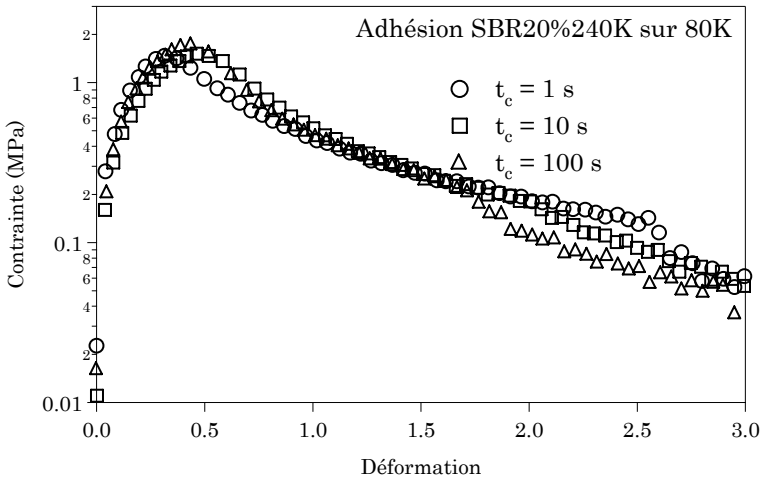


Figure 5-13 : courbes de tack du SBR20%80K sur le SBR20%240K

importante, avec dès les premiers instants du contact un comportement volumique caractérisé par un point d'inflexion de la courbe de tack après le pic de cavitation. Dès 10 secondes de temps de contact, on observe la saturation avec une rupture complètement cohésive de la couche de SBR20%80K.

Ces tendances sont confirmées par l'évolution de l'énergie d'adhérence avec le temps de contact qui est représentée sur la Figure 5-14. Ce graphique illustre clairement la similitude de cinétique de montée en adhérence de ces trois systèmes qui sont visiblement pilotés par la dynamique du polymère du SBR20%80K, le plus mobile.

La « fast theory » est donc valable sur ces courtes distances de diffusion, la dynamique des interfaces entre polymères fondus étant pilotée par le polymère dont les temps de relaxation sont les plus courts.

5.2.2.2. Cas de polymères de microstructures différentes

Si la « fast theory » décrit convenablement la dynamique des interfaces entre polymères de même microstructure dans la gamme d'interdiffusion qui nous intéresse, rien n'assure que cela reste vrai si on ajoute d'autres paramètres variables, comme le paramètre de Flory. Nous avons donc mené des expériences d'adhérence entre le PB-420K et les deux séries de SBR de même microstructure mais de masse variable : série compatible avec le PB (taux de styrène de 20%, χ faible) et série incompatible (taux de styrène de 40%, χ de l'ordre de 3.10^{-3}).

Les temps de reptation de la série de SBR incompatibles avec le PB sont de 25, 120 et 1200 secondes. On attend une cinétique de diffusion pilotée par le polymère le plus mobile, avec un effet de ralentissement du au χ. Le χ étant le même dans les trois expériences, seule la mobilité du SBR différencie les trois séries : on attend donc une cinétique pilotée par le PB dans les cas des SBR40%160K et 240K et par le SBR dans le cas du SBR40%80K.

Les courbes de tack obtenues en fonction du temps de contact sont représentées sur les Figure 5-15, Figure 5-16 et Figure 5-17. Dans les trois cas, on observe tout d'abord des courbes caractéristiques d'une rupture interfaciale, avec une chute très violente de la contrainte lors de la rupture. Dès 100 secondes de temps de contact, les courbes de tack des trois couples de polymère présentent un point d'inflexion, signature d'un début de déformation volumique de l'éprouvette lors du décollement, et la déformation à la rupture continue à croître jusqu'à 1000 seconds de temps de contact. On n'observe pas de différences notables entre les courbes de tack du couple SBR40%80K / PB-420K et les deux autres couples de polymère.

La Figure 5-18 représente les énergies d'adhésion des trois couples de polymère ainsi que l'énergie d'autohésion du PB-420K en fonction du temps de contact. L'effet de ralentissement dû à l'incompatibilité des SBR avec le PB-420K apparaît nettement. En revanche, la cinétique de montée en adhérence est la même pour les trois couples d'élastomères : l'énergie d'adhésion croit jusqu'à 1000 secondes, temps de contact pour lequel on atteint des valeurs proches de l'énergie de cohésion du PB-420K. La « fast theory » n'est donc visiblement plus suffisante pour expliquer l'évolution de ces interfaces.

Les mesures effectuées sur les systèmes PB-420K/SBR20% donnent des résultats similaires, mais la reproductibilité de ces mesures est beaucoup plus faible que pour les autres couples d'élastomères. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante de ce problème, et les résultats sur ces SBR miscibles sont à considérer avec précautions. Les courbes de tack correspondantes sont regroupées sur les Figure 5-19, Figure 5-20 et Figure 5-21. Malgré le temps de reptation très faible du SBR20%80K, nos expériences ne

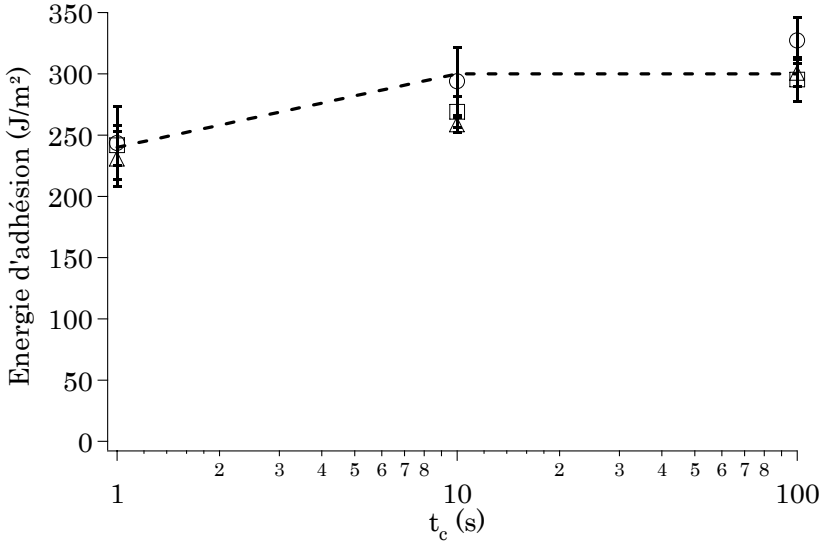


Figure 5-14 : Energie d'adhésion des SBR20% sur le SBR20%80K en fonction du temps

