



**Université de PAU et des Pays de l'Adour**  
UFR Sciences et Techniques

**THÈSE**

pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**

Discipline : Physique

Spécialité : Polymères

par

**Armelle RONCIN**

---

*Étude de la modification des propriétés rhéologiques  
linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire.  
Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux  
autocollants.*

---

Soutenue le 12 Décembre 2011 à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
devant la commission d'examen formée de :

<b>E. PAPON</b>	Professeur, ENSCPB	Président du jury
<b>C. BAILLY</b>	Professeur, Université de Louvain la Neuve	Rapporteur
<b>C. CRETON</b>	Directeur de Recherche CNRS, ESPCI	Rapporteur
<b>F. LEONARDI</b>	Maître de Conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examineur
<b>M. SAVE</b>	Chargée de recherche CNRS, EPCP	Examineur
<b>C. DERAİL</b>	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse



"Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont. "

**Aristote**

"Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver. "

**Gaston Bachelard**

*Aux parents les plus formidables du monde, les miens*



<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I. Les polymères .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1. Définitions et généralités.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.1. Distribution des masses molaires.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.2. Homopolymères et copolymères .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.3. Topologie .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.4. Morphologies des systèmes macromoléculaires.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2. La viscoélasticité linéaire .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.1. Les principales fonctions de la viscoélasticité linéaire.....</b>	<b>13</b>
I.2.1.1. Application d'une contrainte constante : fluage .....	13
I.2.1.2. Application d'une contrainte harmonique : spectroscopie mécanique et complaisance complexe .....	13
I.2.1.3. Application d'une déformation instantanée : fonction de relaxation.....	14
I.2.1.4. Application d'une déformation harmonique : spectroscopie mécanique et module complexe .....	14
<b>I.2.2. Les paramètres viscoélastiques caractéristiques : définition à partir du module complexe .....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3. L'équivalence temps-température .....</b>	<b>17</b>
I.2.3.1. Polymères semi-cristallins : Loi d'Arrhenius.....	18
I.2.3.2. Polymères amorphes : Loi de Vogel et loi WLF .....	19
<b>I.2.4. Les différents domaines de relaxation des polymères fondus .....</b>	<b>20</b>
I.2.4.1. Le plateau vitreux .....	20
I.2.4.2. La relaxation $\alpha$ : image mécanique de la transition vitreuse .....	20
I.2.4.3. La zone caoutchoutique .....	21
I.2.4.4. La zone terminale .....	24
<b>I.2.5. Paramètres physico-chimiques influençant la rhéologie des polymères.....</b>	<b>25</b>
I.2.5.1. Influence sur la transition vitreuse.....	26
I.2.5.2. Influence sur le plateau caoutchoutique et la zone terminale .....	27
I.2.5.2.1. Effets de la longueur de chaîne et indice de polymolécularité.....	27
I.2.5.2.2. Architecture du polymère .....	34
I.2.5.3. Effet de la ramification longue sur le comportement viscoélastique linéaire .....	39
I.2.5.3.1. Viscosité limite des étoiles.....	39
I.2.5.3.2. Complaisance d'équilibre des étoiles.....	40
I.2.5.4. Les copolymères et leur organisation .....	42
I.2.5.4.1. Organisation des copolymères à blocs amorphes.....	42
I.2.5.4.2. Les principaux paramètres qui gouvernent la microséparation de phase .....	43
I.2.5.4.3. Le diagramme de phases.....	44

1.2.5.5. Réponse viscoélastique des copolymères à blocs .....	46
1.2.5.5.1. Comportement des copolymères à blocs en fondu .....	46
1.2.5.5.2. Comportement des copolymères à blocs non fondus et influence de l'architecture .....	48
<b>I.3. Viscoélasticité non linéaire .....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.1. Manifestation de la viscoélasticité non linéaire.....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.2. Rappels de mécanique : tenseur des contraintes, contraintes tangentielles et normales .....</b>	<b>53</b>
<b>I.3.3. Les différents types d'écoulement .....</b>	<b>54</b>
1.3.3.1. Le cisaillement.....	54
1.3.3.1.1. Courbes d'écoulement et de première différence des contraintes normales .....	55
1.3.3.1.2. Lien avec les mesures dynamiques en viscoélasticité linéaire.....	56
1.3.3.2. L'élongation .....	56
1.3.3.2.1. Rhéométrie en élongation uniaxiale - Méthodes directes.....	57
1.3.3.2.2. Résultats expérimentaux typiques .....	61
<b>I.3.4. Propriétés non linéaires de mélanges adhésifs à base de copolymères à blocs..</b>	<b>65</b>
<b>I.3.5. Effet de l'architecture du copolymère : mélange tribloc-dibloc vs. tétrabloc .....</b>	<b>67</b>
<b>I.3.6. Ecoulement élongationnel de mélanges de polymères linéaires .....</b>	<b>68</b>
<b>II. Les adhésifs (PSA et HMPSA) .....</b>	<b>71</b>
<b>II.1. Définition .....</b>	<b>71</b>
<b>II.2. Propriétés.....</b>	<b>71</b>
<b>II.3. Composition .....</b>	<b>72</b>
<b>II.4. Propriétés rhéologiques spécifiques.....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.1. La viscosité de l'adhésif à l'état fondu .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.2. Le temps ouvert .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.3. Le temps de prise .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.4. Critères sur la viscosité .....</b>	<b>74</b>
<b>II.4.5. Corrélation avec les temps caractéristiques de la mise en œuvre .....</b>	<b>75</b>
11.4.5.1. Temps ouvert.....	75
11.4.5.2. Temps de prise .....	75
<b>II.5. Evaluation des propriétés d'adhésion d'un PSA .....</b>	<b>76</b>
<b>II.5.1. Les tests de cisaillement (<i>shear</i>) .....</b>	<b>77</b>
11.5.1.1. Test de " <i>shear</i> " classique (fluage) .....	77
11.5.1.2. Test de SAFT .....	77
<b>II.5.2. Les tests de pelage .....</b>	<b>78</b>
<b>II.5.3. Tests de tack .....</b>	<b>81</b>
11.5.3.1. Test du tack à la bille .....	81
11.5.3.2. Test du " <i>loop tack</i> " .....	81
11.5.3.3. Le test de " <i>probe-tack</i> " .....	82
11.5.3.3.1. Sonde sphérique : test JKR.....	83

II.5.3.3.2. Sonde plate.....	83
<b>II.5.4. Différentes approches pour quantifier l'énergie d'adhérence.....</b>	<b>84</b>
II.5.4.1. Approche thermodynamique.....	84
II.5.4.1.1. Rupture interfaciale.....	84
II.5.4.1.2. Rupture cohésive.....	85
II.5.4.2. Approche phénoménologique viscoélastique.....	86
<b>II.6. Mécanismes de déformation des PSA lors du décollement.....</b>	<b>87</b>
<b>II.6.1. La courbe de tack.....</b>	<b>88</b>
II.6.1.1. Paramètres descriptifs.....	88
II.6.1.2. Allure typique d'une courbe et mécanismes associés.....	89
<b>II.6.2. Sollicitation de l'adhésif : importance du confinement.....</b>	<b>90</b>
<b>II.6.3. Rupture par fracture viscoélastique par les bords.....</b>	<b>91</b>
<b>II.6.4. Rupture par cavitation.....</b>	<b>92</b>
II.6.4.1. Origine des cavités.....	93
II.6.4.2. Effet ventouse des bulles à l'interface.....	93
II.6.4.3. Nucléations des cavités.....	94
II.6.4.4. Extension latérale des cavités : compétition entre fracture interfaciale interne et fibrillation.....	94
<b>II.6.5. Fibrillation.....</b>	<b>96</b>
II.6.5.1. Formation de la structure fibrillaire.....	96
II.6.5.2. Fibrillation et détachement final.....	97
<b>II.6.6. Synthèse.....</b>	<b>97</b>
<b>II.7. Paramètres influençant les propriétés de tack.....</b>	<b>99</b>
<b>II.7.1. Critères viscoélastiques empiriques.....</b>	<b>100</b>
<b>II.7.2. Influence des paramètres moléculaires.....</b>	<b>101</b>
II.7.2.1. Masse molaire moyenne entre nœuds d'enchevêtrement $M_e$ .....	101
II.7.2.2. Masse molaire moyenne et indice de polymolécularité.....	101
II.7.2.3. Masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation $M_r$ .....	102
<b>II.7.3. La formulation.....</b>	<b>103</b>
<b>II.7.4. Les copolymères : rôle de la structuration.....</b>	<b>103</b>
<b>II.7.5. Influence des paramètres liés au dispositif expérimental.....</b>	<b>104</b>
II.7.5.1. Température.....	104
II.7.5.2. Vitesse de traction.....	105
II.7.5.3. Temps et pression de contact.....	106
<b>II.7.6. Influence des paramètres surfaciques.....</b>	<b>107</b>
II.7.6.1. Tension de surface.....	107
II.7.6.2. Rugosité.....	107
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>109</b>

## Chapitre II : Elaboration des matériaux et méthodes de caractérisation

<b>I. Les matériaux de l'étude .....</b>	<b>123</b>
<b>I.1. La base polymère.....</b>	<b>123</b>
<b>I.2. Stratégie de synthèse des polymères en étoile branchée .....</b>	<b>123</b>
<b>I.3. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) .....</b>	<b>126</b>
<b>I.3.1. Présentation générale de la PRC .....</b>	<b>126</b>
I.3.1.1. Principes de la PRC .....	126
I.3.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée .....	127
<b>I.3.2. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) .....</b>	<b>128</b>
<b>I.3.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP) .....</b>	<b>129</b>
<b>I.4. NMP du nBA : validation du contrôle de la polymérisation en visant des fortes masses molaires .....</b>	<b>131</b>
<b>I.4.1. PnBA et P(nBA-co-BIEA) par NMP amorcée par une mono-alcoxyamine .....</b>	<b>131</b>
<b>I.4.2. [PnBA]<sub>3</sub> et [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub> par NMP amorcée par une tri-alcoxyamine .....</b>	<b>133</b>
<b>I.4.3. Elaboration de PnBA branché et étoile branchée par SET-LRP amorcés à partir des macro-amorceurs linéaire P(nBA-co-BIEA) et en étoile [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub> .....</b>	<b>135</b>
<b>I.5. Caractérisation structurale par SEC .....</b>	<b>137</b>
<b>I.6. Nomenclatures et caractéristiques moléculaires des matériaux étudiés .....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.1. Copolymère à bloc.....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.2. Homopolymères linéaires .....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.3. Structures complexes .....</b>	<b>145</b>
<b>I.6.4. Etudes de mélanges.....</b>	<b>146</b>
I.6.4.1. Mélanges d'homopolymères de poly(acrylate de <i>n</i> -butyle) .....	146
I.6.4.1.1. Mélanges haute masse - basse masse .....	146
I.6.4.1.2. Mélanges avec un homopolymère de très haute masse .....	146
I.6.4.2. Mélanges copolymère - homopolymère de basse masse .....	146
<b>I.6.5. Préparation des échantillons .....</b>	<b>147</b>
<b>II. Techniques expérimentales.....</b>	<b>147</b>
<b>II.1. Résonance Magnétique Nucléaire .....</b>	<b>147</b>
<b>II.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique.....</b>	<b>147</b>
<b>II.2.1. CES couplée à un réfractomètre .....</b>	<b>148</b>
<b>II.2.2. CES couplée à un réfractomètre et à une cellule de diffusion.....</b>	<b>149</b>
<b>II.2.3. CES couplée à un réfractomètre et à un viscosimètre .....</b>	<b>150</b>

<b>II.3. Microscopie à Force Atomique</b> .....	<b>151</b>
<b>II.4. Caractérisation rhéologique</b> .....	<b>152</b>
<b>II.4.1. Rhéologie linéaire : analyses thermomécanique et spectromécanique</b> .....	<b>152</b>
II.4.1.1. Analyses thermomécaniques .....	152
II.4.1.2. Analyses spectromécaniques .....	153
II.4.1.3. Préparation des échantillons.....	153
<b>II.4.2. Rhéologie non linéaire - élongation</b> .....	<b>154</b>
II.4.2.1. Présentation de l'appareillage.....	154
II.4.2.2. Préparation des échantillons.....	156
<b>II.5. Probe tack</b> .....	<b>156</b>
<b>II.5.1. Présentation de l'appareillage</b> .....	<b>156</b>
<b>II.5.2. Préparation des échantillons</b> .....	<b>157</b>
<b>II.5.3. Protocole expérimental</b> .....	<b>157</b>
II.5.3.1. Déroulement .....	157
II.5.3.2. Complaisance du montage .....	159
II.5.3.3. Construction des courbes.....	161
 <b>Références bibliographiques</b> .....	 <b>162</b>

## Chapitre III : Résultats et discussion

<b>I. Caractérisation des matériaux - rhéologie linéaire</b> .....	<b>167</b>
<b>I.1. Analyse thermomécanique</b> .....	<b>167</b>
<b>I.2. Analyse spectromécanique</b> .....	<b>170</b>
<b>I.2.1. Homopolymères linéaires</b> .....	<b>170</b>
I.2.1.1. Courbes maîtresses .....	170
I.2.1.2. Modélisation des propriétés viscoélastiques du PnBA .....	172
I.2.1.2.1. Processus de relaxation aux hautes fréquences .....	172
I.2.1.2.2. Processus de relaxation A et B aux fréquences intermédiaires .....	172
I.2.1.2.3. Processus de relaxation C aux basses fréquences.....	173
I.2.1.2.4. Prise en compte de la population de chaînes non enchevêtrées .....	173
I.2.1.3. Confrontation du modèle avec les courbes expérimentales et discussion.....	175
<b>I.2.2. Mélanges d'homopolymères</b> .....	<b>177</b>
<b>I.2.3. Structures complexes</b> .....	<b>180</b>
I.2.3.1. Linéaire branché.....	180
I.2.3.2. Etoiles et étoiles ramifiées .....	181
I.2.3.3. Discussion sur le profil des étoiles.....	184
<b>I.2.4. Facteurs de translation</b> .....	<b>186</b>
<b>I.2.5. Copolymères à blocs</b> .....	<b>187</b>

<b>II. Rhéologie non linéaire - élongation</b> .....	<b>191</b>
II.1. Mélanges avec le copolymère à bloc .....	191
II.2. Mélanges avec un polymère de très haute masse molaire .....	194
<b>III. Adhésion</b> .....	<b>197</b>
III.1. Homopolymères linéaires .....	197
III.2. Mélanges entre le L240 et le L14 .....	201
III.3. Structures complexes.....	205
III.4. Mélanges avec la HMM.....	213
III.5. Mélanges à base de copolymère à bloc .....	219
III.6. Taille finale des cavités .....	224
III.7. Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction des paramètres .....	225
<b>IV. Discussion (Mise en parallèle rhéologie/adhésion)</b> .....	<b>227</b>
IV.1. Comparaison étoile/linéaire .....	227
IV.1.1. Même comportement en rhéologie linéaire.....	227
IV.1.2. Comportement légèrement différent en rhéologie linéaire .....	231
IV.2. Comparaison entre étoiles.....	232
IV.3. Mélanges avec la HMM .....	233
IV.4. Mélanges avec le copolymère à bloc .....	234
IV.5. Forme des cavités .....	234
IV.6. Bilan sur les tests d'adhésion .....	235
 <i>Références bibliographiques</i> .....	 <b>237</b>
 <b>Conclusion générale</b> .....	 <b>239</b>
 <b>Annexes</b> .....	 <b>243</b>
 <b>Remerciements</b> .....	 <b>246</b>





## Introduction générale

Les adhésifs sensibles à la pression (PSA pour *Pressure-Sensitive Adhesives*) sont devenus des matériaux familiers dans le monde entier. La majorité des personnes les a par exemple déjà utilisés sous forme de rubans adhésifs (rubans de masquage, rubans électriques ou rubans transparents) pour lesquels des PSA de différentes sortes sont déposés sur un support papier ou un film polymère. Leur force adhésive peut varier suivant les applications visées : des Post-It®, facilement repositionnables, aux liens permanents formés, par exemple, par des bandes de mousse double-face ou les rubans utilisés pour monter les moulures latérales du corps de véhicules. L'optimisation des performances de tels matériaux en termes de capacité à coller à température ambiante [1] par simple contact et tenir sur différentes surfaces, aussi bien que la capacité à être enlevé proprement de celles-ci et sans dommage, est un effort continu dans le design des PSA.

Contrairement à d'autres types d'adhésifs, qui, appliqués à l'état liquide, se transforment via des modifications chimiques (réticulation, évaporation d'un solvant, ...) en un matériau solide, un PSA doit, de par sa définition même, regrouper simultanément ces deux caractéristiques. Il doit être suffisamment fluide pour établir un bon contact et donc des interactions avec la surface et être suffisamment solide pour résister de façon notable à un décollement sans rompre dans sa masse. Ces critères liquides/solides, *a priori* contradictoires, sont satisfaits en utilisant des polymères qui peuvent, de par leur caractère viscoélastique, couler aux temps longs comme des liquides visqueux, et se comporter aux temps courts comme des matériaux élastiques.

Industriellement, ils sont principalement obtenus en formulant une base polymère avec des résines tackifiantes, et divers adjuvants. La base polymère leur confère la tenue mécanique. Les résines tackifiantes sont des oligomères totalement miscibles au polymère, conférant le collant et la souplesse requis, en abaissant la valeur du module élastique et en décalant la température de transition vitreuse de la formulation en accord avec la température d'utilisation [2].

Une grande famille de polymères, utilisée comme base, est formée par les polyacrylates, pour lesquels la formulation n'est pas nécessairement utile. Plus particulièrement, le polymère utilisé dans cette étude est le poly(acrylate de *n*-butyle) (PnBA) qui possède une masse entre enchevêtrements très élevée [3] comparée à celle des autres polymères, du fait de son groupe pendent d'une longueur importante. Son module de plateau est donc très bas, proche du critère de Dahlquist. Ce polymère est alors collant naturellement à température ambiante, permettant donc une étude sans formulation, sans ajout de résine tackifiante.

Les propriétés adhésives finales dépendent fortement des propriétés rhéologiques du polymère qui dépendent elles-mêmes de la structure du polymère. Dans ce travail, nous avons souhaité étudier l'impact de la structure sur les propriétés adhésives pour en comprendre le lien. Initialement, notre objectif a été d'explorer les propriétés aux grandes déformations.

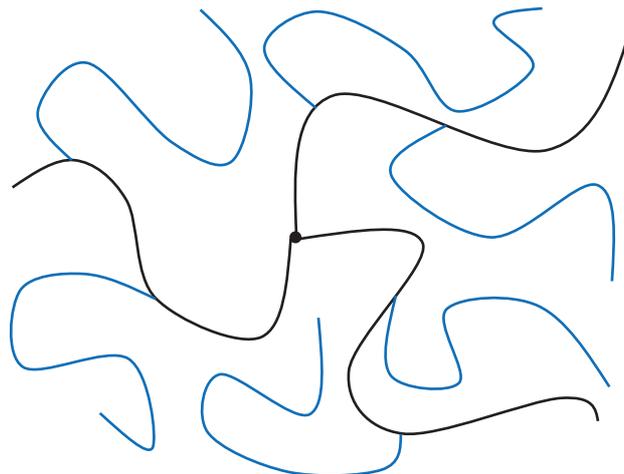
Les polymères branchés, comme les polymères en étoile, affichent une plus large distribution des temps de relaxation comparé aux espèces linéaires. Cet élargissement crée une augmentation remarquable de la complaisance et de la ductilité du matériau, avec un impact direct sur les propriétés viscoélastiques et adhésives.

Des études d'élongation uniaxiale ont été menées sur un grand nombre de polymères modèles et industriels [4], et les espèces possédant des branchements longs exhibent un rhéodurcissement, aux grandes déformations. Précisons ici que les polymères en étoile simple n'affichent pas ce type de comportement non linéaire. Le rhéodurcissement, ou durcissement sous contrainte, se manifeste par un accroissement, plus ou moins important, de la contrainte, au fur et à mesure que la déformation augmente. Comme l'énergie nécessaire au décollement est l'aire sous la courbe de contrainte - déformation, un rhéodurcissement contrôlé est clairement une piste intéressante pour piloter les propriétés adhésives.

Notre étude vise donc à combiner ces deux effets : un niveau élevé d'élasticité/ductilité et un rhéodurcissement contrôlé, en jouant sur la structure du polymère.

La compréhension des relations existant entre la structure des polymères et leurs propriétés viscoélastiques peut être appliquée à l'ingénierie macromoléculaire, grâce à laquelle il est possible de modéliser les propriétés rhéologiques d'une formulation [5-7]. L'inversion des modèles rhéologiques permet de dessiner de nouvelles structures macromoléculaires afin d'obtenir des propriétés de mise en œuvre et adhésives améliorées, et donc d'entrer dans une nouvelle ère de la formulation adhésive (notion de formulation virtuelle).

Des structures alliant les deux effets présentés ont été imaginées et sont représentées sur la Figure 1. Il s'agit d'étoiles à trois branches de longueur importante, elles-mêmes ramifiées avec des branches longues. Elles doivent allier les propriétés particulières des polymères en étoile (complaisance accrue par un élargissement du spectre des temps de relaxation), ainsi que celles des polymères à branchements longs avec ces ramifications longues (rhéodurcissement).