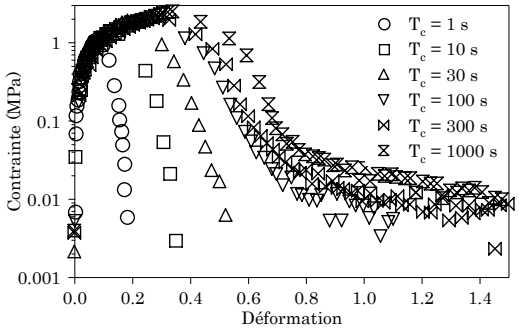


Figure 5-15 : courbes de tack du SBR40%240K sur le PB-420K

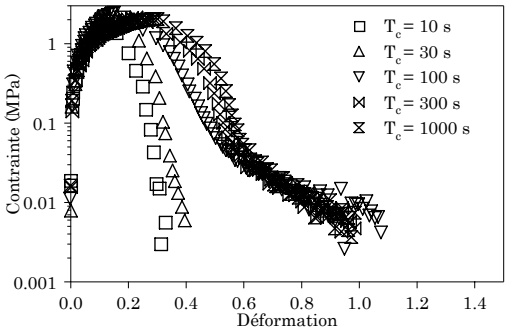


Figure 5-16 : courbes de tack du SBR40%160K sur le PB-420K

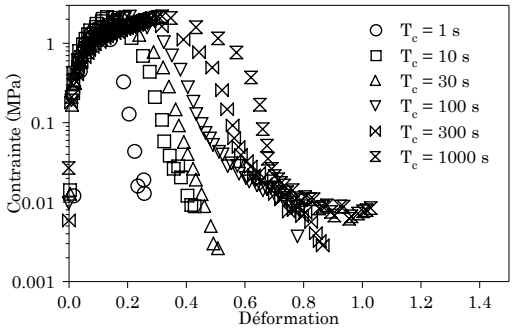


Figure 5-17 : courbes de tack du SBR40%80K sur le PB-420K

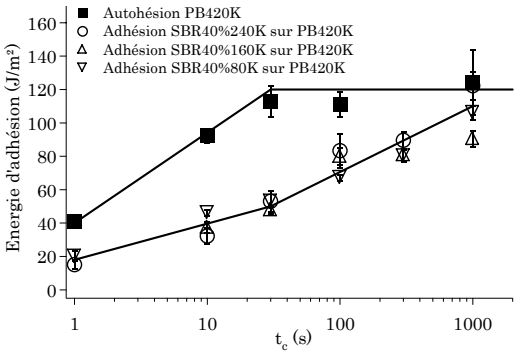


Figure 5-18 : Energie d'adhésion des SBR40% sur le PB-420K en fonction du temps de contact

nous permettent pas de mettre en évidence une différence notable de cinétique de montée en adhérence pour le couple PB-420K / SBR20%80K par rapport aux deux autres : on observe dans tous les cas l'apparition du point d'inflexion correspondant au passage à un comportement volumique pour des temps de contact de l'ordre de 10 à 30 secondes, avec une saturation pour un temps de l'ordre de 300 secondes. Ces tendances sont également vérifiées par l'analyse de la croissance de l'énergie d'adhésion avec le temps de contact (Figure 5-22) qui ne montre pas de différences entre les trois couples de polymère. On observe sur cette courbe une saturation de l'énergie d'adhésion à des valeurs de l'ordre de grandeur de l'énergie de cohésion du PB-420K, pour des temps de contact supérieurs à 300 secondes.

La « fast theory » de Kramer ne décrit visiblement pas convenablement ce système expérimental, l'ordre des mobilités n'étant pas respecté. Mais le temps de reptation est-il un bon indicateur de la mobilité moléculaire dans ce cas précis, pour lequel les microstructures sont très différentes ? En effet, dans le cas de polymères de même microstructure, le temps de reptation permet de tenir compte d'une part de la vitesse de diffusion et de la distance minimum à atteindre pour cicatriser l'interface, ce qui en fait un paramètre qui décrit particulièrement bien le système, mais dans le cas d'un système asymétrique, il est sans doute plus pertinent de comparer les coefficients de self – diffusion D_{self} des différents polymères. Les équations obtenues par Doi et Edwards (Eq. 5-19) permettent d'estimer ce coefficient à partir des paramètres structuraux des polymères : la continuité des équations donnant $\left\langle \left[R(t)-R(0)\right]^2 \right\rangle$ avant et après un temps de diffusion égal à τ_d donne la relation :

$$D_{self} \propto \frac{R_g^2}{\tau_d} \qquad \textit{Eq. 5-21}$$

Cette expression signifie en fait qu'au bout d'un temps de diffusion de l'ordre de grandeur du temps de reptation, le centre de masse du polymère a diffusé sur une distance de l'ordre de grandeur du rayon de giration.

Les coefficients de self – diffusion obtenus pour le PB et les différents SBR sont regroupés dans le Tableau 5-1. En terme de coefficient de self diffusion, le PB-420K est donc systématiquement le plus mobile. Ceci est une première explication possible du comportement des interfaces PB-420K / SBR40%, cependant ces phénomènes restent avant tout des phénomènes collectifs, et les propriétés dynamiques des polymères isolés ne peuvent pas suffire à expliquer les comportements observés.

5.2.2.3. Diffusion mutuelle de deux polymères de taille de tube différente

La microstructure a un effet direct sur la rigidité de la molécule, et donc sur la densité d'enchevêtrements. Pour ces molécules linéaires, il est admis que le processus de diffusion est essentiellement un processus de reptation. Or, le diamètre du tube est fixé par la densité d'enchevêtrement, on peut donc voir ces phénomènes de diffusion mutuelle comme la diffusion d'un polymère A de diamètre de tube d_a dans un polymère B de diamètre de tube d_b.

Le temps de reptation d'un polymère est proportionnel à N^3/N_e où N est le degré de polymérisation du polymère et N_e le nombre de segments entre enchevêtrements.. Si on considère un polymère A isolé qui diffuse dans un massif de B, son temps de reptation sera modifié par le réseau d'enchevêtrement de B puisque en général $N_{eA} \neq N_{eB}$. Si on fait

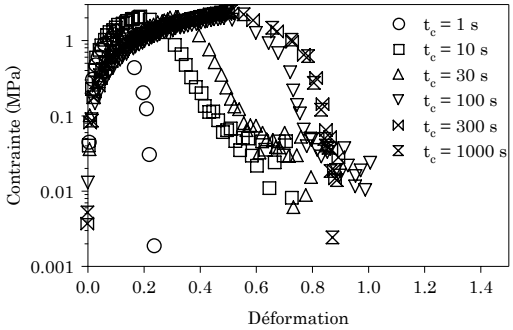


Figure 5-19 : courbes de tack du SBR20%240K sur le PB-420K

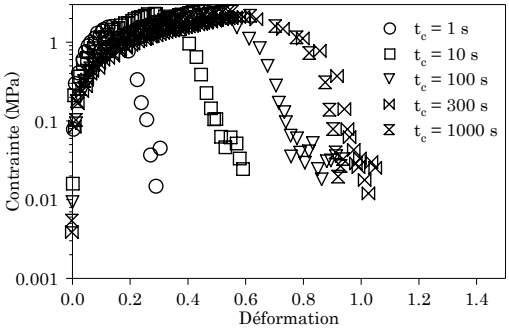


Figure 5-20 : courbes de tack du SBR20%160K sur le PB-420K

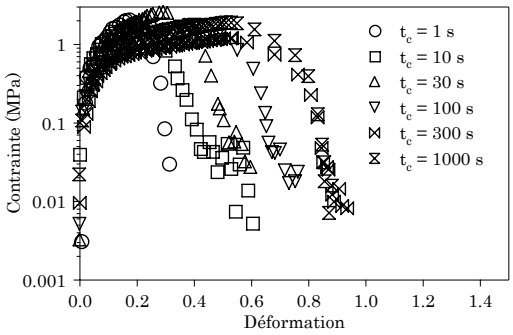


Figure 5-21 : courbes de tack du SBR20%80K sur le PB-420K

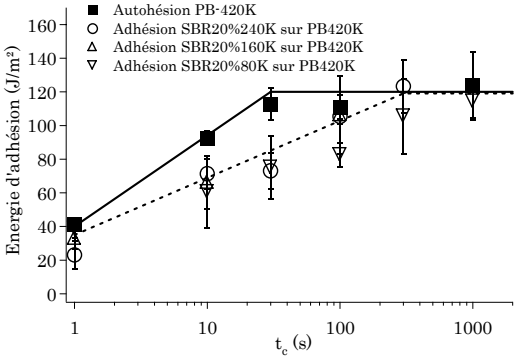


Figure 5-22 : Energie d'adhésion des SBR20% sur le PB-420K en fonction du temps de contact

Polymère	D_{self} (10^{-15} cm²/s)
PB 420	37,5
SBR40%240K	1,2
SBR40%160K	6,7
SBR40%80K	15
SBR20%240K	1,2
SBR20%160K	5,7
SBR20%80K	28

Tableau 5-1 : Coefficient de self – diffusion des élastomères

l'hypothèse que le polymère B impose les contraintes topologiques au polymère A, ce dernier sera confiné dans un tube de diamètre $d_b \sim N_{eB}^{1/2}$, et son temps de reptation sera proportionnel à N^3/N_{eB}. Le rapport des temps de reptation d'un polymère dans son propre réseau et dans un réseau de masse entre enchevêtrements différent est donc égal au rapport des masses entre enchevêtrements. La diffusion d'un polymère de masse entre enchevêtrements M_{ea} dans un polymère de masse entre enchevêtrements M_{eb} va être soit ralentie, soit accélérée en fonction du rapport de ces masses.

La masse entre enchevêtrement du PB-420K est de 2200 g/mol alors que celle des SBR varie de 3200 à 3500 g/mol, on va donc avoir des évolutions importantes des temps de reptation et donc des mobilités du SBR et du PB à l'interface avec une accélération de la cinétique du PB-420K et un ralentissement de la cinétique des SBR.

Le *Tableau 5-2* donne les temps de reptation dans le polymère massif et les temps corrigés par le rapport des masses entre enchevêtrement des couples de polymères PB/SBR. Le décalage des temps de reptation change les classements de mobilité PB/SBR, seul le SBR20%80K conservant un temps de reptation inférieur à celui du PB-420K. Si on utilise ces nouvelles valeurs du temps de reptation pour recalculer des coefficients de diffusion (en considérant le R_g comme étant le même), les différences de mobilité entre le PB et les SBR deviennent d'autant plus grandes.

Polymère	τ_d (s)	τ_d corrigé (s)	D_{self} corrigé (10^{-15}cm²/s)
PB 420	60	40	60
SBR40%240K	1200 ± 155	1900	0,75
SBR40%160K	120 ± 15	190	4,2
SBR40%80K	25 ± 5	40	9,4
SBR20%240K	1170 ± 200	1800	0,75
SBR20%160K	140 ± 15	220	3,6
SBR20%80K	13 ± 2	20	17,5

Tableau 5-2 : temps de reptation et coefficients de diffusion corrigés en prenant en compte l'effet du réseau d'enchevêtrement des deux polymères

Ces calculs approximatifs permettent donc de donner un début d'explication au non-respect de la « fast theory » dans ces systèmes de microstructure différente.

L'idée globale qui en ressort est qu'il est beaucoup moins difficile pour un polymère de faible diamètre de tube de diffuser dans un réseau dont les contraintes topologiques sont moins sévères que pour un polymère plus rigide, avec un diamètre de tube plus large qui doit nécessairement gonfler le réseau du second polymère pour y diffuser.

Pour vérifier ces hypothèses, il serait nécessaire de mener des expériences d'adhérence entre des PB de même microstructure et de mobilité différente et un SBR de mobilité intermédiaire. Ceci permettrait, d'obtenir des configurations pour lesquelles les effets de la mobilité de chaque composant et les effets d'éventuelles contraintes topologiques sont plus facilement discriminés.

Il serait également intéressant d'étudier précisément les diagrammes de phases d'un mélange binaire PB – SBR partiellement miscible qui, dans cette hypothèse, présenterait à l'équilibre une phase PB quasi pure (difficulté pour le SBR de pénétrer le PB) et une phase SBR contenant du PB. Des résultats de DSC obtenus par la société Michelin sur

des coupages PB/SBR semblent confirmer cette hypothèse (Tg de la phase PB quasi inchangée et baisse relativement importante de la Tg de la phase SBR).

D'autres études plus récentes semblent également étayer cette hypothèse d'un réseau PB « serré » difficilement pénétré par le SBR. Des études de la structure d'interfaces entre PB et SBR miscibles réticulées après un temps de diffusion précis[24] ont montré que la cinétique de diffusion était beaucoup plus lente en cas de pré – réticulation du PB, mais n'était quasiment pas modifiée si on pré – réticule le côté SBR. Ainsi, si on fige les molécules de SBR, on observe toujours la diffusion du PB dans le réseau de SBR, mais dans la configuration inverse, le coût énergétique de gonflement du réseau de PB par le SBR est trop important et la diffusion devient très lente.

Les résultats obtenus sur les systèmes PB-420K / SBR de masses variables ne remettent donc finalement pas en cause la « fast theory », en revanche ils mettent en évidence un paramètre supplémentaire qui a très probablement un rôle très important dans ces phénomènes de diffusion : la structure du réseau d'enchevêtrement des deux polymères et la manière dont chaque polymère doit s'adapter au second réseau d'enchevêtrement pour diffuser.

Le PB-420K a la masse entre enchevêtrement la plus faible de l'ensemble de nos polymères, c'est donc lui qui aura le plus de facilités à diffuser dans les autres polymères, d'autant plus que son coefficient de self diffusion est très élevé. Dans la suite du manuscrit, nous considérerons donc que le PB-420K pilote au premier ordre la cinétique de diffusion, les autres paramètres tels que le paramètre d'interaction de Flory venant perturber le système.

5.2.3. Effet du paramètre de Flory sur la diffusion

Les différentes théories décrivant la diffusion mutuelle prévoient un effet de ralentissement de la cinétique par le paramètre d'interaction de Flory qui pénalise énergétiquement le mélange des deux polymères. Pour étudier ce phénomène, nous avons comparé les cinétiques de montée en adhérence de l'ensemble des polymères immiscibles de l'étude sur le PB-420K, ainsi que des SBR20%80K, 160K et 240K.

Les courbes de tack correspondant aux SBR20%80K, 160K et 240K et aux SBR40%80K, 160K et 240K ont été présentées en 5.2.2.2. La Figure 5-23 représente l'évolution des courbes de tack du SBR40%Tg-50. L'évolution est assez similaire aux SBR40% de masses variable, mais est un peu plus rapide : la signature de la déformation volumique commence à apparaître dès 10 secondes de temps de contact et on atteint quasiment la saturation dès 300 secondes.

Les Figure 5-24 et Figure 5-25 représentent ces mêmes courbes de tack pour l'EPDM et le PIB respectivement. On observe ici des évolutions beaucoup plus lentes avec une transition vers un mécanisme volumique à 1000 secondes pour l'EPDM et un mécanisme qui reste interfacial pour tout temps de contact pour le PIB. Les courbes de tack du PIB évoluent jusqu'à un temps de contact de 300 secondes pour lequel on observe une saturation. Pour l'EPDM, la saturation est observée à 1000 secondes.