**Figure 1 : Représentation schématique du type de structure imaginée.**

La synthèse de ces molécules et leur caractérisation ont été réalisées au sein de l'équipe avec l'aide de S. Paillet (Post-Doctorante). Cette synthèse nécessite plusieurs étapes, notamment la synthèse d'un amorceur trifonctionnel, puis la croissance des branches primaires de l'étoile à partir de ce cœur à température élevée, et enfin croissance des branchements secondaires à partir des branches existantes à température ambiante, pour ne pas étendre ces dernières.

La caractérisation de ces structures n'est pas évidente car elles sont complexes, et les produits obtenus possèdent une certaine polymolécularité, du fait de leur masse molaire très importante. De la même manière, des masses molaires totales d'échantillon élevées, nécessaires pour obtenir les comportements rhéologiques souhaités, n'ont pu être atteintes, ou difficilement avec les techniques de synthèse choisies et appropriées.

Nous avons également travaillé sur d'autres matériaux comme un copolymère tribloc (poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acrylate de *n*-butyle)- poly(méthacrylate de méthyle)). Nous avons ajouté à ce dernier un homopolymère linéaire de PnBA en différentes proportions, qui joue le même rôle qu'une résine tackifiante puisqu'il abaisse les niveaux de module aux basses fréquences pour se rapprocher du critère de Dahlquist, comme cela est fait dans une formulation, mais sans modifier la température de transition vitreuse.

Les tests d'adhérence impliquent des déformations du matériau en volume : une approche standard est d'analyser les propriétés viscoélastiques des adhésifs. Toutefois, quand il existe des interactions interfaciales entre l'adhésif et l'adhérent, une grande part de l'énergie dissipée lors du décollement est due à la formation et à l'extension d'une structure fibrillaire. Ce processus implique des déformations non linéaires similaires à celles que l'on peut mesurer par un test de d'élongation uniaxiale. Après une analyse des propriétés viscoélastiques linéaires en fonction de la structure des échantillons, nous proposons d'explorer le domaine non linéaire en élongation (quand les propriétés du polymère l'ont permis), pour comprendre les effets aux grandes déformations et tenter d'expliquer le comportement observé durant certaines expérimentations d'adhésion.

L'idée que nous développons ici est de comprendre comment les effets élastique et dissipatif développés aux grandes déformations peuvent conduire à des propriétés adhésives spécifiques et contrôlées.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à un rappel sur les polymères et les différents paramètres influençant notamment leurs propriétés viscoélastiques. Les différents effets rencontrés en viscoélasticité non linéaire ainsi que des études effectuées dans ce domaine seront décrits. Enfin l'étude des adhésifs, leur mécanisme de décollement, leurs propriétés et les paramètres influençant celles-ci seront rappelés.

Le deuxième chapitre présentera l'élaboration des matériaux de l'étude, et notamment la synthèse et sa validation des macromolécules spécifiques présentées dans cette introduction. Nous décrirons les techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos matériaux ainsi que leur mode de préparation.

Les principaux résultats obtenus lors de cette étude seront développés dans le troisième chapitre, qui se découpe en trois parties. On abordera tout d'abord la caractérisation rhéologique de nos matériaux dans le domaine linéaire, puis nous explorerons leur comportement dans le domaine non linéaire par des tests en élongation uniaxiale. Finalement la dernière partie présentera leurs propriétés adhésives mesurées par le test du poinçon plan.

- [1] Benedek I. Handbook of Pressure Sensitive Adhesives. Moscow: Taylor and Francis; 2008.
- [2] Derail C, Allal A, Marin G, Tordjeman P. Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part I Cohesive fracture. *Journal of Adhesion*. 1997;61:123-157.
- [3] Jullian N, Leonardi F, Grassl B, Peyrelasse J, Derail C. Rheological characterization and molecular modeling of poly(n-butyl acrylate). *Applied Rheology*. 2010;20(3):1-11.
- [4] Dealy JM, Larson RG. Structure and rheology of molten polymers - from structure to flow behavior and back again. Munich: Hanser; 2006.
- [5] Gibert FX, Marin G, Derail C, Allal A, Lechat J. Rheological properties of HMPSA based on SI copolymers. Part I A rheological model for [SIS-SI] formulations. *Journal of Adhesion*. 2003;79:825.
- [6] Derail C, Marin G. Adhesion – Current Research and Applications: Wiley-VCH; 2005.
- [7] Leonardi F, Derail C, Marin G. Some applications of molecular rheology: Polymer formulation and molecular design. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2005;128(1):50-61.

# Chapitre I : Etude bibliographique

<b>I. Les polymères</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1. Définitions et généralités</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1.1. Distribution des masses molaires</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1.2. Homopolymères et copolymères</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1.3. Topologie</b> .....	<b>10</b>
<b>I.1.4. Morphologies des systèmes macromoléculaires</b> .....	<b>11</b>
<b>I.2. La viscoélasticité linéaire</b> .....	<b>12</b>
<b>I.2.1. Les principales fonctions de la viscoélasticité linéaire</b> .....	<b>13</b>
I.2.1.1. Application d'une contrainte constante : fluage .....	13
I.2.1.2. Application d'une contrainte harmonique : spectroscopie mécanique et complaisance complexe .....	13
I.2.1.3. Application d'une déformation instantanée : fonction de relaxation .....	14
I.2.1.4. Application d'une déformation harmonique : spectroscopie mécanique et module complexe .....	14
<b>I.2.2. Les paramètres viscoélastiques caractéristiques : définition à partir du module complexe</b> .....	<b>15</b>
<b>I.2.3. L'équivalence temps-température</b> .....	<b>17</b>
I.2.3.1. Polymères semi-cristallins : Loi d'Arrhenius .....	18
I.2.3.2. Polymères amorphes : Loi de Vogel et loi WLF .....	19
<b>I.2.4. Les différents domaines de relaxation des polymères fondus</b> .....	<b>20</b>
I.2.4.1. Le plateau vitreux .....	20
I.2.4.2. La relaxation $\alpha$ : image mécanique de la transition vitreuse .....	20
I.2.4.3. La zone caoutchoutique .....	21
I.2.4.4. La zone terminale .....	24
<b>I.2.5. Paramètres physico-chimiques influençant la rhéologie des polymères</b> .....	<b>25</b>
I.2.5.1. Influence sur la transition vitreuse .....	26
I.2.5.2. Influence sur le plateau caoutchoutique et la zone terminale .....	27
I.2.5.2.1. Effets de la longueur de chaîne et indice de polymolécularité .....	27
I.2.5.2.2. Architecture du polymère .....	34
I.2.5.3. Effet de la ramification longue sur le comportement viscoélastique linéaire .....	39
I.2.5.3.1. Viscosité limite des étoiles .....	39
I.2.5.3.2. Complaisance d'équilibre des étoiles .....	40
I.2.5.4. Les copolymères et leur organisation .....	42
I.2.5.4.1. Organisation des copolymères à blocs amorphes .....	42
I.2.5.4.2. Les principaux paramètres qui gouvernent la microséparation de phase .....	43

1.2.5.4.3. Le diagramme de phases.....	44
1.2.5.5. Réponse viscoélastique des copolymères à blocs.....	46
1.2.5.5.1. Comportement des copolymères à blocs en fondu .....	46
1.2.5.5.2. Comportement des copolymères à blocs non fondus et influence de l'architecture .....	48
<b>I.3. Viscoélasticité non linéaire .....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.1. Manifestation de la viscoélasticité non linéaire.....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.2. Rappels de mécanique : tenseur des contraintes, contraintes tangentielles et normales .....</b>	<b>53</b>
<b>I.3.3. Les différents types d'écoulement .....</b>	<b>54</b>
1.3.3.1. Le cisaillement.....	54
1.3.3.1.1. Courbes d'écoulement et de première différence des contraintes normales .....	55
1.3.3.1.2. Lien avec les mesures dynamiques en viscoélasticité linéaire.....	56
1.3.3.2. L'élongation .....	56
1.3.3.2.1. Rhéométrie en élongation uniaxiale - Méthodes directes.....	57
1.3.3.2.2. Résultats expérimentaux typiques .....	61
<b>I.3.4. Propriétés non linéaires de mélanges adhésifs à base de copolymères à blocs ..</b>	<b>65</b>
<b>I.3.5. Effet de l'architecture du copolymère : mélange tibia-dibloc vs. tétrabloc .....</b>	<b>67</b>
<b>I.3.6. Ecoulement élongationnel de mélanges de polymères linéaires .....</b>	<b>68</b>
<b>II. Les adhésifs (PSA et HMPSA).....</b>	<b>71</b>
<b>II.1. Définition .....</b>	<b>71</b>
<b>II.2. Propriétés.....</b>	<b>71</b>
<b>II.3. Composition .....</b>	<b>72</b>
<b>II.4. Propriétés rhéologiques spécifiques.....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.1. La viscosité de l'adhésif à l'état fondu .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.2. Le temps ouvert .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.3. Le temps de prise .....</b>	<b>73</b>
<b>II.4.4. Critères sur la viscosité .....</b>	<b>74</b>
<b>II.4.5. Corrélation avec les temps caractéristiques de la mise en œuvre .....</b>	<b>75</b>
1.4.5.1. Temps ouvert.....	75
1.4.5.2. Temps de prise .....	75
<b>II.5. Evaluation des propriétés d'adhésion d'un PSA .....</b>	<b>76</b>
<b>II.5.1. Les tests de cisaillement (<i>shear</i>) .....</b>	<b>77</b>
1.5.1.1. Test de " <i>shear</i> " classique (fluage) .....	77
1.5.1.2. Test de SAFT .....	77
<b>II.5.2. Les tests de pelage .....</b>	<b>78</b>
<b>II.5.3. Tests de tack .....</b>	<b>81</b>
1.5.3.1. Test du tack à la bille .....	81
1.5.3.2. Test du " <i>loop tack</i> " .....	81

II.5.3.3. Le test de "probe-tack" .....	82
II.5.3.3.1. Sonde sphérique : test JKR.....	83
II.5.3.3.2. Sonde plate.....	83
<b>II.5.4. Différentes approches pour quantifier l'énergie d'adhérence.....</b>	<b>84</b>
II.5.4.1. Approche thermodynamique .....	84
II.5.4.1.1. Rupture interfaciale.....	84
II.5.4.1.2. Rupture cohésive .....	85
II.5.4.2. Approche phénoménologique viscoélastique.....	86
<b>II.6. Mécanismes de déformation des PSA lors du décollement .....</b>	<b>87</b>
<b>II.6.1. La courbe de tack .....</b>	<b>88</b>
II.6.1.1. Paramètres descriptifs.....	88
II.6.1.2. Allure typique d'une courbe et mécanismes associés .....	89
<b>II.6.2. Sollicitation de l'adhésif : importance du confinement .....</b>	<b>90</b>
<b>II.6.3. Rupture par fracture viscoélastique par les bords .....</b>	<b>91</b>
<b>II.6.4. Rupture par cavitation.....</b>	<b>92</b>
II.6.4.1. Origine des cavités .....	93
II.6.4.2. Effet ventouse des bulles à l'interface .....	93
II.6.4.3. Nucléations des cavités .....	94
II.6.4.4. Extension latérale des cavités : compétition entre fracture interfaciale interne et fibrillation .....	94
<b>II.6.5. Fibrillation.....</b>	<b>96</b>
II.6.5.1. Formation de la structure fibrillaire .....	96
II.6.5.2. Fibrillation et détachement final.....	97
<b>II.6.6. Synthèse .....</b>	<b>97</b>
<b>II.7. Paramètres influençant les propriétés de tack.....</b>	<b>99</b>
<b>II.7.1. Critères viscoélastiques empiriques .....</b>	<b>100</b>
<b>II.7.2. Influence des paramètres moléculaires.....</b>	<b>101</b>
II.7.2.1. Masse molaire moyenne entre nœuds d'enchevêtrement $M_e$ .....	101
II.7.2.2. Masse molaire moyenne et indice de polymolécularité .....	101
II.7.2.3. Masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation $M_r$ .....	102
<b>II.7.3. La formulation.....</b>	<b>103</b>
<b>II.7.4. Les copolymères : rôle de la structuration.....</b>	<b>103</b>
<b>II.7.5. Influence des paramètres liés au dispositif expérimental .....</b>	<b>104</b>
II.7.5.1. Température.....	104
II.7.5.2. Vitesse de traction.....	105
II.7.5.3. Temps et pression de contact .....	106
<b>II.7.6. Influence des paramètres surfaciques.....</b>	<b>107</b>
II.7.6.1. Tension de surface.....	107
II.7.6.2. Rugosité.....	107
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>109</b>

## I. Les polymères

### I.1. Définitions et généralités

Un polymère est un système, organique ou inorganique, formé de macromolécules. Ces entités macromoléculaires de grandes dimensions sont constituées de la répétition d'un motif chimique, appelé monomère, chacun étant lié au suivant par une liaison covalente. Lorsque le nombre de répétitions est faible (que la chaîne est courte) et que le polymère est non enchevêtré, la macromolécule est qualifiée d'oligomère.

#### I.1.1. Distribution des masses molaires

La nature chimique des monomères répétés, ainsi que le nombre total de monomères et leur configuration, vont déterminer les propriétés de la chaîne polymère. La distribution des longueurs des chaînes macromoléculaires qui composent le matériau polymère dépend du procédé de polymérisation et on les caractérise en termes de masses molaires moyennes ; en particulier :

- La masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  (ou simplement  $M_n$ ) est la somme des masses molaires de chaque fraction, chacune affectée par sa proportion en nombre :

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Équation I-1}$$

où  $n_i$  est la fraction de molécules ayant la masse molaire  $M_i$ .

On peut préférer décrire la composition d'un mélange en termes de fractions massiques. La fraction massique  $w_i$  est reliée à la fraction  $n_i$  par la relation :

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Équation I-2}$$

Ainsi, 
$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \sum_i n_i M_i \quad \text{Équation I-3}$$

On peut réécrire l'Équation I-1 en termes de fractions massiques :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad \text{Équation I-4}$$

- La masse molaire moyenne en masse  $\overline{M}_w$  (ou simplement  $M_w$ ) est la somme des masses molaires de chaque fraction, chacune affectée par sa proportion en masse :

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{w_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Équation I-5}$$

Au lieu de moyenniser sur le nombre de molécules ayant différentes masses, on moyenne sur leurs masses. Cette masse molaire moyenne en masse donne plus d'importance aux molécules de plus haute masse et est ainsi plus grande que  $\overline{M}_n$ . C'est cette masse molaire que l'on retient pour les relations entre la structure et les propriétés rhéologiques.

Le rapport  $I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  (toujours supérieur à l'unité) représente la polymolécularité du matériau. C'est un indicateur de la largeur de la distribution des masses molaires.

Si l'échantillon est monomoléculaire,  $\overline{M}_n = \overline{M}_w = M$  et l'indice de polymolécularité vaut 1. En revanche, si l'échantillon est polymoléculaire :

$$I_p = \frac{\sum_i w_i M_i \sum_i w_i M_i}{(\sum_i w_i)^2} > 1 \quad \text{Équation I-6}$$

### **I.1.2. Homopolymères et copolymères**

Il existe deux grandes catégories de polymères, les homopolymères et les copolymères, selon qu'ils sont issus de la polymérisation respectivement d'un ou de plusieurs monomères (lorsqu'ils sont plusieurs, ce sont des comonomères). Lorsque le polymère est constitué de monomères identiques, on parle d'homopolymère ; si les monomères sont de différents types, on parle de copolymère.

On distingue différents types de copolymères selon l'organisation des monomères le long de la chaîne (Figure I-1) :

- les copolymères statistiques : la séquence des monomères obéit à une loi statistique,
- les copolymères alternés : les unités répétitives se succèdent régulièrement,
- les copolymères à blocs : ils sont constitués de séquences différenciées (habituellement incompatibles) de chacun des comonomères. Il existe par exemple des diblocs AB, des triblocs ABA,
- les copolymères greffés : des branches (ou ramifications) constituées de chaînes d'un type de monomère, sont greffées sur un squelette principal formé de monomères d'un autre type,
- les copolymères à gradient : ils possèdent un gradient de concentration ou de composition de leurs unités respectives d'un constituant vers l'autre.



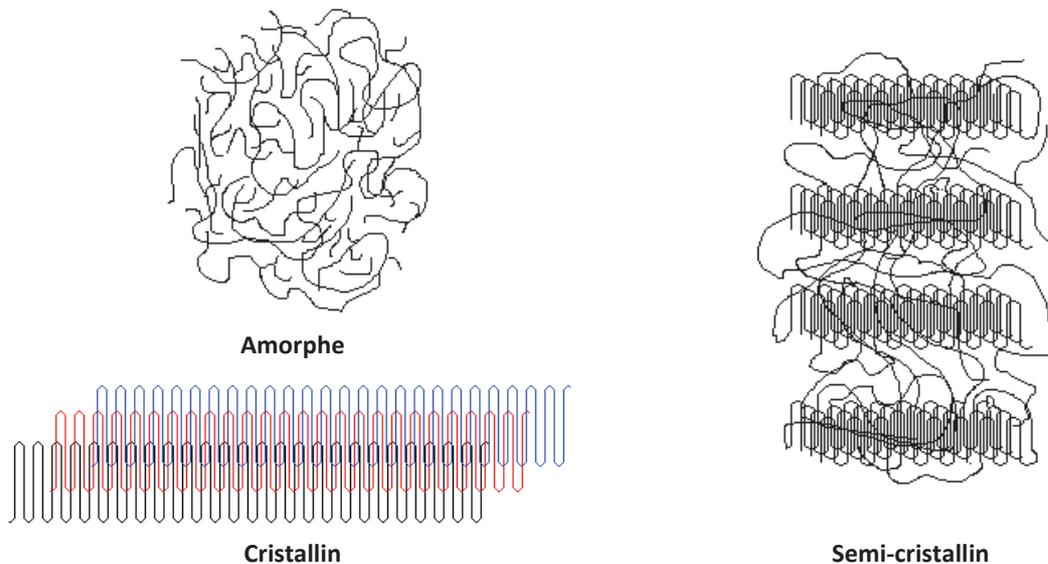
### I.1.4. Morphologies des systèmes macromoléculaires

La morphologie désigne généralement la structure des polymères à l'échelle microscopique. Celle-ci est liée à la régularité moléculaire des chaînes (enchaînement de motifs constitutifs et régularité configurationnelle). Un matériau polymère peut se trouver dans trois états différents : cristallin, semi-cristallin ou amorphe (Figure I-3).

L'état cristallin correspond au fait que les chaînes, ayant adopté une conformation régulière, s'arrangent sur un réseau de façon ordonnée et compacte. Le polymère possède alors, comme les solides cristallins, une température de fusion.

Dans l'état amorphe, une chaîne homopolymère adopte une configuration de pelote statistique. Au niveau macroscopique, cet état confère à ces systèmes une apparente homogénéité responsable de leur transparence à la lumière visible. Ces polymères n'ont pas de point de fusion : ils sont caractérisés par une température de transition vitreuse  $T_g$ . Nous n'avons utilisé pour ce travail que ce type de polymères.

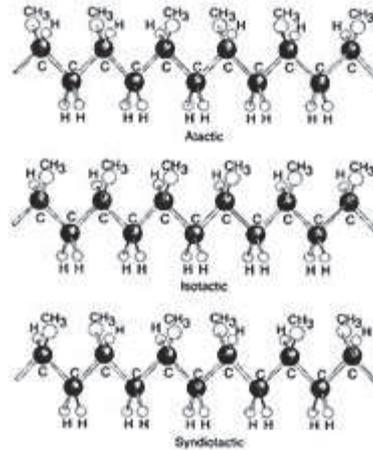
Néanmoins, un polymère cristallise rarement sur de grandes distances (présence de défauts, ...) et la cristallisation n'est que partielle. Ces polymères semi-cristallins sont composés de zones cristallines et amorphes, et possèdent ainsi des zones ordonnées distribuées dans une matrice amorphe et ont donc une température de transition vitreuse et une température de fusion.



**Figure I-3 : Représentation d'un polymère amorphe, cristallin et semi-cristallin.**

La présence de n'importe quel groupe pendant, aussi court soit-il, a un effet important sur la cristallinité du polymère. Un polymère qui a beaucoup de tels groupes possède une propriété appelée tacticité, qui décrit la distribution des orientations des groupes le long de la chaîne. Il existe trois types de distribution : isotactique, syndiotactique et atactique. L'exemple le plus simple est le polypropylène, qui peut être polymérisé sous des formes ayant les trois types de tacticité (Figure I-4). Dans le polypropylène isotactique (i-PP), tous les groupes éthyle sont du même côté de la chaîne ; alors que le polypropylène syndiotactique (s-PP) a ses groupes alternativement de chaque côté de la

chaîne. Dans un polymère atactique, la position des groupes pendants varie de façon parfaitement aléatoire le long de la chaîne. Les polymères syndiotactiques et isotactiques peuvent cristalliser, alors que les polymères atactiques ne le peuvent pas. La tacticité peut affecter des propriétés physiques importantes comme la viscosité intrinsèque, et doit donc être prise en compte dans les méthodes de caractérisation comme la GPC.



**Figure 1-4 : Schéma de projection dans le plan de molécules de polypropylène atactique, isotactique et syndiotactique. Les deux dernières sont cristallisables, alors que l'isomère atactique ne cristallise pas [1].**

Jones *et al.* [2] ont utilisé la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS pour *Small-Angle Neutron Scattering*) pour étudier la dimension de la chaîne du polypropylène syndiotactique et ont trouvé que la chaîne s-PP est nettement plus grande que celle de i-PP. Ceci implique que la molécule de s-PP est plus raide que celle de i-PP, ce qui aboutit à des différences significatives dans le comportement rhéologique et thermodynamique des deux formes [2, 3].

Un autre type d'isomérisation configurationnelle doit être considéré pour les homopolymères présentant des doubles liaisons dans la chaîne. Ainsi, le caoutchouc naturel est l'isomère *cis* du 1,4-polyisoprène, alors que la guttapercha est l'isomère *trans*. Ces deux polymères naturels, d'isomérisation configurationnelle opposée, montrent des propriétés nettement différenciées.

## **1.2. La viscoélasticité linéaire**

Lorsqu'on applique une contrainte à un matériau élastique idéal, celui-ci revient instantanément à sa forme initiale lorsqu'on annule cette contrainte. On dit que la déformation élastique est instantanée et recouvrable et le travail fourni est stocké sous forme d'énergie élastique.

Lorsqu'on applique une vitesse de déformation à un matériau purement visqueux, la déformation de celui-ci est irréversible, et l'énergie fournie est entièrement dissipée sous forme de chaleur.

Les polymères à l'état fondu ont un comportement viscoélastique car ils présentent à la fois un caractère visqueux et un caractère élastique, et selon l'échelle de temps de l'expérience, c'est l'un ou l'autre qui domine. L'énergie fournie par les contraintes n'est ainsi ni complètement dissipée, ni complètement conservée.

Aux petites déformations, la relation entre la contrainte et la déformation est linéaire : on est dans le cadre de la viscoélasticité linéaire.

### **I.2.1. Les principales fonctions de la viscoélasticité linéaire**

#### **I.2.1.1. Application d'une contrainte constante : fluage**

L'application d'une contrainte  $\sigma_0$  constante et instantanée au temps  $t=0$ , provoque une déformation transitoire et retardée  $\gamma(t)$ . Le rapport entre la déformation transitoire et la contrainte constante définit la fonction de fluage  $J(t)$  :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad \text{Équation I-7}$$

et

$$\gamma(t) = \left( J_g + J_r(t) + \frac{t}{\eta_0} \right) \sigma_0 \quad \text{Équation I-8}$$

$J_g$  est la complaisance instantanée associée au caractère purement élastique de la déformation aux temps très courts.  $J_r(t)$  est la fonction de fluage retardée provenant du caractère viscoélastique retardé de la déformation. Enfin, le terme  $t/\eta_0$  est lié au caractère purement visqueux de la déformation et intervient aux temps les plus longs.

#### **I.2.1.2. Application d'une contrainte harmonique : spectroscopie mécanique et complaisance complexe**

Une sollicitation harmonique de la forme  $\sigma^* = \sigma_0 e^{j\omega t}$  produit, en régime établi, une déformation harmonique de même pulsation  $\omega$  mais déphasée par rapport à la contrainte si le matériau testé est viscoélastique (Figure I-5) :

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{j(\omega t - \delta(\omega))} \quad \text{Équation I-9}$$

$\delta(\omega)$  est l'angle de perte lié à la dissipation de l'énergie à la pulsation  $\omega$ . Cet angle est égal à 0 si le matériau est purement élastique (signaux contrainte-déformation en phase, cas du ressort) et vaut  $\pi/2$  dans le cas d'un matériau purement visqueux (signaux contrainte-déformation en quadrature de phase, cas de l'amortisseur).

La complaisance complexe en cisaillement peut s'écrire :

$$J^*(\omega) = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{\gamma_0}{\sigma_0} e^{-j\delta(\omega)} = J'(\omega) - jJ''(\omega) \quad \text{Équation I-10}$$

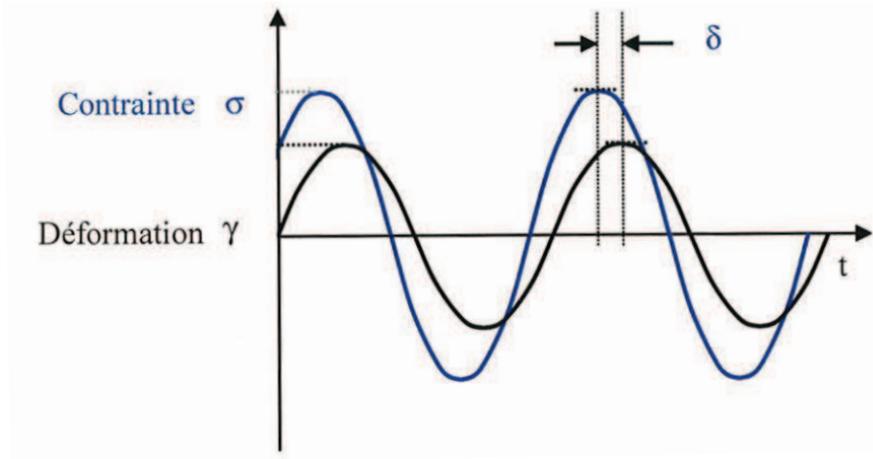


Figure I-5 : Réponse à une sollicitation périodique.

### I.2.1.3. Application d'une déformation instantanée : fonction de relaxation

L'application d'une déformation instantanée constante  $\gamma_0$  au temps  $t=0$  provoque une contrainte transitoire et retardée, la fonction de relaxation  $G(t)$  est le rapport de cette constante sur la déformation. Ainsi :

$$\sigma(t) = (G_0(t) + G_r(t))\gamma_0 \text{ et } G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad \text{Équation I-11}$$

$G_0$  est éventuellement le module statique associé au caractère élastique du matériau aux temps courts de sollicitation.

### I.2.1.4. Application d'une déformation harmonique : spectroscopie mécanique et module complexe

Une sollicitation harmonique de la forme  $\gamma^* = \gamma_0 e^{j\omega t}$  produit, en régime établi, une contrainte harmonique de même pulsation  $\omega$  mais déphasée :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{j(\omega t + \delta(\omega))} \quad \text{Équation I-12}$$

Le module de cisaillement complexe s'écrit :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{j\delta(\omega)} \quad \text{Équation I-13}$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) = \frac{1}{J^*(\omega)} \quad \text{Équation I-14}$$

La partie réelle  $G'(\omega)$  du module complexe est appelée module de conservation ; il représente le caractère élastique du polymère, l'énergie emmagasinée dans le matériau. La partie imaginaire  $G''(\omega)$  est appelée module de perte, qui représente le caractère visqueux du polymère et correspond à l'énergie dissipée. La tangente du déphasage entre la contrainte et la déformation est proportionnelle au rapport entre les énergies dissipées et stockées et est définie par la relation suivante :

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Équation I-15}$$

Par analogie avec la définition de la viscosité du liquide de Newton, la viscosité complexe est le rapport de la contrainte complexe à la vitesse de déformation complexe :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\dot{\gamma}^*(\omega)} = \frac{G^*(\omega)}{j\omega} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad \text{Équation I-16}$$

soit  $\eta'(\omega) = G'(\omega)/\omega$  et  $\eta''(\omega) = G''(\omega)/\omega$  Équation I-17

Les fonctions complexes et temporelles se déduisent les unes des autres par transformées de Fourier et transformées de Fourier inverses (on passe du domaine temporel au domaine fréquentiel par transformée de Fourier) [4].

### **I.2.2. Les paramètres viscoélastiques caractéristiques : définition à partir du module complexe**

Les variations des parties réelle et imaginaire du module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  en fonction de la fréquence peuvent être représentées sur un tracé en échelles logarithmiques. La Figure I-6 représente le cas du comportement viscoélastique d'un homopolymère de haute masse molaire.

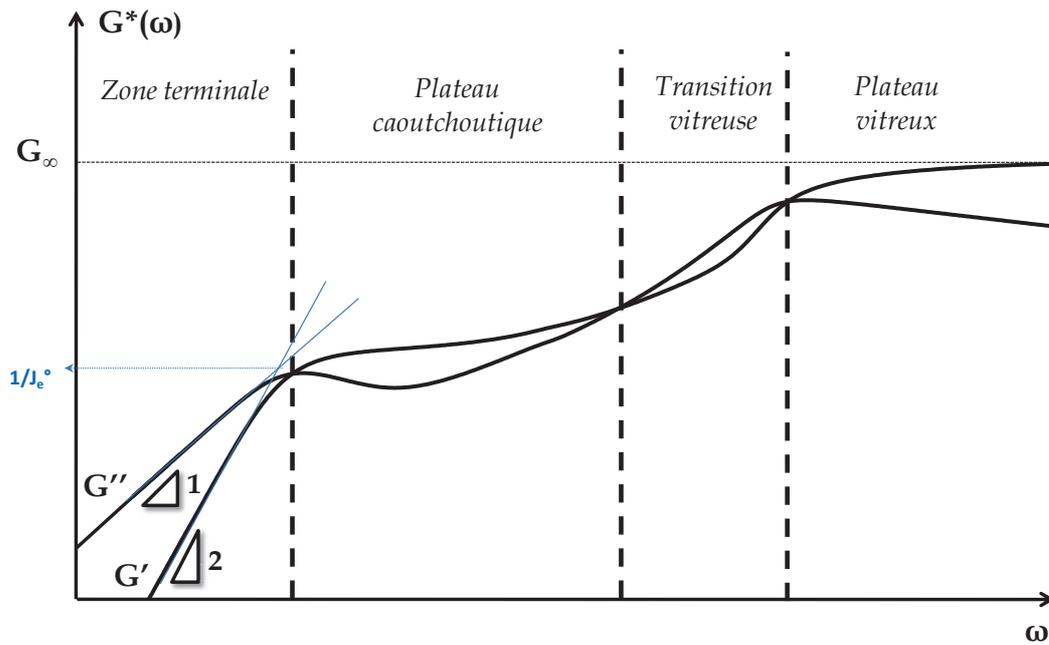


Figure I-6 : Allure générale des variations des parties réelle  $G'$  et imaginaire  $G''$  du module complexe  $G^*$  en fonction de la pulsation d'un homopolymère monomoléculaire fondu et enchevêtré.

Aux basses fréquences, les parties réelle et imaginaire du module complexe  $G^*(\omega)$  ont, dans un tracé logarithmique, des pentes respectives de 2 et 1.

Le point de croisement de ces asymptotes permet de définir un temps de relaxation caractéristique des basses fréquences appelé aussi temps terminal de relaxation. A ce point de croisement, l'égalité entre les équations  $G' \sim \eta_0 \omega^2 \tau \propto \omega^2$  et  $G'' \sim \eta_0 \omega \propto \omega$  impose que  $\omega = 1/\tau$ . Ceci permet de définir des paramètres caractéristiques de la zone terminale de relaxation et le temps de relaxation moyen :

- la viscosité limite  $\eta_0$  :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad \text{Équation I-18}$$

- la complaisance d'équilibre  $J_e^0$  :

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \right) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)^2} \right) \quad \text{Équation I-19}$$

- le module de plateau caoutchoutique  $G_N^0$  :

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^a G''(\omega) d \ln \omega \quad \text{Équation I-20}$$

L'intégration se fait dans la zone terminale de relaxation,  $a$  est la fréquence de sollicitation qui correspond au minimum de  $G''(\omega)$ .

- le temps de relaxation terminal  $\tau_0$  :

$$\tau_0 = \eta_0 J_e^0 \quad \text{Équation I-21}$$

Nous pouvons évaluer le module de croisement à basses fréquences  $G_C$  et la pulsation correspondante  $\omega_C$  :  $G'(\omega) = G''(\omega) = G_C$  pour  $\omega = \omega_C$ .

### **I.2.3. L'équivalence temps-température**

Les propriétés rhéologiques dépendent fortement de la température. Cependant, les fonctions de la viscoélasticité linéaire de matériaux "thermo-rhéologiquement" simples, obtenues à différentes températures sont affines par simple translation sur l'échelle des temps ou des fréquences [5].

Le comportement d'un matériau viscoélastique sollicité à température élevée pendant des temps courts est ainsi comparable à celui du même matériau à basse température et pendant des temps plus longs. En d'autres termes, un changement de température produit le même effet que l'application d'un facteur multiplicatif à l'échelle des temps. Par exemple, une sollicitation à fréquence élevée (ou aux temps faibles) correspond à une sollicitation à basse température, dans le domaine vitreux, car les chaînes n'ont pas le temps de relaxer l'énergie de sollicitation ; inversement, une sollicitation à fréquence basse (ou aux temps longs) équivaut à une sollicitation à température élevée, dans la zone d'écoulement, car cette fois-ci, les chaînes polymères ont de nombreux degrés de liberté et peuvent relaxer l'énergie de déformation.

En conséquence, une courbe maîtresse peut être construite en choisissant d'abord la courbe représentant la fonction à la température de référence  $T_0$ , et ensuite en décalant horizontalement toutes les courbes aux autres températures jusqu'à la superposition [6]. Par conséquent, pour de nombreux matériaux polymères, une augmentation du temps ou une augmentation de la température auront le même effet et pourront être substituées : le temps et la température jouent un rôle équivalent. Cette règle a tout d'abord été définie comme le "principe de superposition temps-température" [4-7].

Ce principe [4, 8] permet, à partir de balayages dans un domaine de fréquences accessibles expérimentalement, à différentes températures  $T$ , de reconstituer une courbe maîtresse pour une température de référence  $T_0$ , par translation d'un coefficient  $a_T$  (Équation I-22) des fragments de courbes obtenus pour les différentes températures  $T$  (Figure I-7). La courbe maîtresse formée représente le comportement du polymère étudié à la température de référence choisie en fonction des coordonnées réduites  $\omega a_T$ .

$$a_T = \frac{\eta_0(T) \rho_0 T_0}{\eta_0(T_0) \rho T} \quad \text{Équation I-22}$$

où  $\rho$  et  $\rho_0$  sont les masses volumiques du polymère aux températures  $T$  et  $T_0$  respectivement.

Les variations thermiques du facteur horizontal  $a_T$  sont de natures différentes selon que le polymère est semi-cristallin ou amorphe.

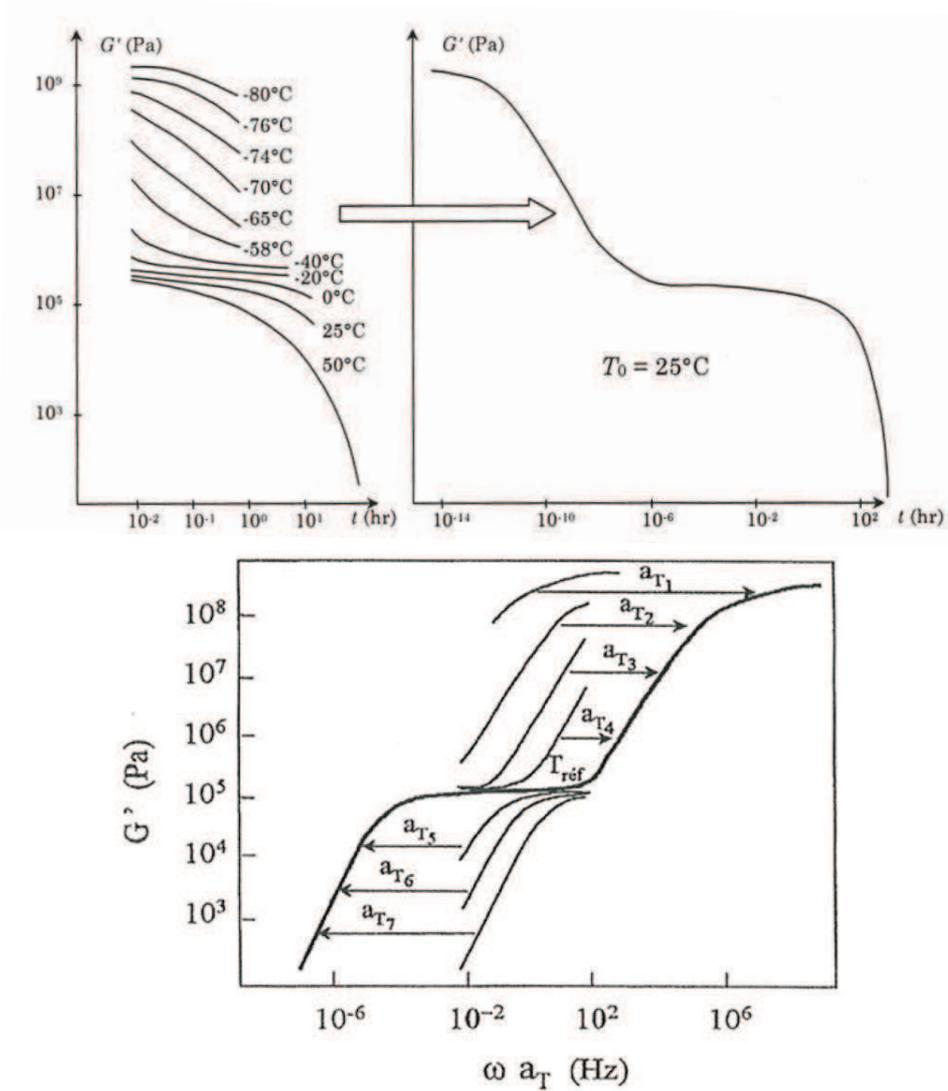


Figure I-7 : Principe de superposition temps-température : construction de la courbe maîtresse par translation d'un facteur  $a_T$ .

### I.2.3.1. Polymères semi-cristallins : Loi d'Arrhenius

Dans le cas de polymères semi-cristallins, le coefficient de translation horizontal peut être ajusté par une loi d'Arrhenius, pour obtenir l'énergie d'activation  $E_a$  :

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Équation I-23}$$

L'énergie d'activation  $E_a$ , exprimée en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est principalement fonction de la microstructure du polymère (volume du monomère, rigidité de la chaîne principale, tacticité).

### I.2.3.2. Polymères amorphes : Loi de Vogel et loi WLF

Pour les polymères amorphes, on utilise l'équation de William-Landel-Ferry pour ajuster la variation en température du coefficient de glissement [9] :

$$\log(a_T) = - \left( \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \right) \quad \text{Équation I-24}$$

$T_0$  est la température de référence,  $C_1$  est sans dimension et  $C_2$  est en Kelvin.  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes dites universelles (mais sont en fait caractéristiques du polymère) pouvant être reliées au concept de volume libre et à sa variation avec la température.

Si l'on prend pour référence la température de transition vitreuse  $T_g$ , on peut écrire :

$$\log(a_T) = - \left( \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right) \quad \text{Équation I-25}$$

Cette équation WLF est valable lorsque l'écart entre la température et la température de transition vitreuse ne dépasse pas cent degrés, et Ferry a montré, pour de nombreux polymères, que  $C_1$  est compris entre 6 et 34 et  $C_2$  dans l'intervalle 20-140 K.

Une autre loi également utilisée est la loi de Vogel [10], basée sur la variation du volume libre avec la température :

$$\ln(a_T) = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{(T - T_\infty)} - \frac{1}{(T_0 - T_\infty)} \right) \quad \text{Équation I-26}$$

$E_a$  est l'énergie d'activation et  $T_\infty$  est la température pour laquelle la viscosité deviendrait infinie.

Il existe une correspondance univoque entre les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  de la loi WLF et les paramètres  $E_a$  et  $T_\infty$  de la loi de Vogel :

$$E_a = C_1 C_2 R \ln(10) \quad \text{et} \quad T_\infty = T_0 - C_2 \quad \text{Équation I-27}$$

Il est pratiquement impossible de tracer une courbe complète à une température donnée en raison des limitations liées aux temps de mesure et aux capacités des instruments (en pratique, les rhéomètres balaient un domaine de fréquences ( $10^{-3}$  à  $10^2$  rad.s<sup>-1</sup>) ne permettant pas de retrouver toute la gamme de comportement des polymères). En appliquant l'équivalence temps-température [4, 8], on augmente la fenêtre des fréquences accessibles expérimentalement et il devient possible de connaître les propriétés viscoélastiques d'un matériau polymère à une température de référence  $T_0$  sur une gamme importante de fréquences.

#### **I.2.4. Les différents domaines de relaxation des polymères fondus**

Le comportement rhéologique en cisaillement dynamique d'un homopolymère linéaire en phase fondue (c'est-à-dire au-delà de la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes et de la température de fusion pour les polymères semi-cristallins) est décrit par les variations des parties réelle  $G'$  et imaginaire  $G''$  du module de cisaillement complexe en fonction de la pulsation de sollicitation  $\omega$ .

Sur la Figure I-6, qui représente ces variations pour un homopolymère linéaire, on peut distinguer quatre domaines, ces derniers traduisant la différence dans les échelles moléculaires sondées : de quelques monomères en zone vitreuse à quelques milliers de monomères dans la zone terminale de relaxation :

- aux fréquences élevées, le polymère est à l'état vitreux et la partie réelle  $G'$  atteint une valeur dite de "plateau vitreux",
- une zone de transition apparaît aux fréquences un peu plus faibles : c'est la zone de transition vitreuse. Elle est caractérisée par une variation rapide de  $G'$  et  $G''$ ,
- pour des sollicitations de pulsations faibles, le comportement du polymère se situe dans la zone de plateau caoutchoutique,
- aux basses fréquences enfin, nous trouvons la zone terminale ou zone d'écoulement. A partir des modules  $G'$  et  $G''$ , on peut déterminer des grandeurs caractéristiques du matériau qui correspondent à des valeurs limites.