Pour le PDMS, on est en limite de sensibilité pour les mesures mécaniques. La saturation de l'énergie d'adhésion est quasi immédiate, pour des temps de contact de l'ordre de 10 secondes, mais le niveau d'énergie est extrêmement faible (quelques J/m²) et les mesures cinétiques difficilement exploitables.

La Figure 5-26 montre les variations de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de contact pour l'ensemble des couples de polymères de cette étude. Les différences de

cinétique de montée en adhérence apparaissent clairement sur ce graphique : les SBR20% ont la cinétique la plus rapide avec une saturation de l'énergie à la valeur de cohésion du PB à 300 secondes de contact (au vu de la faible reproductibilité de cette série de mesure, le temps de saturation PB/SBR20% reste très approximatif), le SBR40%Tg-50 vient ensuite (saturation au même niveau à environ 800 secondes), puis les SBR40%80K, 160K et 240K (saturation au même niveau vers 1000 secondes), suivis de l'EPDM (saturation à 1000 secondes, mais à un niveau plus bas) puis du PIB (saturation à 300 secondes, à une énergie d'adhésion encore plus faible).

Conformément aux différentes théories, ce classement semble directement corrélé au paramètre d'interaction de Flory (le Tableau 5-3 rappelle les paramètres d'interaction des différents polymères avec le PB-420K). La quantification de cet effet de ralentissement reste cependant assez délicate. Les équations de Doi et Edwards peuvent néanmoins nous aider à calculer un coefficient de diffusion que nous pourrons comparer au coefficient de self diffusion du PB-420K.

Les Eq. 5-19 distinguent quatre domaines temporels séparés par trois temps caractéristiques : le temps de Rouse d'un segment entre deux enchevêtrements, le temps de Rouse de la molécule et le temps terminal de relaxation. Dans le cas de la diffusion mutuelle, ces temps caractéristiques ne sont plus représentatifs des transitions entre ces différents modes de diffusion. En revanche, il est raisonnable de penser que ces modes existent toujours et peuvent être différenciés par les distances de diffusion qui les caractérisent.

En écrivant l'égalité des différentes expressions pour les temps caractéristiques des transitions d'un mode à un autre, on obtient les valeurs suivantes pour $\langle r^2 \rangle$ à ces mêmes transitions :

$$\begin{aligned} &\text{Pour } t = \tau_e, \left\langle r^2 \right\rangle = \frac{b^2}{3} \\ &\text{Pour } t = \tau_r, \left\langle r^2 \right\rangle = bR_g\sqrt{\frac{6}{\pi}} \\ &\text{Pour } t = \tau_d, \left\langle r^2 \right\rangle = R_g^2 \end{aligned} \qquad \textit{Eq. 5-22}$$

Ainsi, pour des distances de diffusion inférieures à $b^2/3$, la cinétique de diffusion suit la première loi en $t^{1/4}$, caractéristique de la relaxation de courts segments de la molécule, pour des distances dont l'ordre de grandeur est compris entre b^2 et bR_g, on retrouve une loi en $t^{1/8}$, puis à nouveau $t^{1/4}$ jusqu'à des distances de l'ordre du R_g à partir desquelles on retrouve un processus fickien. La donnée d'un couple distance diffusée (c'est-à-dire, au premier ordre, largeur d'interface) – temps de diffusion permet donc, connaissant le diamètre du tube et le rayon de giration du polymère, d'estimer le coefficient de diffusion du polymère.

Il est également nécessaire de connaître le régime de diffusion dans lequel on se trouve pour le couple temps/distance utilisé. La Figure 5-27 représente l'allure de la courbe de diffusion pour un polymère de rayon de giration 150 Å et de diamètre de tube 30 Å (échelle temporelle arbitraire) et les limites entre les différents domaines décrits par les 4 Eq. 5-19. Ainsi, pour les distances d'interpénétration les plus faibles (par exemple le PIB) le polymère est dans le régime en $t^{1/8}$ alors que pour les polymères dont l'interpénétration dépasse le Rg, on se trouve à la transition entre les deux derniers régimes.

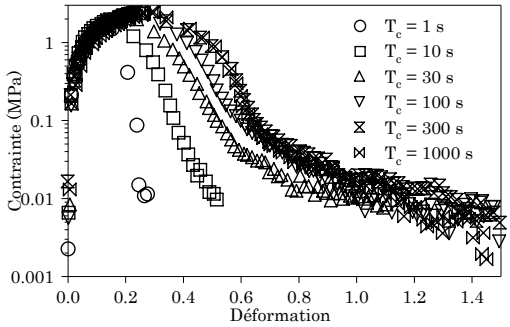


Figure 5-23 : courbes de tack du SBR40%Tg-50 sur le PB-420K

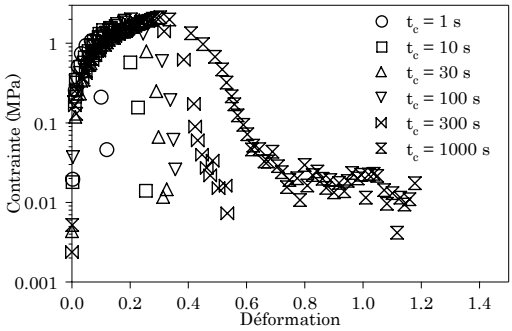


Figure 5-24 : courbes de tack de l'EPDM sur le PB-420K

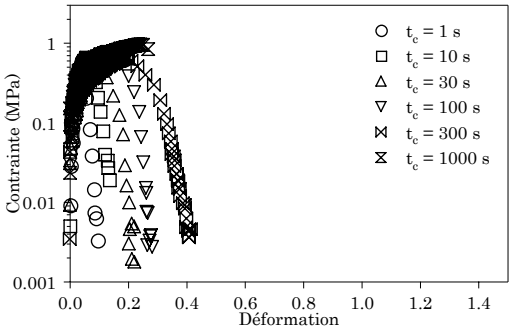


Figure 5-25 : courbes de tack du PIB sur le PB-420K

Polymère	χ
SBR20%80K, 160K et 240K	Miscibilité
SBR40%Tg-50	0,0023 ± 0,0006
SBR40%80K, 160K et 240K	0,0033 ± 0,0009
EPDM	0,006 ± 0,002
PIB	0,04 ± 0,02
PDMS	0.15 ± 0,05