##### **I.2.4.1. Le plateau vitreux**

On observe les mouvements locaux à l'échelle de quelques monomères qui portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration voire à la rotation d'éléments locaux de la chaîne. Le matériau se comporte comme un verre. A ces hautes fréquences qui correspondent à des temps très courts, le module  $G'$  est très élevé (son ordre de grandeur est de  $10^9$  Pa) et tend vers un plateau (plateau vitreux) dont le niveau de module est noté  $G_\infty$ .

##### **I.2.4.2. La relaxation $\alpha$ : image mécanique de la transition vitreuse**

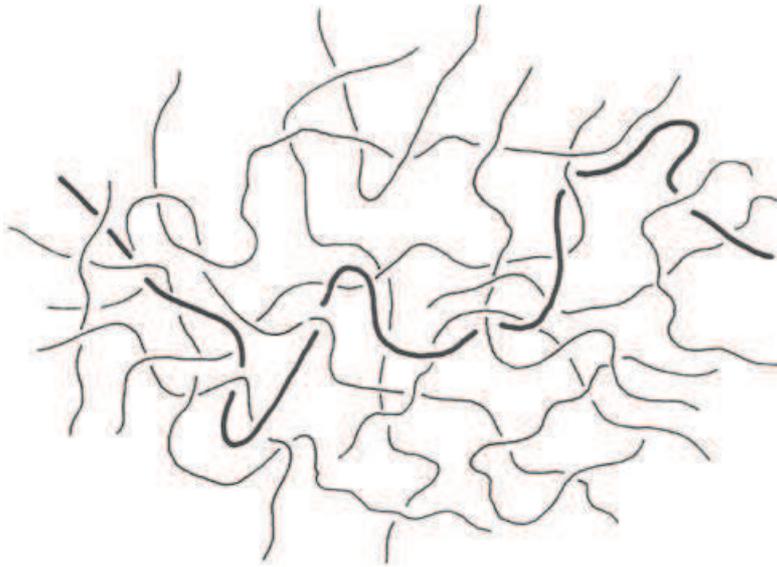
Dans cette région, les modules  $G'$  et  $G''$  décroissent de plusieurs ordres de grandeur et des mouvements locaux de chaîne sont possibles tels que ceux des portions de chaînes situées entre les enchevêtrements.

### 1.2.4.3. La zone caoutchoutique

Dans l'état amorphe, les chaînes peuvent s'enchevêtrer si elles sont suffisamment longues. Elles forment alors un réseau (Figure I-8) qui joue un rôle majeur dans les propriétés viscoélastiques du matériau. Ainsi, l'effet des enchevêtrements sur la viscosité se manifeste à partir d'une masse molaire dite critique d'enchevêtrements  $M_c$ . On appelle masse molaire moyenne entre enchevêtrements  $M_e$  la masse molaire moyenne du segment qui est compris entre deux nœuds d'enchevêtrements.

Typiquement, on trouve  $M_c \approx 2-3 M_e$ .

On peut modéliser les enchevêtrements comme des points de réticulation temporaire.



**Figure I-8 : Représentation schématique d'un réseau formé par les enchevêtrements d'un polymère amorphe.**

Dans cette zone de fréquences intermédiaires (entre les deux croisements des courbes  $G'$  et  $G''$ ), les relaxations des chaînes se font principalement entre deux points d'enchevêtrements. Le module de conservation  $G'$  dépend peu de la fréquence de sollicitation (existence d'un plateau), et est supérieur au module de perte  $G''$ . Le matériau se comporte comme un caoutchouc, où les points de réticulation sont remplacés par des interactions intermoléculaires fortes schématisées par les enchevêtrements.

On définit alors un module caractéristique de la zone de plateau  $G_N^0$ . Ce plateau caoutchoutique est d'autant plus étendu que la masse molaire est importante et l'indice de polymolécularité faible. C'est un paramètre élastique bien défini pour une espèce chimique donnée de haute masse molaire.

En comparant différentes espèces polymères, sa valeur augmente avec la flexibilité de la chaîne ( $G_N^0(PS) < G_N^0(PE)$ ).

On ne retrouve pas cette zone pour les courtes chaînes ( $M < M_e$ ) où il n'existe pas d'enchevêtrements. Dans ce cas, on passe directement de la zone de transition vitreuse à la zone terminale.

Ferry [4] s'appuya sur la théorie de l'élasticité des caoutchoucs pour définir la masse molaire moyenne entre enchevêtrements ( $M_e$ ) à partir de ce module de plateau :

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad \text{Équation I-28}$$

où  $\rho$  est la densité volumique en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $R$  la constante des gaz parfaits en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $T$  la température en K et  $M_e$  la masse molaire entre deux points d'enchevêtrements en  $\text{kg. mol}^{-1}$ .

Selon la théorie classique de l'élasticité caoutchoutique [4], le module de cisaillement d'équilibre pour des déformations infinitésimales est :

$$G_e = \nu RT \quad \text{Équation I-29}$$

où  $\nu$  est le nombre de moles de chaîne de réseau par unité de volume. Ferry a suggéré qu'un polymère fondu enchevêtré pouvait être considéré comme étant un caoutchouc dans lequel le réseau de réticulation est remplacé par des enchevêtrements [4]. Ainsi, la densité des chaînes du réseau est remplacée par la densité d'enchevêtrements de chaînes de réseau,  $\nu_e$ , et le module d'équilibre est remplacé par le module de plateau :

$$G_N^0 = \nu_e RT = \rho RT / M_e \quad (\text{définition de Ferry}) \quad \text{Équation I-30}$$

La masse molaire entre enchevêtrements est donc définie comme  $M_e = \rho / \nu_e$ .

Les observations expérimentales montrent que  $M_c \sim 2M_e$ , mais Fetters *et al.* [11] ont montré plus finement que  $M_c / M_e$  varie systématiquement avec la structure chimique du polymère.

L'Équation I-30 implique le module de plateau observé expérimentalement, et ceci suppose que cette quantité reflète toute la relaxation qui a lieu en réponse à la contrainte initiale, excepté pour les modes vitreux aux temps extrêmement courts. En revanche, les modes de relaxation de Rouse relativement rapides permettent d'équilibrer la tension le long de la chaîne, et en conséquence, un cinquième de la contrainte initiale relaxe avant que le réseau d'enchevêtrements n'interrompe le procédé. Ainsi le module de plateau observé en réalité lors d'une expérimentation est attendu aux alentours de 4/5 de la quantité du membre de droite de l'Équation I-30. Ceci suggère la définition alternative de  $M_e$  pour les polymères fondus enchevêtrés suivante :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \nu_e RT = \frac{4}{5} \rho RT / M_e \quad (\text{définition de Graessley-Fetters}) \quad \text{Équation I-31}$$

Pour éviter la confusion, la masse molaire entre enchevêtrements correspondant à la deuxième définition (Équation I-31) est souvent notée  $M_e^G$ , mais il arrive que la masse molaire entre enchevêtrements de l'une ou l'autre définition soit notée indifféremment  $M_e$ , ce qui a conduit à des

confusions considérables et quelques erreurs sérieuses dans des publications ultérieures. Ce problème a été discuté en détail par Larson *et al.* [12].

On peut évaluer la polymolécularité de la distribution des temps de relaxation terminaux pour des chaînes enchevêtrées par le produit  $J_e^0 G_N^0$ . Pour des polymères linéaires à distribution très étroite, ce produit, qui est indépendant de la masse molaire et du polymère considéré, varie entre 1.8 et 2.5.

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été relatées pour déterminer cette valeur à partir de résultats expérimentaux. Liu *et al.* [13] ont récapitulé les différentes définitions possibles pour des systèmes monomoléculaires et polymoléculaires :

- Méthodes dites "du minimum" :

Pour les polymères monomoléculaires :

$$G_N^0 = G'(\omega)_{G'' \rightarrow \text{minimum}} \quad \text{Équation I-32}$$

Pour les polymères polymoléculaires :

$$G_N^0 = G'(\omega)_{\tan \delta \rightarrow \text{minimum}} \quad \text{Équation I-33}$$

- Méthodes intégrales :

Pour les polymères monomoléculaires :

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G''(\omega) d \ln \omega \quad \text{Équation I-34}$$

Pour les polymères polymoléculaires :

$$G_N^0 = \frac{4}{\pi} \int_{-\infty}^{\omega_{max}} G''(\omega) d \ln \omega \quad \text{Équation I-35}$$

L'intégration se fait dans la zone terminale de relaxation,  $\omega_{max}$  étant la fréquence de sollicitation qui correspond au maximum de  $G''(\omega)$ .

- Méthodes empiriques dites "du maximum" :

Pour les polymères monomoléculaires :

$$\frac{G_N^0}{G''_{max}} = 2.303 \left[ \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G''(\omega/\omega_{max})}{G''_{max}} d \log(\omega/\omega_{max}) \right] \quad \text{Équation I-36}$$

Pour les polymères polymoléculaires :

$$G_N^0 = 4.83 G''_{max} \quad \text{Équation I-37}$$

Liu *et al.* [13] ont démontré que les différentes méthodes donnaient des résultats comparables pour des systèmes de polymolécularité variable si les longueurs de chaînes étaient importantes et possédaient un nombre d'enchevêtrements suffisant. Il est usuel de déterminer  $G_N^0$  comme la valeur de  $G'$  mesurée au minimum de  $\tan\delta$ . Néanmoins, la polymolécularité peut conduire à des incertitudes non négligeables lors de l'estimation de  $G_N^0$ .

Wu [14] a proposé d'estimer  $G_N^0$  comme le module de conservation à la fréquence où  $\tan\delta$  est minimum (Équation I-33), et c'est cette méthode qui sera appliquée dans ce travail.

Dans la zone du plateau, les autres paramètres importants sont :

- le temps d'enchevêtrement  $\tau_e$  ou temps de relaxation des chaînes polymères entre deux nœuds (pris au minimum de  $\tan\delta$ ). Ce temps caractéristique est lié à la nature du monomère.

$$\tau_e = \frac{\xi_0 N_e^2 b^2}{kT} \quad \text{Équation I-38}$$

$\xi_0$  est le coefficient de friction du monomère,  $N_e$  est le nombre moyen d'unités constitutives entre deux nœuds d'enchevêtrements,  $b$  est la longueur de l'unité constitutive,  $k$  est la constante de Boltzmann

- le temps de désenchevêtrement  $\tau_d$  ou temps de relaxation terminal, qui représente le temps nécessaire aux chaînes pour se désenchevêtrer. Le modèle de reptation de de Gennes prévoit que :

$$\tau_d = \tau_e \left( \frac{M}{M_e} \right)^3 \quad \text{Équation I-39}$$

En fait, on constate expérimentalement que  $\tau_d$  n'évolue pas avec le cube de la masse molaire moyenne  $M$  du polymère mais selon  $M^{3.4}$  (paragraphe I.2.5.2.1.1).

Ce temps détermine le moment à partir duquel le polymère flue (zone d'écoulement) et se comporte ainsi comme un liquide visqueux.

#### I.2.4.4. La zone terminale

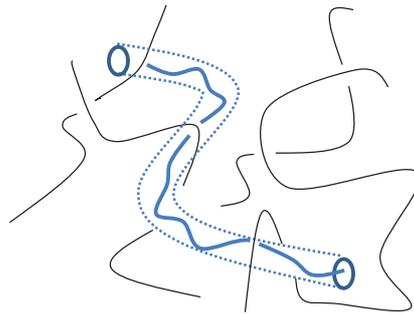
Cette partie du spectre est attribuée à la relaxation d'ensemble des chaînes macromoléculaires.

Dans cette zone terminale, ou zone d'écoulement, présente uniquement lorsque le polymère n'est pas réticulé, le module élastique est inférieur au module visqueux ( $G' < G''$ ). Le matériau se comporte comme un liquide. Dans le cas de polymères réticulés, cette zone terminale n'existe pas.

Les chaînes longues enchevêtrées relaxent par un mouvement de diffusion monodimensionnelle et cette zone correspond au mouvement de reptation de chaque chaîne dans son tube. Pour les chaînes

plus courtes ( $M < M_e$ ) elle représente la diffusion tridimensionnelle de la chaîne dans le milieu (relaxation de type "Rouse"). On détermine dans ce domaine trois paramètres viscoélastiques limites : la viscosité limite, la complaisance d'équilibre et le temps de relaxation terminal. Le temps de relaxation terminal est lié directement à la distribution des masses molaires et plus particulièrement à son moment d'ordre 2 : la masse molaire moyenne en masse  $M_w$ .

La chaîne est prise dans un réseau d'obstacles qui représentent les contraintes topologiques créées par les nœuds d'enchevêtrements. Pour se déplacer, elle doit contourner ces obstacles. Ces contraintes, qui l'entourent, délimitent autour d'elle un tube (Figure I-9). Pour se mouvoir, la chaîne réalise un mouvement de reptation dans ce tube. La reptation est un déplacement curviligne de la chaîne le long de son tube. Ce dernier est renouvelé par fluctuation des extrémités de la chaîne.



**Figure I-9 : Représentation schématique du tube de reptation.**

Le niveau des deux modules décroît et on observe que :

$$G'(\omega) \propto \omega^2 \text{ et } G''(\omega) \propto \omega$$

On peut alors accéder aux paramètres caractéristiques que nous avons décrits précédemment comme  $\eta_0$ ,  $J_e^0$  et  $\tau_0$  définis par les Équation I-18, Équation I-19 et Équation I-21.

Les courbes rhéologiques représentant l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence donnent de précieux renseignements sur le comportement des polymères et peuvent être utilisées, comme nous le verrons, pour évaluer de manière empirique et en première approximation les propriétés d'adhésion des matériaux.

### **I.2.5. Paramètres physico-chimiques influençant la rhéologie des polymères**

Les paramètres de la structure globale (distribution des masses molaires, topologie) des polymères gouvernent leur comportement rhéologique linéaire dans la zone de plateau caoutchoutique et la zone terminale ; les paramètres locaux ou nanostructuraux (type d'unité monomère), quant à eux, gouvernent le comportement dans la zone vitreuse. Nous allons préciser dans cette partie leurs effets sur le comportement rhéologique, et plus particulièrement sur la variation des paramètres caractéristiques qui sont classiquement mesurés dans chaque zone du comportement viscoélastique.

### I.2.5.1. Influence sur la transition vitreuse

Les transitions ayant lieu dans un matériau polymère peuvent être analysées avec l'approche du volume libre. Le volume libre est l'espace qui n'est pas occupé par les molécules. Cet espace libre permet aux molécules de bouger par rapport à une autre et de changer sa conformation locale. Quand la température augmente, l'énergie thermique capable d'activer les mouvements moléculaires augmente. Dans l'état vitreux, ces mouvements moléculaires sont bloqués donc le matériau est rigide mais dans un état métastable. Quand la température augmente, quelques mouvements locaux deviennent possibles, l'espace libre ainsi que l'énergie sont suffisants pour permettre à la chaîne entière de bouger : c'est la transition vitreuse.

La température de transition vitreuse dépend de la nature chimique des monomères et de la structure de la chaîne principale. Typiquement, tout ce qui rend la chaîne principale plus rigide va augmenter la température de transition vitreuse. De plus, augmenter la masse molaire va également augmenter la température de transition vitreuse jusqu'à un certain point car les deux extrémités libres jouent alors un rôle moins important :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{M_n} \quad \text{Équation I-40}$$

où  $T_g^\infty$  est la température de transition vitreuse pour une masse molaire infinie (très grande), et où  $k$  est une constante dépendant du monomère (par exemple  $k \sim 10^5 \text{ °C.g.mol}^{-1}$  pour le PS).

Il est possible de préciser cette variation en exprimant l'excès de volume libre par bout de chaînes. On aboutit à :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{2\rho\theta N_A}{\alpha_f M_n} \quad \text{Équation I-41}$$

avec  $\rho$  la masse volumique,  $\theta$  l'incrément de volume libre,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $\alpha_f$  le coefficient de dilatation du volume libre.

La température de transition vitreuse dépend également :

- de la flexibilité des motifs du squelette de la chaîne : les motifs flexibles diminuent la  $T_g$  (-CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>...) tandis que les motifs rigides (noyaux phényle, aromatique...) l'augmentent,
- les groupements polaires et liaison H ont tendance à augmenter la  $T_g$  en favorisant les interactions interchaînes,
- les groupements espaceurs de chaîne augmentent le volume libre disponible et facilite la transition vitreuse. Ils ont donc comme effet de diminuer la  $T_g$ ,

- la microstructure peut avoir une influence importante sur la valeur de la  $T_g$ . Par exemple, dans le cas du polybutadiène, la présence de motifs vinyles 1,2 peut modifier la  $T_g$ . On passe alors d'une  $T_g$  de l'ordre de  $-100^\circ\text{C}$  pour un polybutadiène possédant 100% de motifs 1,4 à une  $T_g$  de  $-20^\circ\text{C}$  pour 100% de motifs 1,2 [15, 16],
- la copolymérisation aléatoire de différents monomères ou l'ajout de plastifiant (ou anti-plastifiant) modifie la transition vitreuse. Cette modification peut être prédite par des lois de mélange modélisant la variation de la transition vitreuse en fonction de la composition finale. La plus utilisée est généralement la loi empirique de Fox :

$$\frac{1}{T_g^{AB}} = \frac{x_A}{T_g^A} + \frac{x_B}{T_g^B} \quad \text{Équation I-42}$$

où  $x_A$  et  $x_B$  peuvent désigner indifféremment la fraction massique ou la fraction volumique des constituants du mélange,

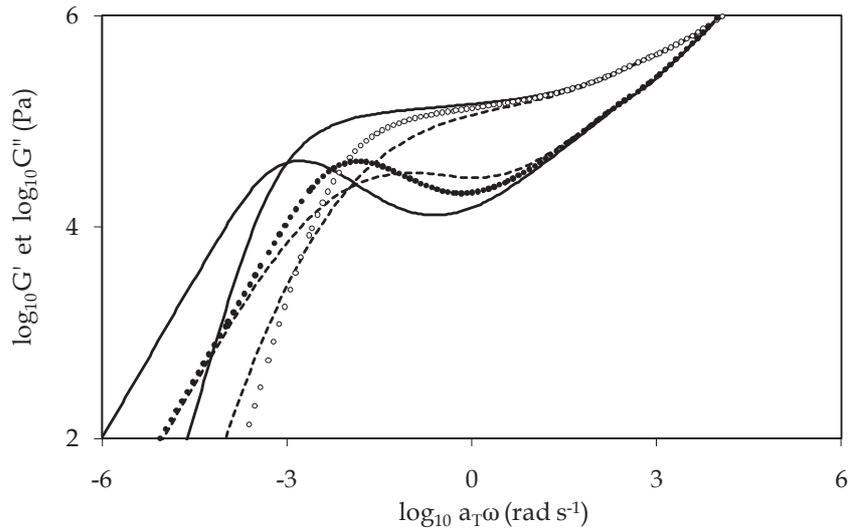
- la tacticité peut faire varier de façon notable la  $T_g$  de part les différences importantes entre les énergies rotationnelles des différentes conformations. Selon Lamaison [17], la température de transition vitreuse diminue quand la syndiotacticité augmente. Selon différents auteurs, le polystyrène obéit à la même règle que les polyacrylates, à savoir :

$$T_{g_{\text{isotactique}}} < T_{g_{\text{atactique}}} < T_{g_{\text{syndiotactique}}}$$

### I.2.5.2. Influence sur le plateau caoutchoutique et la zone terminale

#### I.2.5.2.1. Effets de la longueur de chaîne et indice de polymolécularité

La masse molaire du polymère et sa polymolécularité affectent grandement le plateau caoutchoutique (Figure I-10). Sur l'échelle des fréquences, ce plateau est d'autant plus étendu que la masse molaire est grande et que l'indice de polymolécularité est faible. Cette observation est valable quelle que soit l'architecture du polymère (linéaire ou en étoile). De plus, la valeur de  $G'$  et  $G''$  lors de leur croisement aux basses fréquences, représentant la rentrée dans la zone d'écoulement, est d'autant plus faible que l'indice de polymolécularité est grand.



**Figure I-10 : Influence de la masse molaire  $M_w$  et de la polymolécularité sur les courbes maîtresse d'un polystyrène linéaire à 160°C où  $M_w=500 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $lp=1,05$  ( $G'$  ○ et  $G''$  ●) ;  $M_w=1\,000 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $lp=1,05$  (—) et  $M_w=500 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $lp=1,7$  (- - -).**

Les Figure I-11 et Figure I-12 représentent les modules  $G'$  et  $G''$  pour six polystyrènes linéaires dont les masses molaires sont comprises entre 37 000 et 1 800 000  $\text{g.mol}^{-1}$ . Les symboles attribués aux masses molaires correspondantes sont réunis dans le tableau qui suit.

Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	37 000	110 000	160 000	390 000	670 000	1 800 000
Symbole	●	+	□	△	x	○

Nous constatons qu'aux hautes fréquences, dans la zone de transition, les modules se superposent pour tous les échantillons. Pour cette gamme de fréquences, le comportement viscoélastique du polymère est donc indépendant de la masse molaire. Ceci est lié au fait que dans cette zone les seuls réarrangements configurationnels sont ceux de petits segments de chaîne pour lesquels les enchevêtrements jouent un rôle négligeable. Ainsi, le comportement du polymère n'est-il pas affecté par les variations de masse molaire ou de distribution des masses molaires, à condition toutefois de ne pas atteindre des très faibles masses molaires ( $< 20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  dans ce cas). Les mouvements qui prennent place dans le plateau caoutchoutique et la zone terminale sont restreints par les enchevêtrements et sont donc très dépendants de la masse molaire et de la polymolécularité. Le plateau est d'autant plus large et plat que la masse molaire est grande, le module de perte quant à lui connaîtra un minimum plus marqué.

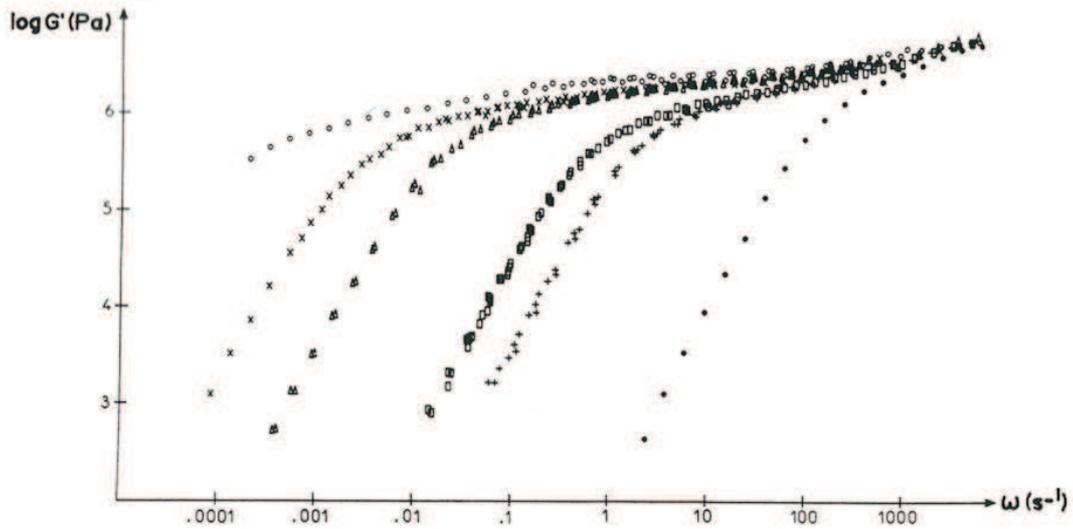


Figure I-11 : Courbes maîtresses de  $\log G'$  à la température de référence de  $160^\circ\text{C}$  [18].

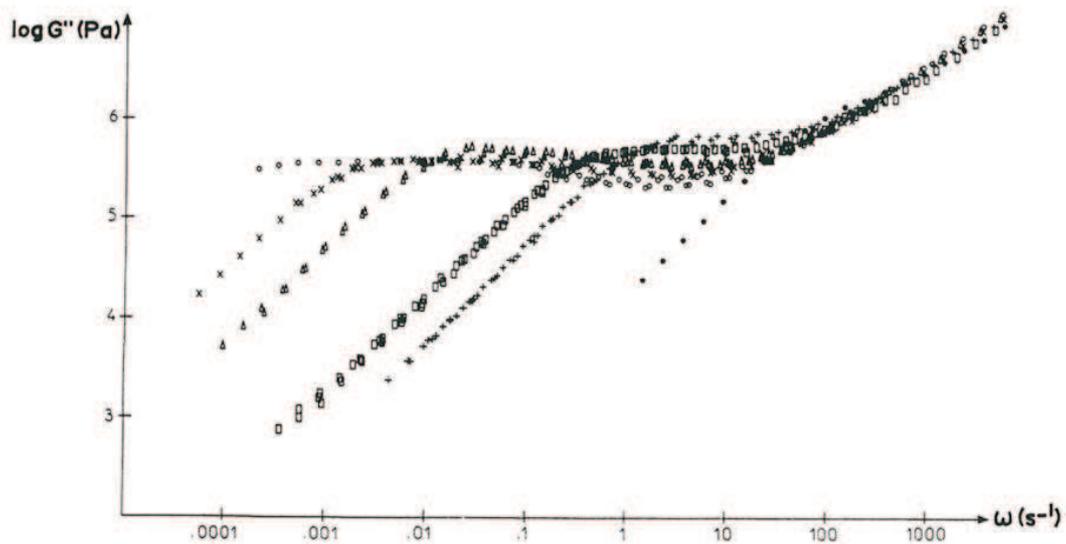


Figure I-12 : Courbes maîtresses de  $\log G''$  à la température de référence de  $160^\circ\text{C}$  [18].

Ferry [4] donne une estimation de la largeur du plateau caoutchoutique. Elle est égale au logarithme du rapport de deux temps de relaxation : le premier est  $\tau_w$ , temps moyen de la zone terminale, et le second  $\tau_{tr}$  qui caractérise le temps le plus long de la zone de transition dans le modèle de Rouse :

$$\log \frac{\tau_w}{\tau_{tr}} = \log 0.3 + 3.5 \log \left( \frac{M}{M_e} \right) \quad \text{Équation I-43}$$

L'effet de la polymolécularité est important dans la zone de plateau : pour une distribution étroite de masses molaires, cette zone est bien découplée des deux transitions qui la délimitent.  $G'$  est alors quasiment plat,  $G''$  bien plus faible que celui-ci.

La masse molaire affecte grandement le comportement viscoélastique linéaire dans la zone de plateau caoutchoutique et la zone terminale, la viscosité est donc aussi fortement dépendante de la masse molaire du polymère.

#### 1.2.5.2.1.1. Variation de la viscosité limite avec la masse molaire

La variation de la viscosité limite en fonction de la masse molaire a deux comportements (Figure I-13) selon que la masse molaire de la chaîne est inférieure ou supérieure à la masse molaire critique  $M_c$ , valeur qui caractérise l'apparition des enchevêtrements dans le système polymérique.

Pour les masses molaires inférieures à  $M_c$ , Bueche [19] propose une variation de la viscosité limite proportionnelle à la masse molaire:

$$\eta_0 = \frac{a^2 \rho N_A}{36 M_0^2} \xi_0 M \quad \text{Équation I-44}$$

avec  $a$  la longueur de la liaison covalente entre deux monomères,  $\rho$  la densité du polymère,  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $M_0$  la masse molaire d'un monomère.

Pour les polymères de masse molaire supérieure à  $M_c$  (polymères linéaires enchevêtrés), Bueche [20] s'appuie sur l'effet des enchevêtrements à cause desquels une chaîne est traînée par une autre et donne une nouvelle loi de variation :  $\eta_0 \propto M^{3.5}$ . Expérimentalement, Montfort [21] trouve une variation en  $M^{3.4}$ , Marin [22] en  $M^{3.36}$  et Suzuki [23] en  $M^{3.39}$ . Dans la théorie de Doi et Edwards [24, 25], nous trouvons une expression de la viscosité proportionnelle au cube de la masse molaire :

$$\eta_0 = \frac{a^2 \rho N_0 \xi_0}{15 M_0^3} M^3 \quad \text{Équation I-45}$$

Comme on vient de le voir, si on considère les résultats obtenus expérimentalement par de nombreux auteurs sur un très large échantillonnage de polymères linéaires, on peut conclure que la viscosité limite est proportionnelle à la puissance 3.4 de la masse molaire. On peut donc écrire une loi de variation liant la viscosité limite à la masse molaire moyenne en masse  $M_w$  [4] :

$$\eta_0 = \frac{\tau_0}{J_e^0} \propto M_w^{3.4} \quad \text{Équation I-46}$$

Le fait que l'exposant de la loi puissance qui caractérise la variation de la viscosité limite avec la masse molaire soit observé autour de 3.3 ou 3.4, plutôt que la valeur prédite de 3, a conduit à une longue controverse sur la validité du modèle de reptation, et a stimulé une série d'investigations expérimentales et théoriques pour essayer de comprendre les limites de ce modèle et proposer les

modifications nécessaires pour obtenir une meilleure description des propriétés dynamiques des polymères liquides [26-42].

La masse molaire pour laquelle la viscosité limite change d'une variation linéaire avec  $M$  à une variation en  $M^{3.4}$  conduit à la définition d'une masse molaire critique d'enchevêtrements  $M_c$ . Il a aussi été défini une masse molaire critique pour la complaisance  $M'_c$ , qui est la valeur à laquelle la complaisance d'équilibre d'un polymère linéaire passe d'une dépendance linéaire en  $M$  à une constante, comme précisé dans le paragraphe suivant.

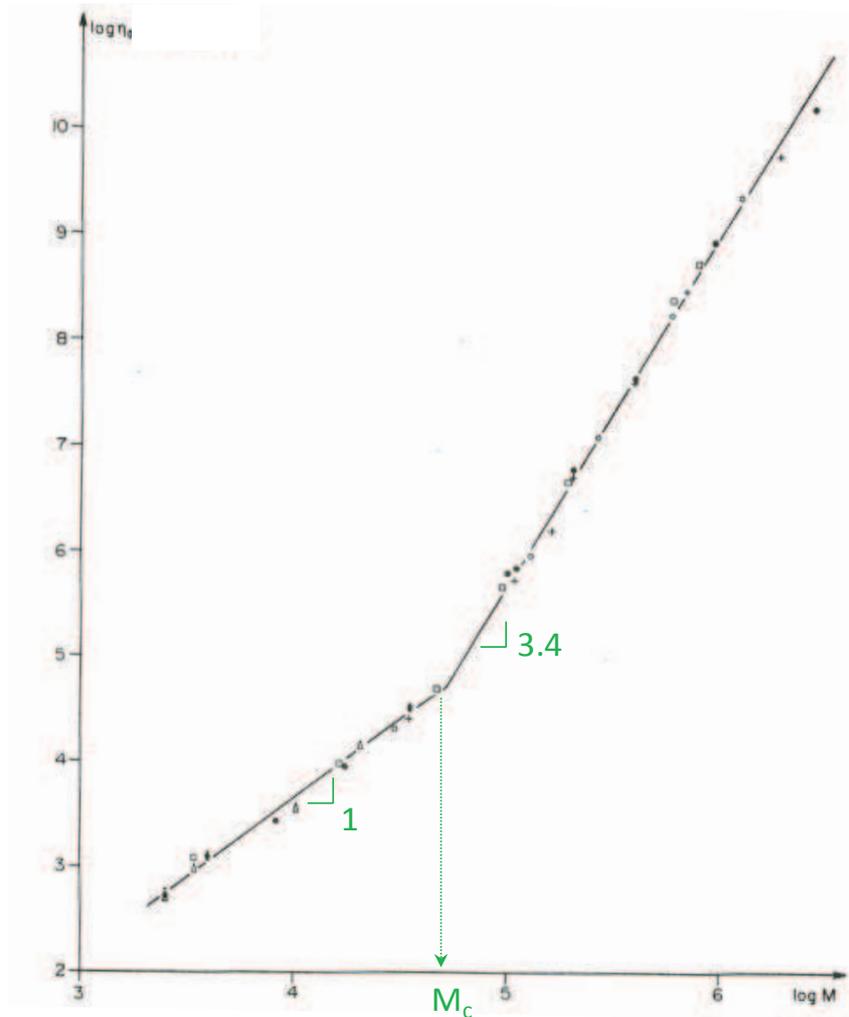


Figure I-13 : Variations de la viscosité limite de fractions de polystyrène (● Montfort [21], + Marin [22], □ Plazek [43], Δ Gray [44], ○ Suzuki [23]).

#### 1.2.5.2.1.2. Variation de la complaisance avec la masse molaire

La complaisance d'équilibre  $J_e^0$  d'un polymère linéaire monodisperse augmente linéairement avec  $M$ , quand  $M$  est inférieure à une valeur critique  $M'_c$ , mais devient indépendante de  $M$  quand  $M > M'_c$ , c'est-à-dire quand les enchevêtrements deviennent importants.

La complaisance d'équilibre présente donc deux types de variations en fonction de la longueur des chaînes suivant que la masse molaire est inférieure ou supérieure à une masse molaire critique  $M'_c$ .

Pour des masses molaires inférieures à  $M'_c$ , le modèle de Rouse [21] conduit à l'expression :

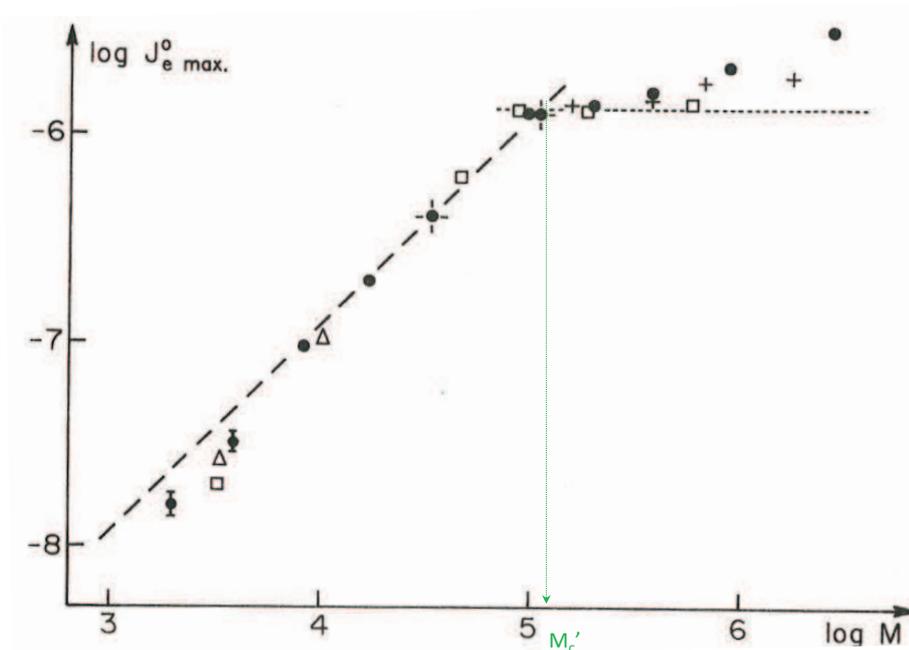
$$J_e^0 = \frac{0.4M}{\rho RT} \quad \text{Équation I-47}$$

La complaisance d'équilibre est alors proportionnelle à la masse molaire. Lorsque les masses molaires sont supérieures à  $M'_c$ , la complaisance d'équilibre devient indépendante de la masse molaire. La théorie de Doi et Edwards propose la loi suivante :

$$J_e^0 = \frac{2M_e}{\rho RT} \quad \text{Équation I-48}$$

La théorie de Graessley [45] modifie légèrement cette expression :

$$J_e^0 = \frac{1.798M_e}{\rho RT} \quad \text{Équation I-49}$$



**Figure I-14 : Complaisance d'équilibre de fractions de polystyrène (les différents types de points ont la même origine que sur la Figure I-13 ; les pointillés correspondent au modèle de Rouse).**

Dans le régime enchevêtré, la complaisance limite  $J_e^0$  d'échantillons monodisperses est aussi une constante élastique caractérisant une espèce chimique polymère donnée : contrairement au module de plateau, sa valeur dépend de la distribution des masses molaires, c'est-à-dire de l'indice de

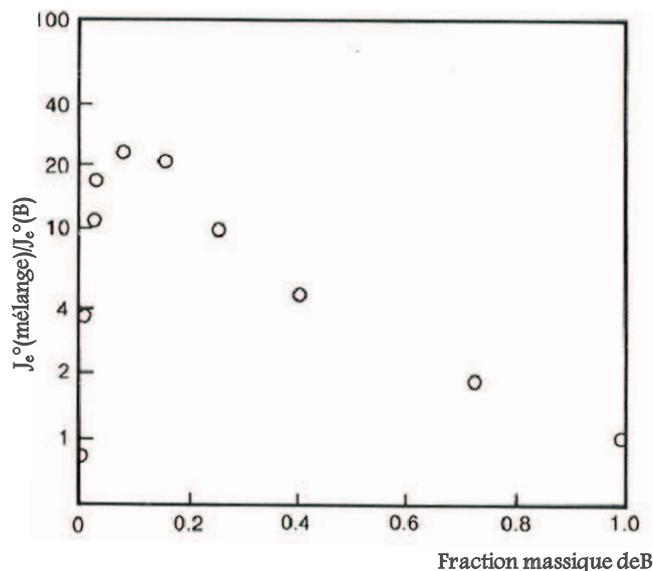
polymolécularité en première approximation. Pour les échantillons purement monodisperses, le produit  $J_e^0 G_N^0$  a une valeur proche de 2 pour tous les polymères flexibles.

La valeur de la masse molaire  $M'_c$  pour laquelle la complaisance devient indépendante de la masse molaire est plus grande que  $M_c$  ( $M'_c \sim 3M_c$ ), ce qui indique que le régime "polymérique" semble apparaître à des masses molaires plus importantes pour les propriétés élastiques que pour les propriétés visqueuses.

Dans le cas de polymères polymoléculaires, la complaisance limite augmente fortement avec la largeur de la distribution des masses molaires. La complaisance limite n'est pas, en revanche, une simple fonction de l'indice de polymolécularité, car sa valeur dépend de la forme de la distribution elle-même. Cet effet apparaît déjà dans les échantillons dits "monomoléculaires". Fuchs *et al.* [46] ont fait correspondre l'équation empirique suivante à leurs données pour une série de PMMA ayant des indices de polymolécularité inférieurs à 1.15 :

$$J_e^0 = \frac{0.4M'_c}{\rho RT} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{M_w}{M'_c}\right) \right] \quad \text{Équation I-50}$$

Pour des échantillons moins uniformes, les effets sont encore plus remarquables. Par exemple, dans un mélange de deux polymères monomoléculaires linéaires compatibles,  $J_e^0$  peut être bien plus élevée que les valeurs de  $J_e^0$  de chacun des deux composants. Ceci est illustré Figure I-15 montrant les complaisances d'équilibre de deux échantillons monomoléculaires ainsi que celles de leurs différents mélanges binaires [47]. Plusieurs des nombreux modèles reliant  $J_e^0$  aux différents moments de la distribution des masses molaires ont été comparées aux données de mélanges de deux échantillons monomoléculaires par Struglinski et Graessley [48]. Ils ont trouvé que la loi de mélange empirique de Montfort *et al.* [49] donnait la meilleure correspondance à leurs données.



**Figure I-15 : Rapport de la complaisance d'équilibre d'un mélange binaire de deux silicones polydisperses A et B en fonction de la fraction massique de B [47].**

### 1.2.5.2.2. Architecture du polymère

#### 1.2.5.2.2.1. Les étoiles

L'architecture du polymère a une influence non négligeable sur ses propriétés viscoélastiques. Fetters *et al.* [50] ont comparé le comportement rhéologique d'un polyisoprène linéaire ( $M_W=5.10^5$  g.mol<sup>-1</sup>) et d'une étoile de polyisoprène à 4 branches ( $M_W(\text{branche})=9.4.10^4$  g.mol<sup>-1</sup>) (Figure I-16). Ces deux polymères ont la particularité d'avoir des viscosités limites proches. Nous observons que l'introduction d'un point de ramification modifie de manière significative le comportement rhéologique aux basses fréquences.

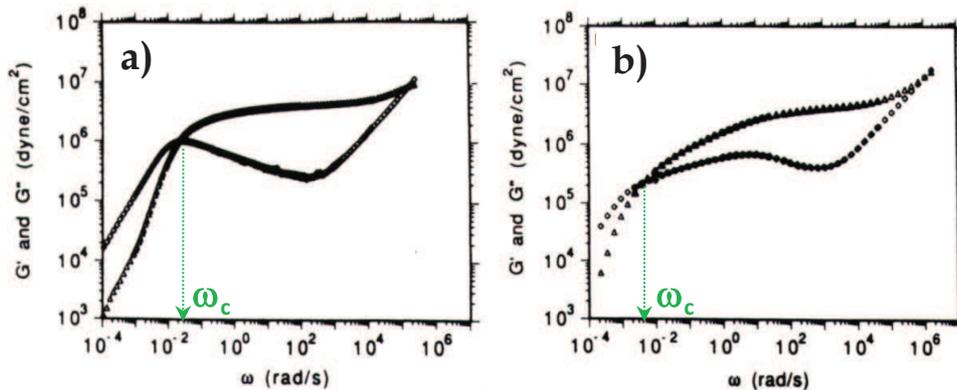


Figure I-16 : Courbes maîtresses d'un polyisoprène linéaire (a) et en étoile à 4 branches (b) [50].

En effet, contrairement au polyisoprène linéaire, le module élastique de l'étoile ne présente pas un niveau constant dans la zone de plateau caoutchoutique et la zone de relaxation terminale de l'étoile est plus étendue. Dans cette zone, l'ensemble de la chaîne du polyisoprène linéaire peut diffuser, tandis que pour l'étoile, une seule des extrémités de ses branches est libre, le processus de relaxation est donc ralenti. Pour un polymère en étoile, la branche ne peut diffuser que par un processus de dilution dynamique [51] caractérisé par une large gamme de temps de relaxation, même pour une étoile monomoléculaire.