Tableau 5-3 : Paramètre de Flory des différents élastomères

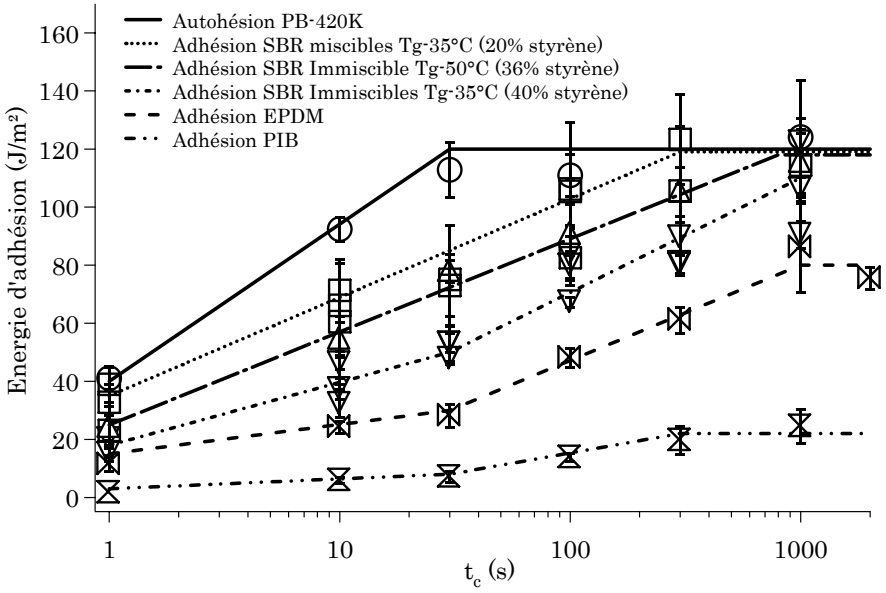


Figure 5-26 : Energie d'adhésion en fonction du temps de contact pour l'ensemble des élastomères sur le PB-420K

On peut distinguer deux cas dans nos expériences d'adhérence :

- les couples de polymères pour lesquels on a une saturation de la profondeur d'interpénétration inférieure au R_g : dans ce cas, le couple temps de saturation de l'énergie d'adhésion – profondeur d'interpénétration à l'équilibre thermodynamique nous permet de calculer directement D.
- Les couples de polymères pour lesquels la largeur d'interface est supérieure au R_g : dans ce cas, on peut supposer que la saturation de l'énergie d'adhésion correspond à une diffusion sur une distance de l'ordre de grandeur du R_g et calculer D à partir des valeurs de R_g et du temps de saturation en tack.

Pour notre système expérimental, la saturation a lieu durant la seconde phase de diffusion pour le PIB, durant la troisième pour l'EPDM et à la transition vers le régime fickien pour les SBR. On peut également tenter d'estimer D pour le PDMS (malgré l'imprécision des mesures cinétiques pour ce polymère) dont la largeur d'interpénétration à l'équilibre se situe entre les deux premières phases de diffusion. Les coefficients de diffusions calculés en utilisant ces modèles sont regroupés dans le Tableau 5-4. On observe une diminution du coefficient de diffusion calculé par rapport au coefficient de self diffusion du PB-420K de un à six ordres de grandeur pour les différents polymères.

La Figure 5-28 montre plus clairement les variations du coefficient de diffusion avec le paramètre de Flory. Le paramètre de Flory des SBR20% n'est pas connu, la seule indication étant la miscibilité avec le PB qui fixe une borne supérieure pour la valeur du χ (limite théorique de solubilité). On peut néanmoins à partir de cette limite et du coefficient de diffusion calculé définir un domaine possible pour les points expérimentaux correspondants aux couples PB-420K / SBR20%. La grande incertitude sur la valeur du temps de saturation des SBR miscibles explique la largeur de ce domaine sur l'axe des coefficients de diffusion.

Même dans le cas des polymères miscibles, on observe un ralentissement relativement important de la cinétique : en effet, on a plus d'un ordre de grandeur entre le coefficient de self diffusion du PB-420K et le coefficient de diffusion calculé dans le cas des SBR20%. La chute de D avec le χ est ensuite relativement lente avec peu de différences entre les valeurs de D des SBR40% par rapport aux 20%. Lorsque χ devient plus important (pour l'EPDM, le PIB et le PDMS), on observe une chute plus conséquente de D. Cette chute importante avec le paramètre de Flory pour ces polymères immiscibles semble suivre une loi de puissance d'exposant -2.3 environ, mais aucun argument théorique ne permet d'étayer cette tendance.

Ces études des effets du paramètre de Flory sur la cinétique de diffusion mutuelle de deux polymères nous ont donc permis de vérifier qualitativement les prédictions théoriques. Nous avons également pu estimer l'ordre de grandeur de la diminution des coefficients de diffusion en nous appuyant sur la dynamique de Doi Edwards. Si les résultats qualitatifs sont très clairs, les estimations des coefficients de diffusions restent très approximatives : tout d'abord les équations de Doi Edwards décrivent la diffusion d'une molécule isolée, et la diffusion mutuelle aux interfaces est essentiellement un phénomène collectif. D'autre part, on estime un coefficient de diffusion moyenné sur l'ensemble du processus de diffusion : en effet, le coefficient de diffusion est a priori fonction de la fraction volumique des deux polymères, il évolue donc certainement au cours du processus aussi bien spatialement que temporellement. Enfin, l'hypothèse selon laquelle le PB-420K est l'espèce diffusante, si elle parait raisonnable au vu des résultats du 5.2.2, reste une hypothèse assez forte qui doit encore être confirmée.

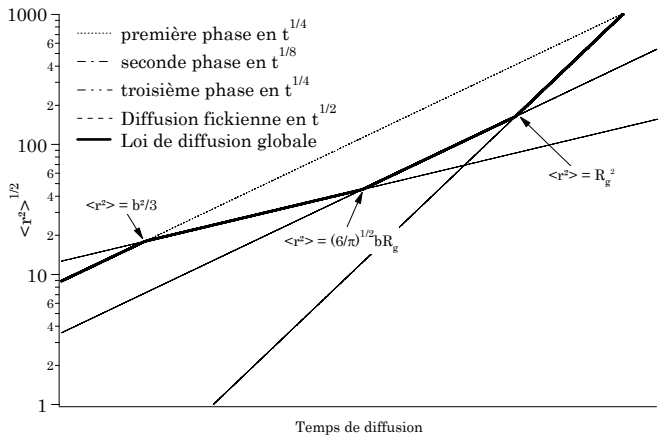


Figure 5-27 : représentation des différents régimes de diffusion à temps courts.

Interface	D (cm²/s)
Self diffusion	$3{,}75.\ 10^{-14}$
SBR20%80K, 160K et 240K	$1{,}25.10^{-15}$
SBR40%Tg-50	$4{,}7.10^{-16}$
SBR40%80K, 160K et 240K	$3{,}75.10^{-16}$
EPDM	3.10^{-17}
PIB	4.10^{-19}
PDMS	5.10^{-20}

Tableau 5-4 : coefficient de diffusion mutuelle des élastomères dans le PB-420K

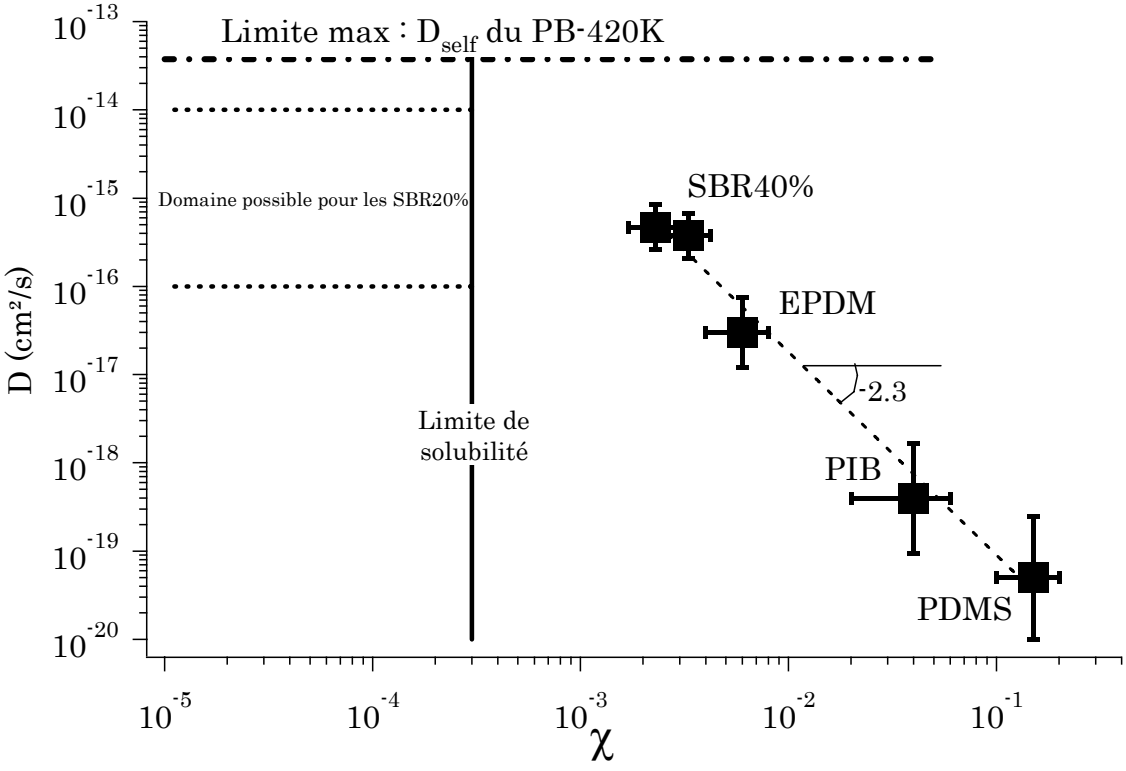


Figure 5-28 : Variation du coefficient de diffusion mutuel avec le paramètre de Flory

5.2.4. Conclusion

La corrélation directe entre largeur d'interpénétration et énergie d'adhésion établie dans le chapitre 4 nous a permis d'étudier les effets de divers paramètres sur la diffusion mutuelle aux interfaces polymères – polymères.

Le premier résultat notable de notre étude est l'effet de ralentissement du paramètre de Flory sur la diffusion. En utilisant les modèles de la dynamique d'une pelote statistique de Doi et Edwards, nous avons pu estimer l'ordre de grandeur de ce ralentissement, le coefficient de diffusion étant diminué de 1 à 6 ordres de grandeur lorsque le paramètre de Flory passe de 10^{-4} à 10^{-1}. Ces estimations sont très approximatives et reposent sur de nombreuses hypothèses, néanmoins, les résultats obtenus sont qualitativement en bon accord avec les tendances prévues par la théorie.

Nous avons également pu mettre en évidence un effet important des paramètres structuraux tels que la masse entre enchevêtrement sur les cinétiques de diffusion. En effet, il est visiblement moins difficile pour un polymère de faible diamètre de tube de pénétrer un réseau d'enchevêtrement moins serré que l'inverse. Dans le cas contraire, le polymère de diamètre de tube important devra soit gonfler le réseau d'enchevêtrement, soit s'adapter aux contraintes topologiques pour diffuser, le coût énergétique étant dans les deux cas un frein à la diffusion.

Ces questions de diffusion mutuelle de polymères de structure très différentes restent encore ouvertes. D'autres études menées en parallèle sur des systèmes proches suggèrent également une diffusion préférentielle des espèces de faible diamètre de tube dans les réseaux plus larges, mais ces tendances demandent encore à être confirmées.

Bibliographie

[1] Kramer, E.J. ; Green, P. ; Palmstrom, C.J. *polymer*, **1984**, *25*, 473
[2] Composto, R.J. ; Kramer, E.J. ; White, D.M. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2580
[3] Brochard, F. ; Jouffroy, J. ; Levinson, P., Macromolecules, **1983**, *16 (10)*, 1638
[4] Kim, E. ; Kramer, E.K. ; Wu, W.C., *Polymer*, 1994, *35 (26)*, 5706
[5] Puri, S. ; Binder, K. *Phys. Rev. B*, **1991**, *44(17)*, 9735
[6] Wang, S.; Shi, Q. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1091
[7] Cahn, J.W. ; Hilliard, J.E. *J. Chem. Phys.*, **1958**, *28(2)*, 258
[8] Helfand, E. ; Tagami, Y. *J. Chem. Phys.*, **1971**, *56*, 3592
[9] Helfand, E. ; Sapse, A.M. *J. Chem. Phys*, **1975**, *62*, 1327
[10] de Gennes, P.G. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4756
[11] Binder, K. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 6387
[12] Chaturvedi, U.K. ; Steiner, U. ; Zak, O. ; Krausch, G. ; Klein, J. *Phys. Rev. Lett*, **1989**, *63*, 616
[13] Steiner, U. ; Krausch, G. ; Schatz, G. ; Klein, J. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *64(10)*, 1119
[14] Chaturvedi, U.K. ; Steiner, U. ; Zak, O. ; Krausch, G. ; Schatz, G. ; Klein, J. *Appl. Phys. Lett*, **1990**, *56(13)*, 1228
[15] Yeung, C. ; Shi, A.C. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3637
[16] Agrawal, G. ; Wool, R.P. ; Dozier, W.D. ; Felcher, G.P. ; Zhou, J. ; Pispas, S.; Mays, J.W., Russel, T.P. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys*, **1996**, *34*, 2919
[17] Doi, M.; Edwards, S.F., *The theory of polymer dynamics*, **1986**, Oxford Science Publications
[18] Karim, A.; Mansour, A.; Felcher, G.P., *Physical Review* B, 1990, *42(16)*, 6846
[19] Stamm, M. ; Hüttenbach, S. ; Reiter, G. ; Springer, T. *Europhys. Lett.*, **1991**, *14(5)*, 451
[20] Kunz, K ; Stamm, M. *Macomolecules*, **1996**, *29*, 2548
[21] Sferrazza, M. ; Xiao, C. ; Bucknall, D.G. ; Jones, R.A.L. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 10269
[22] Sivaniah, E. ; Sferrazza, M. ; Jones, R.A.L. ; Bucknall, D.G. *Phys. Rev. E.*, **1999**, *59(1)*, 885
[23] Sivaniah, E. ; Jones, R.A.L. ; Sferrazza, M. *Phys, Rev. E.*, **2003**, *67*, 052801
[24] Bresson et al., travaux non publiés

6. Conclusion

Les travaux expérimentaux qui ont été consacrés jusqu'à présent à la compréhension des phénomènes d'adhérence entre deux élastomères non réticulés ont mis en évidence les nombreux paramètres qui impactent directement l'énergie d'adhésion. Ces paramètres, liés soit aux propriétés du matériau (masse moléculaire, micro et macrostructure du polymère), soit aux conditions dans lesquelles l'adhérence est mesurée (temps de contact, vitesse de décollement), sont couplés les uns aux autres de manière très complexe et il est extrêmement difficile de comprendre la nature de ces couplages et de quantifier leur importance. Les études menées sur le sujet ont tout de même permis de comprendre qualitativement ces tendances, même si les matériaux utilisés, généralement de provenance industrielle, sont un frein à une compréhension plus quantitative de la relation entre structure moléculaire, conditions de test et adhérence mesurée.