A la fin de la zone terminale, à l'intersection des deux modules, que nous repérons par une fréquence précise  $\omega_c$ , nous observons que le module de perte  $G''$  pour le polyisoprène étoilé continue d'augmenter bien au-delà de ce croisement, contrairement au module de perte du linéaire qui présente un maximum bien marqué pour  $\omega_c$ . Le module de perte de l'homopolymère étoilé montre un maximum beaucoup plus large et moins saillant qui est situé vers les plus hautes fréquences, et qui peut être associé à une fréquence  $\omega_{max}$ .

Le processus le plus lent dans la relaxation de l'étoile est la réorientation par fluctuation de la distance entre le point de branchement et l'extrémité de chaque branche. Cette relaxation finale du polymère tout entier est réalisée par un mécanisme lent de rétraction des branches. Le temps associé à ce processus est désigné par [52] :

$$T_{max} = \frac{4}{\omega_{G'=G''}} \quad \text{Équation I-51}$$

Néanmoins il est important de préciser que pour une étoile, seule la masse molaire de la branche ( $M_a$ ) a de l'importance et non le nombre de branches.

Plusieurs auteurs proposent des lois de variation de la viscosité limite en fonction de la masse molaire. Par exemple, Pearson et Helfand donnent l'équation suivante [53] :

$$\eta_0 \propto \left(\frac{M_a}{M_e}\right)^{1/2} \exp\left(\gamma' \frac{M_a}{M_e}\right) \quad \frac{M_a}{M_e} \gg 1 \quad \text{Équation I-52}$$

avec  $M_a$  la masse molaire d'une branche,  $M_e$  la masse molaire entre deux enchevêtrements, et  $\gamma'$  est une constante égale à 0,6.

L'ensemble des lois de variation de la viscosité limite en fonction de la masse molaire permet d'établir que celle-ci croît exponentiellement avec la masse molaire des branches de l'étoile.

Gell *et al.* [54] ont scrupuleusement étudié la question suivante : quand est-ce qu'une branche est assez longue pour avoir ce comportement ? En utilisant une procédure laborieuse, ils ont préparé des échantillons de poly(éthylène-alt-propylène) par hydrogénation de polyisoprène branché, suivie d'une étape de fractionnement. Les masses molaires des squelettes étaient aux alentours de 90 000 g.mol<sup>-1</sup> ( $M/M_e \approx 40$ ), alors que celles des branches variaient entre 0 et 42 000 g.mol<sup>-1</sup>. Ils ont trouvé que, quand le rapport  $M_a/M_e$  avait une valeur de 0.5, les courbes des modules de conservation et de perte ressemblaient plus à celles d'un polymère linéaire. Mais pour la branche suivante la plus longue ( $M_a/M_e = 2.5$ ) les effets des branches étaient assez évidents. La transition du plateau à la zone terminale est élargie avec deux maxima dans les données du module de perte. Le deuxième maximum plus petit est associé à la relaxation de la branche. A  $M_a/M_e = 7.4$ , il y a un maximum très large pour  $G''$ , et pour  $M_a/M_e = 18$ , il n'y a plus de maximum.

Struglinski *et al.* [33] et Watanabe *et al.* [55] ont étudié des mélanges de polymères linéaires et en étoile et ont proposé des règles de mélange empiriques pour de tels systèmes, et Roovers *et al.* [56, 57] ont étudié la rhéologie d'étoiles ayant un nombre important de branches.

#### 1.2.5.2.2.2. Les peignes

Des polymères en peigne de différents types ont été étudiés : des polymères en H [58], des peignes à branches multiples [59] et des polymères "pom-pom" [60] dans lesquels il y a deux points de branchement connectés par un squelette, chacun ayant plusieurs bras. La caractéristique importante de ces polymères, qui justifie le ralentissement de la relaxation terminale, est la présence d'au moins un segment de squelette emprisonné entre deux points de branchement. Une relaxation importante de ce segment après une déformation ne peut avoir lieu avant qu'un temps suffisant ne se soit écoulé pour que les branches libres atteignent une liberté de mouvement, et nous avons vu que ce temps augmentait exponentiellement avec la longueur de branche. Deux points d'inflexion dans la zone plateau-terminale impliquent qu'il existe deux mécanismes de relaxation distincts.

En greffant des macromonomères sur un squelette polymère, une grande variété de structures en peignes a été préparée et étudiée en rhéologie. Bailly *et al.* [61] ont synthétisé des peignes (*bottle brushes*) ayant une densité de greffage de 98%. Ils ont trouvé que leurs tracés des modules de

conservation et de perte en fonction de la fréquence suivaient une dépendance de loi en puissance sur cinq décades de fréquences, et la puissance de la fréquence était de 0.6.

$$G' \propto G'' \propto \omega^{0.6} \quad \text{Équation I-53}$$

Le rapport des deux modules, est dans ce cas constant et égal à 1.43. Ils ont proposé deux modèles possibles pour expliquer leur observation. Le premier considère que ce comportement est similaire à ce qui est prédit par la théorie de Rouse pour les polymères non enchevêtrés, sauf que la puissance de la fréquence dans cette théorie est de 0.5. Le second modèle s'inspire du fait que l'Équation I-53 est similaire au critère proposé par Winter et Chambon [62] pour décrire un système réticulé à son point de gel. García-Franco *et al.* [63] ont reporté ce comportement de gel pour un polyéthylène contenant de faibles taux de branchements longs, mais sur une gamme plus réduite de fréquences.

Namba *et al.* [64] ont trouvé que dans les *bottle brushes* ayant d'importants taux de branchement, l'enchevêtrement intermoléculaire était supprimé, donc qu'il n'y avait plus de plateau. En revanche, Tsukahara *et al.* [65] ont reporté que si le squelette est assez long, un faible plateau réapparaît.

Houli *et al.* [66] ont synthétisé des polymères "haltères" modèles en attachant des étoiles de polybutadiène multi branchées à l'extrémité d'un connecteur de polystyrène. Si le connecteur représente moins de 10% de la molécule, le comportement est similaire à celui d'une étoile.

#### 1.2.5.2.2.3. Polymères modèles ramifiés enchevêtrés

Les polymères ramifiés peuvent être classés en deux catégories du point de vue de la rhéologie :

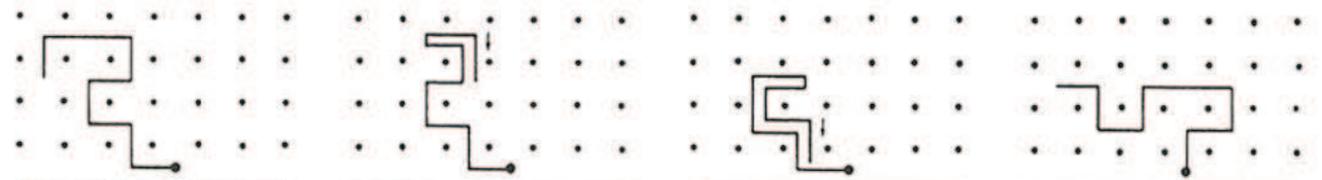
- les polymères à branches courtes ( $M_a \ll M_e$ ,  $M_a$  étant la masse molaire de la branche). Ces polymères peuvent aussi être considérés comme des espèces reptantes avec un plus grand coefficient de friction  $\zeta_0$ , et un module de plateau plus faible, donc le formalisme utilisé pour les polymères flexibles linéaires peut encore être utilisé avec une bonne approximation,
- les polymères à branches longues enchevêtrées. En dépit du fait que le nombre de branches par molécule est généralement faible, les données expérimentales montrent une augmentation très importante de la viscosité avec la longueur de branche et une plus large distribution des temps de relaxation comparée aux polymères linéaires. D'un autre côté, les valeurs du module de plateau ainsi que la dépendance en température de la viscosité et des temps de relaxation sont proches de ce qui est obtenu pour les chaînes linéaires de la même espèce. Une autre différence avec les chaînes linéaires est l'augmentation régulière de la complaisance limite avec la masse molaire.

Des polymères ramifiés modèles, monodisperses, ont été étudiés dans le but de décrire les modes de relaxation basiques des polymères ramifiés. Si on considère que le processus de reptation est dominant pour les chaînes linéaires, on doit imaginer des procédés additionnels de diffusion pour les polymères à branches longues. Les données expérimentales suggèrent fortement, cependant, que l'unité cinétique basique de la chaîne est la même que pour les chaînes linéaires : les processus Rouse A et B sont toujours présents.

Les modèles basiques considèrent des polymères branchés en étoile bien définis. De Gennes [67] imagina en 1975 un mécanisme de relaxation simple d'une branche basé sur le mouvement brownien d'une branche d'une molécule branchée en étoile dans un réseau d'obstacles fixes (Figure I-17). A partir de considérations statistiques, le temps nécessaire à une branche pour renouveler sa configuration est :

$$\tau_m = f(N_a) \exp(kN_a) \quad \text{Équation I-54}$$

où  $N_a$  est le nombre de segments de chaînes par branche.



**Figure I-17 : L'image de de Gennes de la "reptation" des étoiles, la branche doit retourner à son point d'attache pour renouveler sa configuration.**

La dépendance exponentielle du temps de relaxation avec la longueur de branche est une caractéristique constante pour tous les modèles décrivant le renouvellement de la configuration des branches longues, et le débat se concentre sur le terme non exponentiel  $f(N_a)$ .

Doi et Edwards [68] ont proposé une approche quelque peu différente basée sur le concept du tube, avec trois hypothèses :

- les segments de la branche sont confinés dans un tube,
- le tube se déforme de façon affine avec la déformation macroscopique,
- le centre de l'étoile est supposé fixe pendant la relaxation de la branche.

La relaxation de la branche se produit par un processus de rétractation à l'intérieur du tube et l'extrémité de la branche est supposée être une barrière de potentiel. Le temps de relaxation maximal d'une branche est analogue au résultat de De Gennes (Équation I-54) avec une valeur prédite de  $\nu = 8/15$ . Doi et Kuzuu [69] ont par la suite tiré le module de relaxation d'un polymère branché en étoile comme étant :

$$G(t) = G_N^0 \int_0^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_\xi}\right) d\xi \quad \text{Équation I-55}$$

avec 
$$\tau_\xi = \tau_m \xi^2 \exp(\alpha(\xi^2 - 1)) \quad \text{Équation I-56}$$

où 
$$\alpha = \frac{8 N_a}{15 N_e} \quad \text{Équation I-57}$$

Pearson et Helfand [53] ont utilisé une approche quelque peu similaire pour déterminer le temps de relaxation caractéristique pour qu'une branche se désenchevêtre ; leurs calculs conduisent à une forme similaire, avec un exposant différent sur le pré facteur :

$$\tau_m \propto \left(\frac{N_a}{N_e}\right)^{3/2} \exp\left(\nu \frac{N_a}{N_e}\right) \quad \text{Équation I-58}$$

Ball et Mac Leish [51] ont utilisé le même concept d'extrémité libre d'une branche dans un puits de potentiel, créant un processus de "dilution dynamique" (Figure I-18) qui résulte en une variation de la masse molaire entre enchevêtrements durant le processus de désenchevêtrement d'une branche. Le temps de relaxation maximal d'une branche est le même que celui donné dans l'Équation I-58, mais le module de relaxation qui prend en compte le désenchevêtrement graduel de la branche est donné par :

$$G(t) = \frac{2G_N^0}{M_a} \int_0^{M_a} \left(1 - \frac{s}{M_a}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau(s)}\right) ds \quad \text{Équation I-59}$$



Figure I-18 : Processus de relaxation de la branche par fluctuation de ses extrémités selon Mac Leish.

Quelques remarques importantes peuvent être formulées au regard des paramètres viscoélastiques caractéristiques de ces polymères à branchement long :

- le temps de relaxation maximal ne dépend pas de la masse molaire totale, mais dépend essentiellement de la masse molaire de la branche, et plus précisément de la densité d'enchevêtrement de la branche  $N_a/N_e$ ,
- tous les modèles prédisent une dépendance exponentielle de la viscosité limite et du temps de relaxation maximal en fonction de la densité d'enchevêtrement sur la branche. Ceci est confirmé par les données expérimentales obtenues sur des échantillons monomoléculaires ramifiés modèles. Le facteur  $\nu$  qui apparaît dans le terme exponentiel est pratiquement le même pour tous les modèles, variant de 0.5 à 0.625 ; ce paramètre est aussi relié à la polydispersité des temps de relaxation  $J_e^0 G_N^0$  par :

$$J_e^0 G_N^0 = \frac{5}{4} \nu \frac{N_a}{N_e} \quad (\text{Doi et Kuzuu}) \quad \text{Équation I-60}$$

$$J_e^0 G_N^0 = \nu \frac{N_a}{N_e} \quad (\text{Pearson et Helfand}) \quad \text{Équation I-61}$$

$$J_e^0 G_N^0 = \frac{1}{2} \nu \frac{N_a}{N_e} \quad (\text{Ball et Mac Leish}) \quad \text{Équation I-62}$$

Ceci explique l'élargissement de la distribution des temps de relaxation aussi bien que la dépendance linéaire de la complaisance limite avec la masse molaire (contrairement aux linéaires qui, à partir de la masse molaire critique  $M_c'$  voient leur complaisance devenir indépendante de la masse molaire (voir paragraphe I.2.5.2.1.2).

### I.2.5.3. Effet de la ramification longue sur le comportement viscoélastique linéaire

Le branchement long (*Long Chain Branching* = LCB) complique grandement la caractérisation et la description de la structure moléculaire [1].

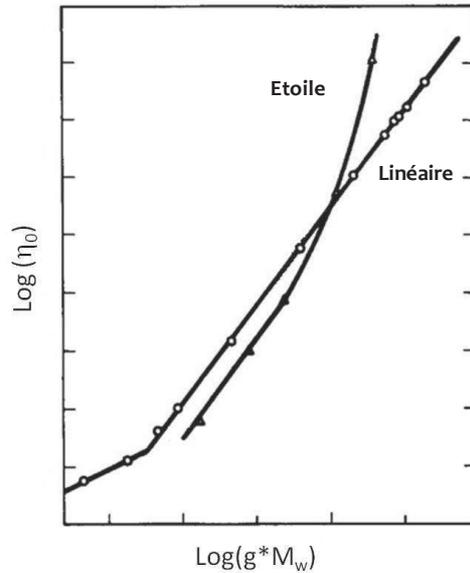
Les molécules régulières à branchement long les plus simples sont les étoiles et les peignes.

Un polymère hyperbranché est branché aléatoirement et a une structure complexe dans laquelle il y a des branches sur les branches. En général, un tel système a de larges distributions de masses molaires et de structure branchée.

Vega *et al.* [70] ont passé en revue ce qui est connu sur l'effet du LCB sur le comportement viscoélastique linéaire. En résumé, ils notent qu'en général, les effets du LCB sont similaires à ceux de la polymolécularité. Leur conclusion générale est que le nombre de points de branchement n'est pas aussi important que la topologie de la molécule, c'est-à-dire que c'est la distribution et l'architecture de la branche parmi les chaînes qui gouvernent le comportement rhéologique.

#### I.2.5.3.1. Viscosité limite des étoiles

Pour un polymère en étoile ayant des branches trop courtes pour être enchevêtrées, la viscosité est inférieure à celle d'un polymère linéaire de même masse molaire. Cela est dû à la taille (volume hydrodynamique) de la molécule qui diminue lorsque la longueur de branche augmente à  $M$  constant. Quand les branches deviennent assez longues pour être enchevêtrées, on commence à voir une exaltation de la viscosité. Quand la masse molaire de la branche  $M_a$ , atteint trois ou quatre fois la masse molaire entre enchevêtrements  $M_e$ , la viscosité augmente approximativement exponentiellement avec la masse molaire (Figure I-19).



**Figure I-19 : Evolution de la viscosité limite en fonction de la masse molaire réduite, en double échelle logarithmique, pour un linéaire et une étoile.**

Notons que  $M/f$  est la masse molaire d'une branche d'un polymère en étoile, et ceci implique que la viscosité d'une étoile symétrique à branches enchevêtrées dépend uniquement de la longueur de la branche et non du nombre de branches. Il a été démontré que ceci est valable pour des fonctionnalités allant au moins jusqu'à 33 [71]. La dépendance de  $\eta_0$  en  $M_a$  est approximativement exponentielle, et des arguments théoriques [51, 53] suggèrent une relation ayant la forme suivante :

$$\eta_0 \propto \left(\frac{M_a}{M_e}\right)^\alpha \exp\left(\nu' \frac{M_a}{M_e}\right) \quad \text{Équation I-63}$$

Fetters *et al.* [50] ont trouvé que leurs données pour des étoiles de polyisoprène suivaient cette relation avec  $\alpha = 3/2$  et  $\nu' = 0.47$ . Ngai et Roland [72] ont trouvé que cette forme correspondait également avec leurs données pour des étoiles de polyisoprène mais que quand  $M_a/M_e$  atteignait 44, la viscosité se situait bien en-dessous de l'Équation I-63.

L'augmentation exponentielle de la viscosité avec la masse molaire est cohérente avec l'image selon laquelle la relaxation se produit premièrement par fluctuations de la chaîne primitive (également appelée rétractation de la chaîne). L'augmentation exponentielle résulte du fait que le point de branchement empêche la reptation, donc le mécanisme de relaxation principal est la fluctuation de la chaîne primitive, qui devient exponentiellement plus lente avec l'augmentation de la longueur de branche.

#### 1.2.5.3.2. Complaisance d'équilibre des étoiles

Pour des étoiles multi-branchées, où  $M_a$  est inférieure à  $M_e$ , le modèle de Ham pour des polymères fondus non enchevêtrés [73] indique que le rapport des valeurs de  $J_e^0$  pour des étoiles à  $f$  branches et des molécules linéaires ayant la même masse molaire est donné par :

$$\frac{(J_e^0)_B}{(J_e^0)_L} = g_2 = \frac{15f - 14}{(3f - 2)^2} \quad (\text{m\^eme } M) \quad \text{\'Equation I-64}$$

En combinant ceci avec la pr\'ediction de la th\'eorie de Rouse-Bueche pour des polym\eres fondus lin\'eaires non enchev\^etr\'es, on obtient :

$$(J_e^0)_B = \frac{0.4 g_2 M}{\rho RT} \quad \text{\'Equation I-65}$$

Quand la longueur de branche devient sup\'erieure \(\mathcal{M}'\_c\), on s'attend \(\mathcal{a}\) ce que le d\'ebut de l'enchev\^etrement cause des d\'eviations marqu\'ees vis-\(\mathcal{a}\)-vis des r\'esultats donn\'es par cette relation. En revanche, pour des polym\eres en \(\mathcal{e}\)toile il est observ\'e que \(J\_e^0\) continue d'augmenter lin\'eairement avec \(M\), en accord avec le mod\ele de Rouse-Bueche pour des polym\eres lin\'eaires non enchev\^etr\'es. Ceci est en contraste avec le comportement de polym\eres fondus monomol\'eculaires lin\'eaires enchev\^etr\'es, pour lesquels \(J\_e^0\) est ind\'ependant de \(M\) aux hautes \(M\) comme montr\'e par l'\'Equation I-48.

Pearson et Helfand [53] ont propos\'e la relation suivante pour des \(\mathcal{e}\)toiles dont les branches ne sont pas enchev\^etr\'es :

$$J_e^0 = \nu' \frac{M_a}{M_e} \frac{1}{G_N^0} \quad \text{\'Equation I-66}$$

o\(\mathcal{u}\) le facteur constant \(\nu'\) est le m\^eme qu'\(\mathcal{a}\) l'\'Equation I-63.

Une mesure de l'effet du branchement sur la taille d'une mol\'ecule est le facteur de branchement \(g\), qui refl\ete l'effet du branchement sur le rayon de giration au carr\'e moyen pour une masse molaire donn\'ee :

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_B}{\langle R_g^2 \rangle_L} \quad \text{\'Equation I-67}$$

Les rayons de giration de cette \(\mathcal{e}\)quation se r\'ef\ere\(\mathcal{n}\)t \(\mathcal{a}\) une mol\'ecule en solution dans son \(\mathcal{e}\)tat non perturb\'e, et s'appliquent \(\mathcal{e}\)galement aux mol\'ecules dans le fondu.

Pour relier \(g\) aux param\etres d\'ecrivant le niveau de branchement, une information \(\mathcal{a}\) propos du type de branchement pr\'esent est requise. Une telle information peut \(\mathcal{e}\)tre d\'evelopp\'ee \(\mathcal{a}\) partir de la connaissance du proc\'ed\'e de polym\'erisation. Small [74] a list\'e les ressources de formules donnant \(g\) pour un certain nombre de structures branch\'ees bien d\'efinies, dont voici quelques exemples.