Pour pousser plus loin l'analyse de ces phénomènes d'adhésion, il est donc nécessaire de disposer de matériaux bien caractérisés, avec des paramètres de structure bien choisis, ainsi que d'une technique expérimentale précise de mesure de l'adhérence, permettant le contrôle fin des paramètres de test.

C'est dans cet esprit que nous avons choisi le plan analytique présenté dans le premier chapitre du manuscrit. Ces différents matériaux, pour la plupart synthétisés à façon par Michelin, nous ont permis de faire varier indépendamment les paramètres structuraux des polymères (masse, architecture, microstructure,…) et d'identifier donc plus précisément les effets qu'ils peuvent avoir sur les propriétés d'adhérence ou d'autohésion des polymères.

La structure des polymères utilisés pour les expériences d'adhérence a donc été caractérisée très précisément en utilisant toute une gamme de techniques analytiques : résonance magnétique nucléaire, chromatographie d'exclusion stérique et calorimétrie. Ces analyses nous ont permis de déterminer avec précision des paramètres structuraux tels que la masse moléculaire et polymolécularité, l'architecture et la microstructure des différents polymères, ainsi que des grandeurs physiques associées comme la température de transition vitreuse.

Ces données se sont également révélées très utiles pour interpréter le comportement rhéologique des polymères qui a été caractérisé en cisaillement aux petites déformations. Nous avons ainsi pu déterminer, en comparant nos résultats expérimentaux à des modèles moléculaires des propriétés dynamiques des matériaux polymères, certains paramètres structuraux comme la masse entre enchevêtrements, le coefficient de frottement monomère ou le temps terminal de relaxation. Ces données de rhéologie nous ont ainsi permis de caractériser le comportement mécanique des matériaux sur une très large gamme de fréquence, données indispensables à l'interprétation des expériences d'adhérence.

Si ces matériaux nous permettent de maîtriser parfaitement la variation des paramètres de structure durant nos expériences, il est également nécessaire de choisir une technique expérimentale permettant de contrôler de manière reproductible et indépendante les conditions de mesure. Nous avons choisi d'adapter le test du « probe tack » à notre système expérimental en utilisant une modification des surfaces par greffage chimique pour assurer l'adhérence entre les matériaux et les substrats. Ce protocole expérimental nous a permis de tester d'une part l'autohésion des différents élastomères de notre plan analytique et l'adhérence de ces différents élastomères sur un PB.

Une première étude de l'autohésion d'une série de SBR linéaires de même microstructure (correspondant à une T_g de -35°C) mais de masses différentes nous a permis de mettre en évidence trois mécanismes de rupture différents qui dépendent des

conditions expérimentales (temps de contact, vitesse de décollement) et des propriétés mécaniques des matériaux (seuil d'écoulement, temps terminal de relaxation).

Le premier mécanisme, caractéristique des faibles vitesses de décollement correspondant à des fréquences de sollicitation plus faibles que le seuil d'écoulement du polymère, est complètement analogue à la rupture d'un film liquide confiné. Ce mécanisme entièrement volumique n'est absolument pas sensible à l'interface, le polymère étant sollicité suffisamment lentement pour pouvoir renouveler sa configuration durant la traction. Les modèles développés par C. Gay décrivent aussi bien qualitativement que quantitativement les phénomènes observés dans ce régime.

A plus grande fréquence de sollicitation, on observe un régime dépendant grandement du temps de contact, et plus précisément du degré d'interdiffusion à l'interface. Pour de faibles temps de contact devant le temps de reptation, on observe des ruptures à l'interface, caractérisées par un taux de restitution de l'énergie à l'interface qui suit les dépendances en vitesse prédites par les modèles de fracture dans les milieux viscoélastiques. Pour des temps de contact plus importants, on observe des mécanismes de rupture par cavitation interne, avec une contrainte au seuil de cavitation directement corrélée au module élastique du matériau à la fréquence de déformation correspondante. On observe ainsi une croissance de l'énergie d'adhésion jusqu'à des temps de contact de l'ordre de grandeur du temps de reptation du polymère, temps pour lequel l'interface est parfaitement cicatrisée. L'énergie d'adhésion à saturation est directement corrélée à la résistance à la rupture du polymère et est donc d'autant plus élevée que la masse du polymère est grande.

Nous avons ainsi pu établir une carte des mécanismes en fonction de deux paramètres réduits : le nombre de Deborah, caractéristique de la transition du régime basse vitesse vers le régime de grande vitesse de décollement, et le rapport temps de contact sur temps de reptation, permettant de décrire le degré d'interdiffusion à l'interface et caractéristique de la transition d'une rupture par propagation de fracture à l'interface vers une rupture par cavitation dans le volume de l'échantillon. La mesure des propriétés d'autohésion de polymères de micro- ou macrostructure différente nous a également permis de vérifier que cette carte des mécanismes est assez générale, même si on observe de légers écarts de comportement lorsque les paramètres structuraux du polymère sont modifiés.

Cette première série de mesures nous a permis de mieux comprendre les couplages entre les propriétés viscoélastiques du polymère et les paramètres de mesure. Les transitions entre mécanismes de rupture ont été clairement identifiées, et attribuées à des grandeurs précises directement corrélées à la structure des polymères et aux paramètres de mesure. L'énergie d'adhésion dépendant directement des mécanismes de rupture, nos résultats permettent de prévoir semi – quantitativement l'énergie d'autohésion d'un polymère dans des conditions de test précise.

Ces mesures nous ont également permis de mettre au point notre méthode de test et de discriminer les conditions de mesure pertinentes dans le cadre de notre étude. En particulier, le comportement rhéologique de type liquide n'existe pas dans le cas des caoutchoucs renforcés par des charges minérales utilisés dans l'industrie pneumatique. Nous avons donc choisi de nous placer systématiquement à grande vitesse de décollement pour nous cantonner au plateau caoutchoutique et au comportement élastique des matériaux, plus représentatif de l'application industrielle.

Nous avons établi une corrélation entre degré d'interdiffusion et adhérence, mais nous n'avons pas pu quantifier ce degré d'interdiffusion. Même si la saturation est visiblement observée pour une distance d'interpénétration de l'ordre de la taille des molécules (c'est à dire un temps de diffusion de l'ordre de grandeur du temps de reptation), il n'est pas

possible de conclure de ces premières expériences l'interpénétration minimum nécessaire à l'obtention d'une bonne adhérence.

Pour répondre à cette question, nous nous sommes intéressés à des systèmes expérimentaux dont nous pouvions mesurer la largeur d'interface. Il s'agit des couples de polymères faiblement immiscibles qui présentent à l'équilibre thermodynamique, un profil d'interface diffus. Ces profils d'interface ont été caractérisés par réflectivité des neutrons au laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay.

Ces expériences de réflectivité nous ont permis de caractériser la structure des interfaces polymère – polymère à l'équilibre thermodynamique pour l'ensemble de nos couples de polymères immiscibles. Ces expériences de caractérisation constituent un ensemble expérimental particulièrement original, la technique de réflectivité des neutrons n'ayant jusqu'à présent pas été utilisée sur de telles interfaces, fluides à température ambiante. La partie critique de ce travail a été la mise au point particulièrement délicate du protocole expérimental permettant d'obtenir les doubles couches de polymères fondus lisses à l'échelle de l'Angström.