Pour les mol\'ecules en \(\mathcal{e}\)toile avec \(f\) branches, Zimm et Stockmayer [75] ont montr\'e que \(g\) est donn\'e par :

$$g = \frac{3f - 2}{f^2} \quad \text{\'Equation I-68}$$

Pour des molécules branchées de façon aléatoire de masse molaire uniforme, chacune avec  $n$  point de branchements ayant une fonctionnalité  $f$ , Zimm et Stockmayer [75] ont fait de nombreuses hypothèses simplificatrices pour arriver aux expressions de  $g_f(n)$  ci-dessous représentées Équation I-69, Équation I-70 et Équation I-71 pour respectivement un, deux, et trois points de branchements par molécule ( $n$ ).

$$g_f(1) = \frac{6f}{(f+1)(f+2)} \quad \text{Équation I-69}$$

$$g_f(2) = \frac{3(5f^2 - 6f + 2)}{f(4f^2 - 1)} \quad \text{Équation I-70}$$

$$g_f(3) = \frac{3(13f^2 - 20f + 8)}{f(9f^2 - 9f + 2)} \quad \text{Équation I-71}$$

#### I.2.5.4. Les copolymères et leur organisation

La structure des copolymères à blocs tels que les diblocs et les triblocs (polystyrène-polyisoprène-polystyrène (SIS) par exemple), leur offre la capacité de s'organiser. Une nanoséparation de phase, composée de deux phases constituées, respectivement, de segments rigides et souples, peut être observée. C'est essentiellement de cette structuration que proviennent leurs propriétés. Les paramètres qui gouvernent l'organisation des copolymères à blocs dans leur masse vont être présentés.

##### I.2.5.4.1. Organisation des copolymères à blocs amorphes

Les copolymères à blocs linéaires sont des polymères formés à partir de monomères de structures chimiques différentes (A et B) mais où des monomères identiques sont répétés de manière successive pour former un bloc (polyA et polyB). Si les blocs sont totalement ou partiellement compatibles, le copolymère résultant possède une seule transition vitreuse dont la valeur est comprise entre celles des homopolymères, polyA et polyB. Le matériau obtenu a des propriétés qui ne sont, en général, pas celles des homopolymères mais qui sont plutôt "intermédiaires" à celles correspondant à chacun d'eux. Au contraire, dans le cas du mélange de deux polymères polyA et polyB totalement incompatibles, il apparaît une macroséparation de phase par minimisation de leur surface en contact. Dans le cas de copolymères à blocs, les deux blocs sont liés par une liaison chimique de nature covalente et ne peuvent se séparer au niveau macroscopique. Afin de minimiser l'énergie du système, les blocs s'organisent en domaines de petites tailles, riches en l'un des constituants. On parle alors d'une microséparation de phase. Du fait des interactions répulsives, de nature enthalpique, entre les blocs, ces derniers cherchent à réduire leur surface de contact. Pour cela, les chaînes s'étirent et tendent à former des domaines les plus grands possibles. Elles perdent ainsi des degrés de liberté, synonyme de perte d'entropie. La structure occupée par le système est alors un compromis entre ces phénomènes enthalpiques et entropiques de nature opposée.

### I.2.5.4.2. Les principaux paramètres qui gouvernent la microséparation de phase

#### I.2.5.4.2.1. La température de transition ordre-désordre ( $T_{ODT}$ )

Comme pour tous les polymères à l'état massique et fondu, les copolymères à blocs sont mélangés de manière homogène à haute température. Lorsque la température diminue, la tendance des blocs à se ségréger est intensifiée. La transition ordre-désordre correspond à une température ( $T_{ODT}$ ) caractérisant le passage d'un état fondu homogène à un état fondu hétérogène, où il existe des domaines microphasiques ordonnés. Cette transition est observable par des analyses rhéologiques, où une diminution significative du module de conservation, lorsque l'échantillon subit une augmentation de température, permet d'effectuer sa mesure. En particulier, les travaux menés par Han *et al* [76-78] ont permis de mieux définir la manière d'analyser les propriétés rhéologiques pour accéder aux températures caractéristiques liés à ce type de transition.

Par ailleurs d'autres auteurs ont mis en évidence que l'étude de l'évolution des propriétés viscoélastiques lors d'une rampe en température suffisamment lente permet d'identifier des changements de morphologies [79-83]. Ces études ont en particulier montré que le contact existant entre les propriétés viscoélastiques des différentes phases était suffisant pour distinguer le passage d'une morphologie à une autre. Il est cependant important de rappeler que l'attribution des structures ne peut être réalisée entièrement sans l'appui de techniques complémentaires de microscopie et/ou de diffusion.

#### I.2.5.4.2.2. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Ce paramètre dépend de la structure chimique des monomères A et B. Il rend compte des interactions entre chaque segment et traduit le fait que les contacts entre les monomères identiques (A-A et B-B) sont plus favorables énergétiquement que les contacts entre monomères différents (A-B). Le paramètre d'interaction monomère-monomère de Flory-Huggins est inversement proportionnel à la température et peut s'écrire sous la forme :

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad \text{Équation I-72}$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  des constantes du copolymère étudié.

On définit par  $\chi N$  le pouvoir de ségrégation. N est le degré de polymérisation total du copolymère ( $N=N_A+N_B$ ) pour lequel, le produit  $\chi N$  exprime l'équilibre enthalpique-entropique du système et ainsi, caractérise le pouvoir de ségrégation de phase du copolymère.

Pour les valeurs élevées de  $\chi N$  ( $\chi N \gg 10$ ), c'est-à-dire pour les fortes ségrégations de phases, une microséparation de phase est énergétiquement favorable et le matériau développe une structure organisée. A proximité de la transition, lorsque  $\chi N \approx 10$ , les interactions de type A-B sont encore suffisamment faibles pour que les chaînes copolymères ne soient pas perturbées mais des microdomaines apparaissent [84]. Pour les faibles valeurs de  $\chi N$  ( $\chi N \ll 1$ ), un état de polymère totalement homogène et désordonné est observé. La transition entre ces deux régimes est la

transition ordre-désordre décrite précédemment. On note  $(\chi N)_{\text{TOB}}$ , la valeur de  $\chi N$  à cette transition. Elle dépend de la fraction volumique de chacun des composants du copolymère. Pour une fraction volumique donnée, le pouvoir de ségrégation peut être modulé en faisant varier la température et/ou le degré de polymérisation.

Une augmentation de température ou une diminution de  $N$  favorise la transition ordre-désordre.

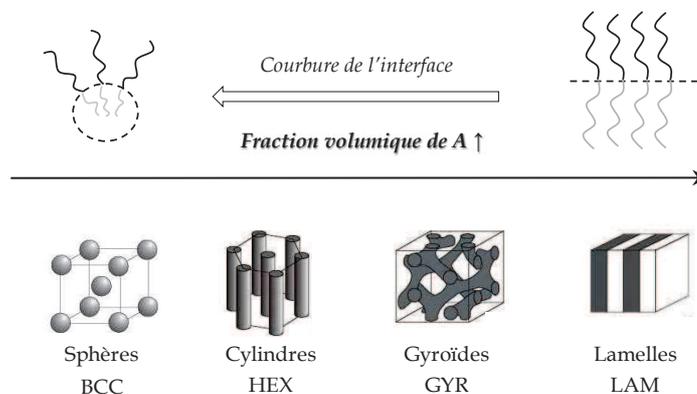
#### 1.2.5.4.2.3. La fraction volumique $f_A$

La fraction volumique est reliée à la composition du copolymère. Elle joue sur la courbure spontanée de l'interface entre les blocs et gouverne ainsi la forme des domaines.  $f_A$  définit ainsi la proportion en volume du bloc A dans le système :

$$f_A = \frac{V_{PA}}{V_{PA} + V_{PB}} \quad \text{Équation I-73}$$

avec  $V_{PA}$  et  $V_{PB}$  les volumes respectifs de polyA et de polyB dans le copolymère.

Dans le cas d'un copolymère symétrique ( $f_A=0,5$ ), une structure lamellaire est communément observée. Cette structure permet de minimiser l'énergie du système avec des interfaces planes entre les blocs polyA et polyB. Pour les copolymères asymétriques, soit lorsque  $|f-0,5|$  augmente, l'étirement des chaînes du bloc minoritaire pour former des interfaces planes est de plus en plus contraignant du point de vue entropique. Un compromis enthalpique-entropique aboutit à l'apparition d'interfaces courbées et de domaines cylindriques ou sphériques.

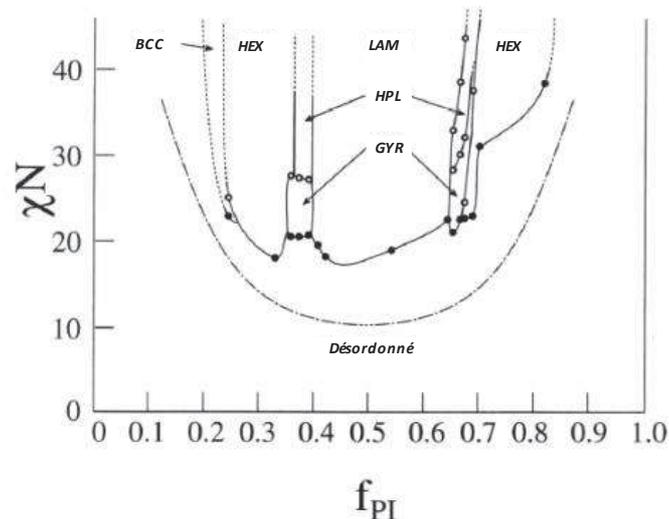


**Figure I-20 : Evolution du rayon de courbure et de la nature des morphologies adoptées par un copolymère dibloc en fonction de la fraction volumique du bloc A.**

#### 1.2.5.4.3. Le diagramme de phases

L'ensemble d'un diagramme de phases d'un copolymère à blocs à l'état fondu peut être décrit par deux paramètres : le produit  $\chi N$  et la fraction volumique  $f_A$  du matériau. Ils permettent de mettre en évidence l'existence et les domaines d'existence des différentes structures du système [85, 86]. La construction du diagramme de phases montre l'évolution de  $\chi N$  en fonction de  $f_A$ .

Lorsque les conditions de  $(\chi N)$  sont remplies pour que le copolymère s'organise, selon la valeur de la composition, les phases observées sont lamellaires, cylindriques ou bien sphériques. Dans le cas de structures cylindriques et sphériques, le bloc minoritaire est présent sous forme de cylindres ou de sphères dispersés dans une matrice constituée du bloc majoritaire. Ces microstructures peuvent être mises en évidence par des analyses de diffraction des rayons X, de diffusion des neutrons aux petits angles, par microscopie à balayage électronique ou par microscopie à force atomique. Elles peuvent également présenter un ordre à longue portée résultant de l'organisation des objets sur un réseau de type cristallin. Dans le cas des sphères, des structures cubiques (cubique centrée (noté BCC), cubique face centrée (noté FCC),...) peuvent être rencontrées. Des phases hexagonales (noté HEX) sont observées dans le cas des cylindres, et des phases lamellaires (LAM), dans le cas de bicouches ou de lamelles. Avec le développement des nouvelles techniques d'analyse, de nouvelles structures dites "complexes" ont été mises en évidence expérimentalement. Une phase cubique bicontinue, appelée phase gyroïde (G) a été identifiée. D'autres structures de types phases lamellaires modulées (MPL) et phases perforées hexagonales (HPL) ont pu être observées lors de la transition d'un système LAM à un système HEX mais il semble que ces phases ne soient pas à l'équilibre [85]. Khandpur *et al.* ont pu tracer le diagramme de phases (Figure I-21) d'un copolymère dibloc polystyrène-polyisoprène (PS-PI) sur la base d'analyse de copolymères de structure contrôlée et préparée par polymérisation anionique [79]. Pour les fortes ségrégations  $\chi N > (\chi N)_{\text{TOD}}$ , le système s'organise en différentes structures décrites précédemment.



**Figure I-21 : Diagramme de phase d'un dibloc polystyrène-polyisoprène (PS-PI). La ligne pointillée décrit la transition ordre-désordre [79].**

L'organisation des copolymères gouverne les propriétés macroscopiques telles que les valeurs de module ou de la température de transition vitreuse. On peut imaginer que les copolymères à base de PS et de PI se comportent totalement différemment selon que le matériau est constitué d'une phase continue de segments PS contenant des sphères PI ( $f_{\text{PI}}$  faible) ou l'inverse ( $f_{\text{PI}}$  élevée). Ces copolymères constituent donc une classe de matériaux dont les propriétés sont modulables, selon la composition et l'organisation, et ont des potentiels d'application dans les nanosciences et les nanotechnologies. Tirrel, Poivet et Cazenave [87-89], chacun sur des systèmes et dans des conditions différentes, ont notamment montré le lien entre la nanoorganisation et les propriétés

macroscopiques (incidence sur les propriétés d'adhésion ou de comportement aux faibles fréquences de déformation).

La liaison covalente a alors pour conséquence d'empêcher la macroséparation de phase et donne naissance, pour certaines conditions, à une hétérogénéité de composition ordonnée au niveau local, c'est-à-dire à des échelles comparables aux dimensions moléculaires (entre 50 et 1 000 Å). Une telle ségrégation est nommée microséparation de phases. A l'équilibre, ces différentes phases s'organisent les unes par rapport aux autres et mènent à une large variété de microstructures (ou morphologies). Les copolymères à blocs peuvent alors être utilisés de différentes manières. Ils peuvent être considérés comme un agent de compatibilité entre deux polymères agissant ainsi comme un surfactant. On peut citer des exemples commerciaux tels que les mélanges d'homopolymères et de copolymères à blocs greffés comme les polystyrènes renforcés ou les résines Acrylonitrile-Butadiène-Styrène [15]. Mais, ils sont surtout utilisés purs afin de se servir de leurs propriétés d'auto-assemblage en masse ou en solution. Un succès commercial fut la création d'élastomères renforcés tels que les élastomères thermoplastiques (ou TPE en anglais) pour lesquels les blocs de la matrice élastomère pontent des domaines vitreux. Ces produits sont largement utilisés dans les formulations adhésives ou les bétons [90]. Le scénario opposé, de domaines minoritaires mous, est aussi envisageable et permet d'améliorer la ductilité ou la résistance aux chocs [16, 91].

#### I.2.5.5. Réponse viscoélastique des copolymères à blocs

##### I.2.5.5.1. Comportement des copolymères à blocs en fondu

De nombreuses études ont été menées afin de mettre en évidence et de comprendre les différents modes de relaxation qui opèrent dans ces matériaux loin de la TODT; et beaucoup ont été consacrées au comportement des copolymères à blocs généralement à base de styrène et d'isoprène et à l'état fondu, c'est-à-dire au-dessus de la température de transition vitreuse des différents blocs et plus ou moins loin de la transition ordre-désordre. En s'appuyant sur des analyses diélectriques [92-94] et des études consacrées à l'alignement macroscopique des phases [95-98], certains auteurs ont pu définir les différents modes de relaxation. La Figure I-22 représente l'évolution du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence angulaire à 160°C d'un copolymère dibloc SI lamellaire ( $M_w$  (SI) = 50 200 g.mol<sup>-1</sup> et  $f_{PS}$  = 0.38) dont les chaînes de PS sont faiblement enchevêtrées obtenue par Zhang *et al.* [99].

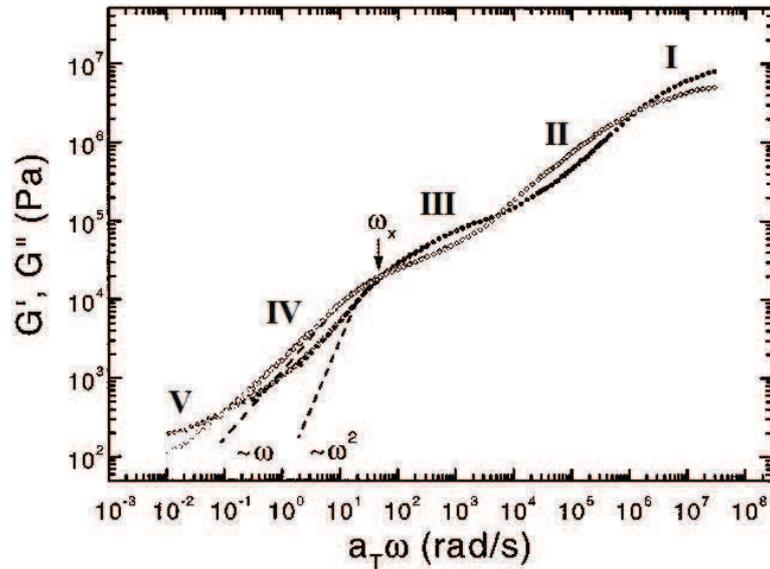


Figure I-22 : Évolution du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence angulaire d'un copolymère dibloc SI ( $M_w(SI)=50\ 200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $f_{PS}=0.38$ ) lamellaire à  $160^\circ\text{C}$  [99].

Ils appellent "régime des hautes fréquences", la partie de la courbe où la fréquence angulaire est supérieure à une valeur caractéristique notée  $\omega_x$  et "régime des basses fréquences" celle des fréquences inférieures à  $\omega_x$ .

#### I.2.5.5.1.1. Domaines des hautes fréquences

Selon les auteurs, seules les relaxations des blocs de polystyrène sont observables à cette température (*i.e.*  $160^\circ\text{C}$ ) et le copolymère dibloc SI présente des relaxations identiques à celle d'un homopolymère :

- une zone de transition vitreuse (Zone I et II),
- un plateau caoutchoutique (Zone III) des blocs de PS enchevêtrés et attachés à l'interface à un bloc de PI.

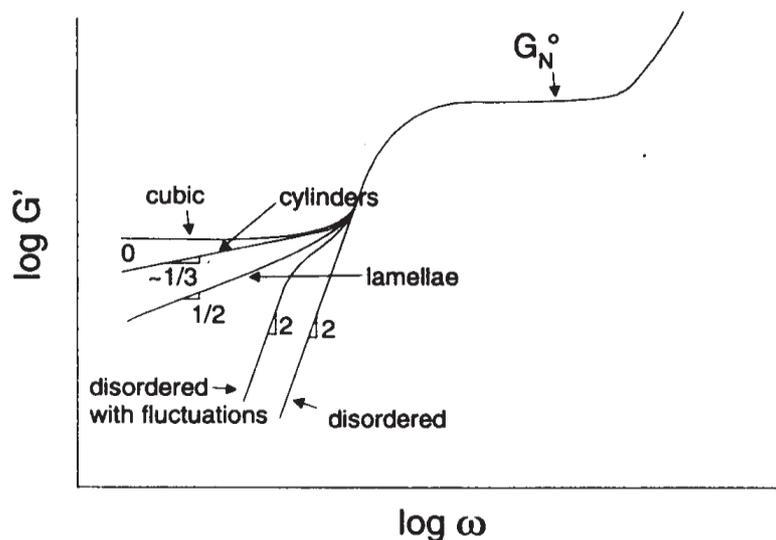
Bien que ces différentes relaxations semblent identiques à celles observées dans le cas des homopolymères, il est à noter que les auteurs s'interrogeaient sur la faible valeur observée pour le module vitreux ( $\sim 10^7\text{ Pa}$ ) sans vraiment pouvoir l'expliquer.

#### I.2.5.5.1.2. Domaines des basses fréquences

La différence la plus importante avec le comportement d'un homopolymère vient essentiellement de son comportement dans le régime des basses fréquences. Dans cette zone, représentée par les courbes en pointillées sur la Figure I-22, le module élastique possède une dépendance en fréquence en  $\omega^2$  et est inférieur au module visqueux qui est proportionnel à  $\omega$ . Cependant, le comportement du copolymère à blocs est tout autre. Il passe par une zone de transition (IV) suivie d'une stabilisation

du module élastique ( $V$ ). Le copolymère se comporte comme un solide viscoélastique. Cette zone est communément appelée le régime de "réponse de la structure". En effet, à cette température, la ségrégation de phase persiste toujours. La chaîne de polystyrène est bloquée à son extrémité par les points de jonction. Elle ne peut pas relaxer totalement et la reptation de la chaîne est alors annihilée. Seuls les points de jonction peuvent bouger parallèlement à l'interface. La zone de transition IV a alors été attribuée à une lente réorientation de l'interface. Dans la zone V, les contributions élastiques deviennent prédominantes et on voit apparaître un plateau secondaire dû aux contraintes de la structure.

Selon Bates *et al.* [100], le module élastique dans cette zone serait relié à la fréquence par une loi en puissance ( $G' \propto \omega^n$ ) qui dépendrait de la morphologie (Figure I-23). L'auteur propose des valeurs de  $n = 0$  pour une phase cubique,  $n = 1/2$  pour une phase lamellaire,  $n = 1/3$  pour une phase cylindrique et  $n = 3$  pour une phase désordonnée.