Cette technique expérimentale nous a permis de mesurer les valeurs de profondeur d'interpénétration ainsi que le paramètre d'interaction de Flory des différents couples de polymères utilisés pour les mesures d'adhérence. Nous avons pu pousser notre analyse encore plus loin pour la série de SBR immiscibles avec le PB en réalisant une série d'expériences à température variable. En plus des variations des deux grandeurs mesurées avec la température, nous avons pu extrapoler les températures critiques de miscibilité de ces couples d'élastomères, qui sont difficilement mesurables pour ces systèmes, du fait de leur valeur très élevée (dans ce cas précis, il est impossible de les mesurer, les températures de décomposition des polymères étant inférieures aux températures critiques).

A notre connaissance, ces grandeurs n'avaient pas encore été mesurées sur de tels systèmes fluides à température ambiante, probablement à cause des difficultés expérimentales rencontrées lors de la fabrication des doubles couches.

Il a été clairement démontré dans la littérature qu'il existe un lien très fort entre adhérence et structure de l'interface. Nous avons donc mesuré les énergies d'adhérence entre cette série de polymères immiscibles avec le PB et ce dernier dans les mêmes conditions pour lesquelles nous avons caractérisé la structure de l'interface, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique. Notre système de mesure de l'adhérence se prête particulièrement bien à ces expériences, du fait de l'asymétrie de l'échantillon : un seul élastomère du couple testé se déforme mécaniquement, et il est possible, en conservant le même élastomère en couche épaisse et en modifiant uniquement le second élastomère qui agit comme condition aux limites, de comparer directement les résultats obtenus pour différents couples de matériaux.

Les résultats d'adhérence que nous avons obtenus lors de ces expériences de tack sont très bien corrélés aux mesures de réflectivité, avec une augmentation de l'adhérence d'une énergie très faible pour les interfaces abruptes (PB/PDMS ou PB/PIB) à une énergie comparable à l'énergie de fracture du matériau pour des interfaces de l'ordre de grandeur de la taille des molécules (PB/SBR). Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance de l'interpénétration sur une distance de l'ordre de la taille moléculaire puisque l'énergie d'adhésion sature pour une épaisseur d'interface de l'ordre du R_g des polymères.

De nombreuses expériences de comparaison d'énergie d'adhésion en fonction du degré d'interpénétration des chaînes à l'interface ont été précédemment réalisées sur des systèmes vitreux par plusieurs équipes indépendantes. Elles ont montré clairement

qu'une distance d'interpénétration de l'ordre de la distance entre enchevêtrements était suffisante à obtenir une interface complètement cicatrisée du point de vue de ses propriétés mécaniques. Par contre cette démarche n'avait jamais été appliquée aux polymères fondus à température ambiante. Ceci nous a permis de souligner les différences de comportement entre les polymères fondus et les vitreux. Dans les cas des polymères fondus le degré d'interpénétration requis pour que l'interface ne soit plus détectable mécaniquement est nettement plus important et se corrèle mieux avec le rayon de giration du polymère, correspondant à plusieurs enchevêtrements. Nous avons également mis en évidence que le coefficient de friction mutuelle lors de l'extraction des chaînes a un effet de second ordre sur l'adhérence.

Finalement il est important de noter que les théories couramment admises d'adhésion entre polymères fondus immiscibles mettent l'accent sur le travail thermodynamique d'adhésion, grandeur obtenue par un bilan énergétique des tensions de surface et d'interface, alors que nos résultats montrent clairement que c'est le coefficient d'interaction de Flory χ qui pilote l'interpénétration et donc l'adhérence. Nous prédisons donc une énergie d'adhérence qui décroît avec la tension interfaciale entre les deux polymères quasi indépendamment de leur tension de surfaces respectives.

Finalement dans la troisième partie de la thèse, nous nous sommes intéressés à la cinétique de montée en adhérence. Les expériences à l'équilibre thermodynamique nous ont permis de démontrer la corrélation qui existe entre interpénétration et adhérence. Cette corrélation est également vraie hors équilibre, il est donc possible, à partir des expériences de tack, d'étudier indirectement la cinétique de diffusion mutuelle de ces différents couples de polymères, phénomène particulièrement difficile à sonder expérimentalement à ces échelles de diffusion de l'ordre de grandeur de la taille des molécules.

Pour ce faire, nous avons caractérisé les cinétiques de montée en adhérence de l'ensemble des polymères de notre étude avec le PB. Nous avons observé un net ralentissement de la dynamique par rapport aux expériences d'autohésion. Cette tendance est prédite par la théorie et a été observée expérimentalement dans le cas des polymères miscibles, mais n'avait jamais été observée dans les systèmes immiscibles. En utilisant les modèles de la dynamique d'une pelote statistique de Doi et Edwards, nous avons pu estimer l'ordre de grandeur de ce ralentissement, le coefficient de diffusion étant diminué de 1 à 6 ordres de grandeur lorsque le paramètre de Flory passe de 10^{-4} à 10^{-1}. Ces estimations sont très approximatives et reposent sur de nombreuses hypothèses, néanmoins, les résultats obtenus sont clairs et qualitativement en bon accord avec les tendances prévues par la théorie.

Nous avons également pu mettre en évidence un effet important des paramètres structuraux tels que la masse entre enchevêtrements sur les cinétiques de diffusion. En effet, la diffusion s'opère essentiellement par reptation et il est visiblement moins difficile pour un polymère de faible diamètre de tube de pénétrer un réseau d'enchevêtrements moins serré que l'inverse. Dans le cas contraire, le polymère de diamètre de tube important devra soit gonfler le réseau d'enchevêtrement, soit s'adapter aux contraintes topologiques pour diffuser, le coût énergétique étant dans les deux cas un frein à la diffusion. Ce dernier résultat amène un certain nombre de réflexions permettant d'expliquer les phénomènes de diffusion atypiques observés par d'autres équipes sur les systèmes PB/SBR.

La mise au point d'un protocole de mesure très fin de l'adhérence couplée à un choix de polymères à structure chimique contrôlée nous ont ainsi permis de mieux comprendre les phénomènes d'autohésion et d'adhérence entre polymères fondus, ainsi que les

mécanismes élémentaires qui sont à la base de ces phénomènes comme la diffusion mutuelle des polymères.

D'autre part, ce travail nous a aussi permis d'apporter une meilleure compréhension des couplages existant entre la structure moléculaire de l'interface et la résistance mécanique des interfaces polymères – polymères à l'état fondu, tant dans le cadre de l'autohésion que de l'adhérence des systèmes immiscibles. Les couplages forts entre structure de l'interface et propriétés viscoélastiques des polymères ont été clairement mis en évidence. Leur effet sur l'énergie d'adhésion, paramètre mesuré expérimentalement, a été clairement décrit et des différentes régimes de comportement ont été définis.

Bien que nous nous soyons limités à des interfaces entre polymères linéaires non chargés, ce travail forme une base solide et utile pour la compréhension d'interfaces plus complexes entre polymères fondus, à architecture étoilée ou partiellement réticulés et en présence de charges minérales.