**Figure I-23 : Schéma représentatif de l'influence de la morphologie sur la pente du plateau secondaire du module élastique  $G'(\omega)$  dans le régime de la réponse de la structure d'un copolymère à blocs fondu [100].**

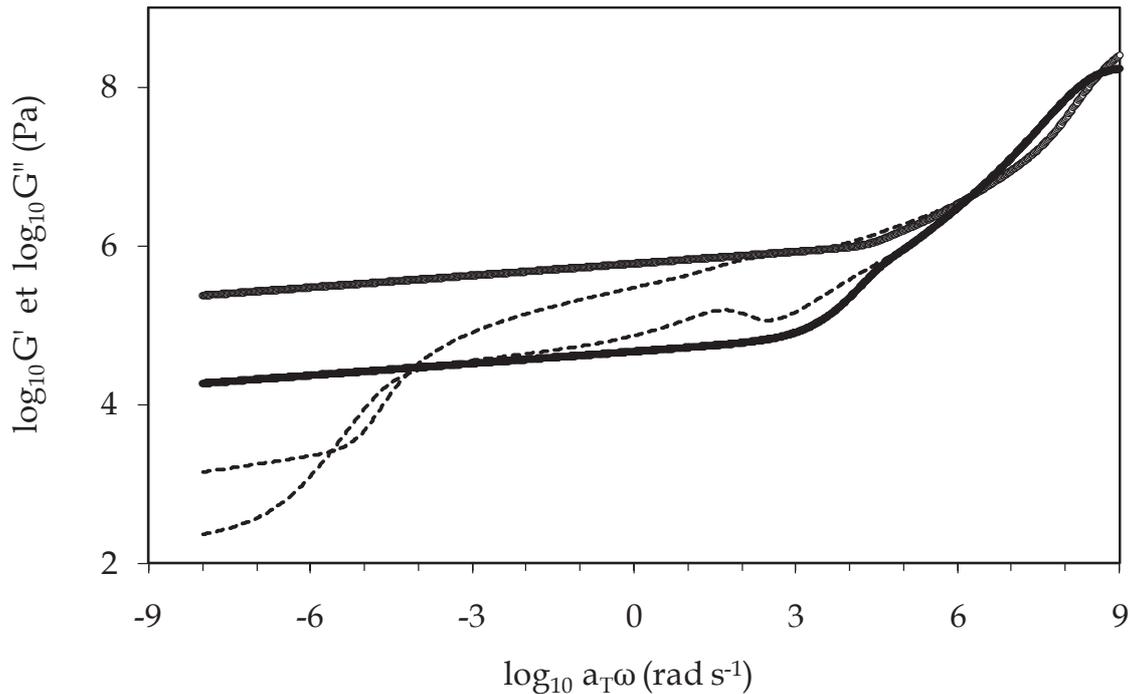
Cependant, il est important de noter que ces résultats sont uniquement applicables aux copolymères fondus et dépendent de plusieurs paramètres comme : (i) la masse molaire des différents blocs et de leur masse molaire entre enchevêtrements, (ii) la température et particulièrement sa distance par rapport à la transition vitreuse la plus élevée et à la transition ordre-désordre et (iii) la force de ségrégation.

#### I.2.5.5.2. Comportement des copolymères à blocs non fondus et influence de l'architecture

Pour des températures comprises entre les transitions vitreuses des deux blocs, les blocs durs sont vitreux et agissent alors comme des points de réticulation physique et comme des charges. Les

chaînes d'élastomère sont bloquées à leurs extrémités limitant ainsi leur capacité à relaxer. Le comportement viscoélastique linéaire des copolymères dépend alors fortement de leur architecture.

Contrairement aux copolymères diblocs où les blocs d'élastomère sont uniquement bloqués à une extrémité, les chaînes d'élastomères dans un copolymère tribloc possèdent leurs deux extrémités bloquées. Cette caractéristique a une influence non négligeable sur le comportement viscoélastique final du matériau. La Figure I-24 représente les courbes maîtresses à  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$  d'un copolymère tribloc PS-PI-PS et d'un copolymère dibloc PS-PI dont les blocs sont tous enchevêtrés [101].



**Figure I-24 :** Représentation de courbes maîtresses modélisées à  $T_{ref}=20^\circ\text{C}$  d'un copolymère tribloc PS-PI-PS (—) et d'un copolymère dibloc PS-PI (- - -) où  $M_w(\text{PI})=96500 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $w_s=17\%$ .

On distingue alors différents domaines de relaxations :

- Dans la partie des hautes fréquences comprises entre  $10^6$  et  $10^9 \text{ rad.s}^{-1}$  : on observe tout d'abord le plateau vitreux et la zone de transition  $\alpha$  du bloc élastomère. On peut noter que cette transition est similaire quelle que soit l'architecture du copolymère et est très proche voire identique à celle de l'homopolymère de polyisoprène.
- Pour des fréquences intermédiaires comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^6 \text{ rad.s}^{-1}$  : le module élastique  $G'$  est supérieur au module visqueux  $G''$ . Le niveau du module élastique tend vers une valeur quasiment constante équivalente au module du plateau caoutchoutique du polyisoprène si on tient compte de l'effet de charge apporté par la présence du polystyrène. Cependant, les chaînes du copolymère tribloc ne pouvant relaxer, le module élastique reste alors constant quelle que soit la fréquence. Quant aux chaînes de polyisoprène du copolymère dibloc, elles peuvent relaxer mais de manière plus lente qu'un homopolymère. En effet, à température

ambiante, la séquence d'élastomère est à l'état fondu mais elle est attachée par l'une de ses extrémités au bloc de polymère vitreux. Ainsi, il a été montré que l'extrémité libre de la séquence d'élastomère explore son environnement de la même manière qu'une branche d'étoile [101]. On observe une légère chute du module élastique et une augmentation de la contribution visqueuse.

- Aux basses fréquences, bien que l'échelle de temps de la mesure soit suffisante pour observer la relaxation complète du bloc de polyisoprène du copolymère dibloc, la ségrégation, toujours existante, empêche la chaîne de rentrer dans sa zone d'écoulement. La contribution élastique reste prépondérante et le module élastique tend vers un plateau secondaire.

Quelle que soit l'architecture, les propriétés viscoélastiques finales des copolymères à blocs dépendent donc des propriétés structurales des blocs comme leur masse molaire, leur masse molaire entre enchevêtrements, leur température de transition vitreuse. Cependant, les propriétés viscoélastiques vont aussi fortement dépendre du régime de ségrégation dans lequel se trouve le copolymère.

### **I.3. Viscoélasticité non linéaire**

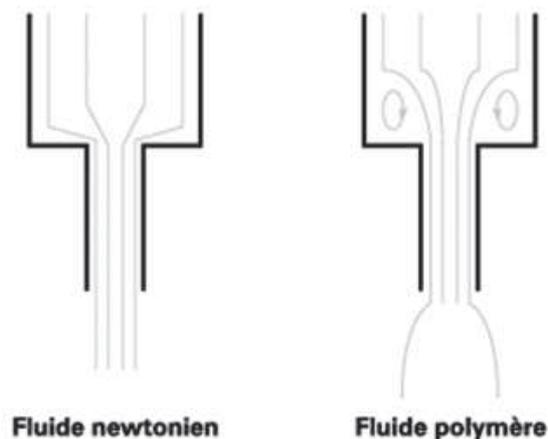
La mise en œuvre des polymères implique des écoulements complexes dans lesquels le matériau est soumis à des déformations en cisaillement et en élongation.

Dans le domaine de la viscoélasticité non linéaire, les déformations et les gradients de déformation sont plus importants, et contrairement au domaine de viscoélasticité linéaire pour lequel les amplitudes des déformations sont faibles, ce domaine concerne les grandes déformations et les forts gradients. Il faut alors distinguer deux cinématiques principales, le cisaillement et l'élongation.

#### **I.3.1. Manifestation de la viscoélasticité non linéaire**

La viscoélasticité non linéaire se manifeste par un ensemble de phénomènes particuliers [102, 103] comme le gonflement en sortie de filière, la présence de recirculations à l'entrée des contractions, l'effet Weissenberg et une viscosité élongationnelle élevée.

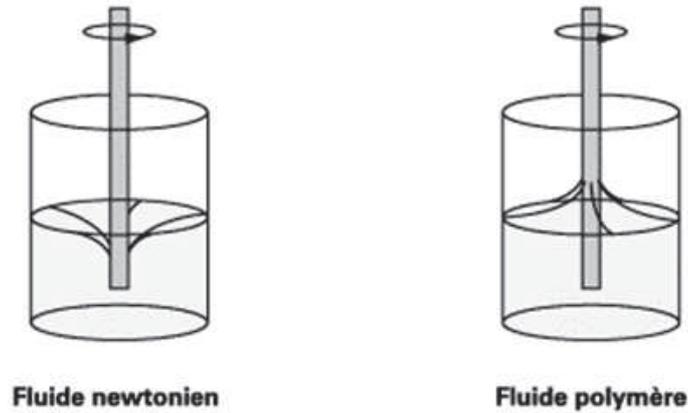
Gonflement en sortie de filière : un polymère fondu extrudé à travers une filière à partir d'un réservoir conserve une mémoire des déformations subies lors du passage dans la contraction. Cette mémoire, liée au comportement viscoélastique du polymère, est d'autant plus marquée que le temps de passage à travers la filière est court (et donc en particulier lors d'un passage à fort débit ou faible longueur) (Figure I-25).



*Figure I-25 : Gonflement en sortie de filière.*

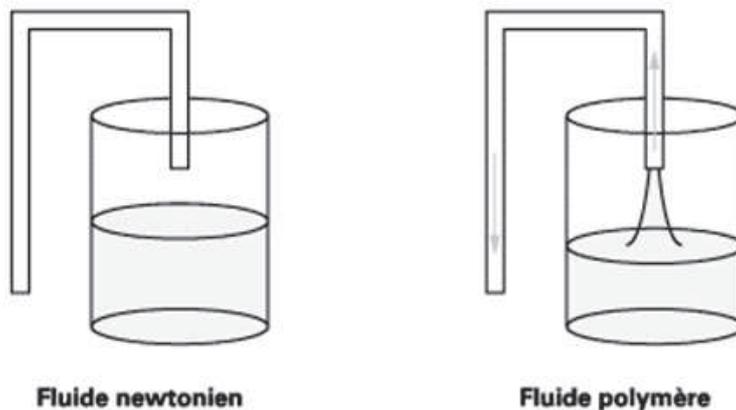
Alors qu'un fluide newtonien ne verra son diamètre que faiblement modifié, un fluide viscoélastique voit son diamètre augmenter fortement à la sortie d'un tube capillaire. Ce gonflement joue un rôle essentiel dans les procédés industriels d'extrusion.

**Effet Weissenberg** : La Figure I-26 montre les effets des contraintes normales ou effet Weissenberg engendrés lors du cisaillement d'un fluide élastique par un rotor. Ces effets tendent à provoquer l'ascension du liquide le long du rotor, alors que, pour un liquide newtonien purement visqueux, on observe la formation d'un vortex.



*Figure I-26 : Manifestation de l'effet Weissenberg.*

**Siphon sans tube** : La Figure I-27 montre un effet de siphon sans tube: le siphon amorcé dans le liquide viscoélastique continue la vidange du récipient après suppression du contact avec la surface du liquide. Cet effet est lié à l'existence d'une viscosité en élongation importante pour ces fluides : la contrainte élongationnelle surpasse dans ce cas la contrainte due aux forces de gravité.



*Figure I-27 : Effet de siphon sans tube.*

### I.3.2. Rappels de mécanique : tenseur des contraintes, contraintes tangentielles et normales

Etant donnée la nature tridimensionnelle des phénomènes observés, le premier problème consiste dans le choix d'un outil mathématique général approprié pour décrire l'effet des forces exercées, ou résultantes d'une sollicitation, au sein du matériau : les contraintes.

En traction ou en compression, une force  $F$  appliquée sur un cylindre de section  $S$  induit une contrainte  $\sigma$  définie comme :  $\sigma = F/S$ .

En cisaillement, une force  $F$  appliquée tangentiellement à une surface  $S$  induit (Figure I-28) une contrainte de cisaillement (ou cission) :  $\tau = F/S$

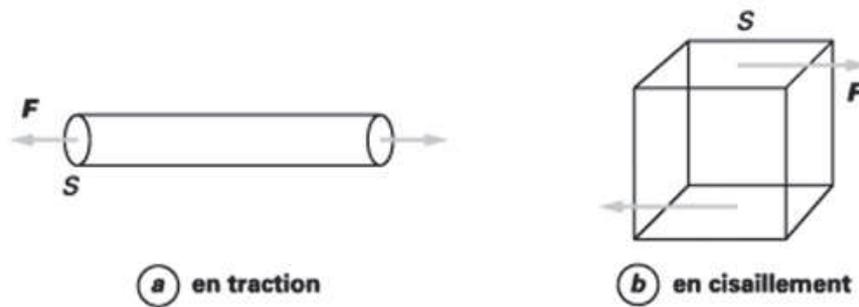


Figure I-28 : Contrainte en traction (a) ou en cisaillement (b).

Ces quantités ont la dimension d'une pression.

De façon plus générale, la définition complète de l'état des contraintes en un point O de l'espace nécessite la donnée des vecteurs contraintes sur trois facettes indépendantes contenant le point O, par exemple des faces orthonormées. La description de la contrainte dans un matériau est donc réalisée par neuf composantes dans le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$ . Ce tenseur symétrique représente l'état tridimensionnel des contraintes en un point. La forme générale du tenseur des contraintes est celle du tableau à neuf composantes suivant :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{Équation I-74}$$

Le terme  $\sigma_{ij}$  représente la projection sur l'axe  $\vec{e}_j$  du vecteur contrainte s'exerçant sur une facette normale à  $\vec{e}_i$  (Figure I-29). Les termes  $\sigma_{ii}$  sont les contraintes de traction (ou compression) ou contraintes normales et les termes  $\sigma_{ij}(i \neq j)$  sont les contraintes de cisaillement.

Le tenseur des contraintes peut aussi être décomposé sous la forme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\tau}} \quad \text{Équation I-75}$$

avec  $\underline{\underline{\tau}}$  tenseur des extra-contraintes, partie du tenseur des contraintes qui peut être calculée par l'équation constitutive du matériau lorsque le mouvement est connu,

$-p\underline{\delta}$  terme isotrope arbitraire dont la connaissance requiert les conditions aux limites du système.

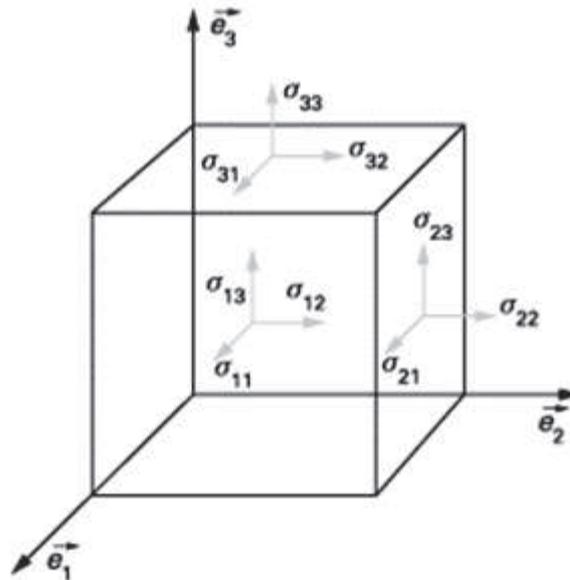


Figure I-29 : Composantes du tenseur des contraintes.

Dans le cas d'un fluide newtonien, une sollicitation de déformation en cisaillement simple sous un gradient de vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ne génère qu'une réponse d'extra-contrainte correspondant au terme  $\tau_{12}$  du tenseur  $\underline{\tau}$ . Par contre, pour un polymère fondu (ou tout autre fluide viscoélastique), un écoulement de cisaillement génère un tenseur des extra-contraintes ayant la forme suivante :

$$\underline{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{12} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{33} \end{bmatrix} \quad \text{Équation I-76}$$

L'Équation I-75 montre que, dans le cas général, les contraintes normales ne sont connues qu'à une constante arbitraire près. Les mesures se résument donc généralement à celle d'une contrainte tangentielle  $\tau = \tau_{12}$  et à celle des différences de contraintes normales : première ( $N_1 = \tau_{11} - \tau_{12}$ ) et deuxième ( $N_2 = \tau_{22} - \tau_{33}$ ).

### I.3.3. Les différents types d'écoulement

#### I.3.3.1. Le cisaillement

Un exemple de cisaillement simple est l'écoulement entre deux plaques parallèles, l'une fixe, l'autre en mouvement (Figure I-30). Les distances entre les positions géométriques des points matériels sont conservés dans les directions x et z de l'espace, alors qu'elles varient dans la direction y. La force de cisaillement est tangentielle à la plaque en mouvement et la contrainte de cisaillement se définit comme le rapport de la force à la surface de la plaque. Dans ce cas, la déformation est homogène, c'est-à-dire qu'elle est indépendante de la position géométrique considérée.

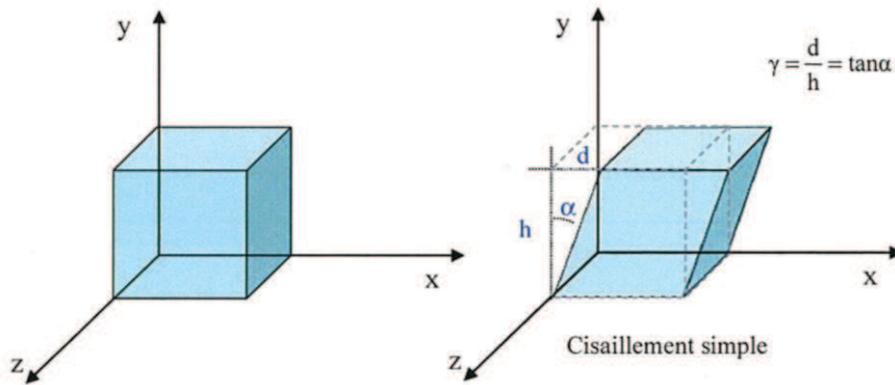


Figure I-30 : Représentation schématique du cisaillement.

### Résultats expérimentaux typiques

#### I.3.3.1.1. Courbes d'écoulement et de première différence des contraintes normales

La Figure I-31 représente les résultats de mesures obtenus en cisaillement simple en termes de viscosité en cisaillement :  $\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$  et de première différence des contraintes normales  $N_1$ . La courbe de viscosité montre un comportement caractéristique des polymères à l'état fondu, appelé comportement pseudo-plastique ou rhéofluidifiant en cisaillement. Ce comportement particulier trouve son origine physique dans l'existence d'un réseau temporaire de macromolécules, dû aux interactions physiques intermoléculaires (enchevêtrements). Pour des sollicitations lentes en cisaillement, ce réseau est sans cesse détruit sous les effets combinés de la déformation et du temps et reconstruit par le mouvement brownien d'où une viscosité constante. Aux faibles taux de déformation, le comportement newtonien permet d'extraire la viscosité limite  $\eta_0$ .

Par contre, pour des sollicitations rapides, le temps de contact intermoléculaire ne permet qu'une reconstruction partielle de ce réseau (liée, en particulier, aux temps de relaxation des molécules), d'où une diminution de la viscosité.

La première différence des contraintes normales, manifestation de l'élasticité, devient d'autant plus importante que la vitesse de sollicitation augmente, conformément au caractère viscoélastique des polymères.

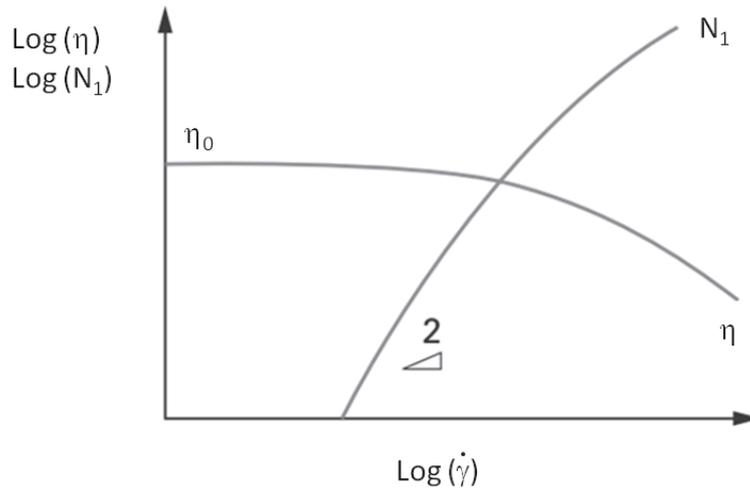


Figure I-31 : Courbes d'écoulement et de première différence des contraintes normales.

### I.3.3.1.2. Lien avec les mesures dynamiques en viscoélasticité linéaire

La similitude des comportements limites permet de postuler des relations entre les mesures en cisaillement en régime permanent et en régime dynamique. Ces corrélations empiriques sans fondement théorique sont connues sous le nom de règle de Cox Merz [104] pour la viscosité :

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} = \eta(\dot{\gamma}) \text{ pour } \dot{\gamma} = \omega \quad \text{Équation I-77}$$

Une règle similaire est applicable à l'élasticité :

$$2G'(\omega) = N_1(\dot{\gamma}) \text{ pour } \dot{\gamma} = \omega \quad \text{Équation I-78}$$

Ces règles permettent de réaliser une extension des domaines de gradient de vitesse des courbes d'écoulement lorsque la trop grande fluidité du polymère représente un obstacle aux mesures en rhéométrie capillaire (influence de la gravité ou pressions trop faibles). Toutefois, leur validité est restreinte au cas de matériaux liquides ou fondus homogènes, pour lesquels la morphologie ou la composition locale ne sont pas affectés par l'écoulement.

### I.3.3.2. L'élongation

Dans le cas des écoulements élongationnels, il faut distinguer trois cas : l'élongation uniaxiale, l'élongation équibiaxiale, et l'élongation plane (Figure I-32).

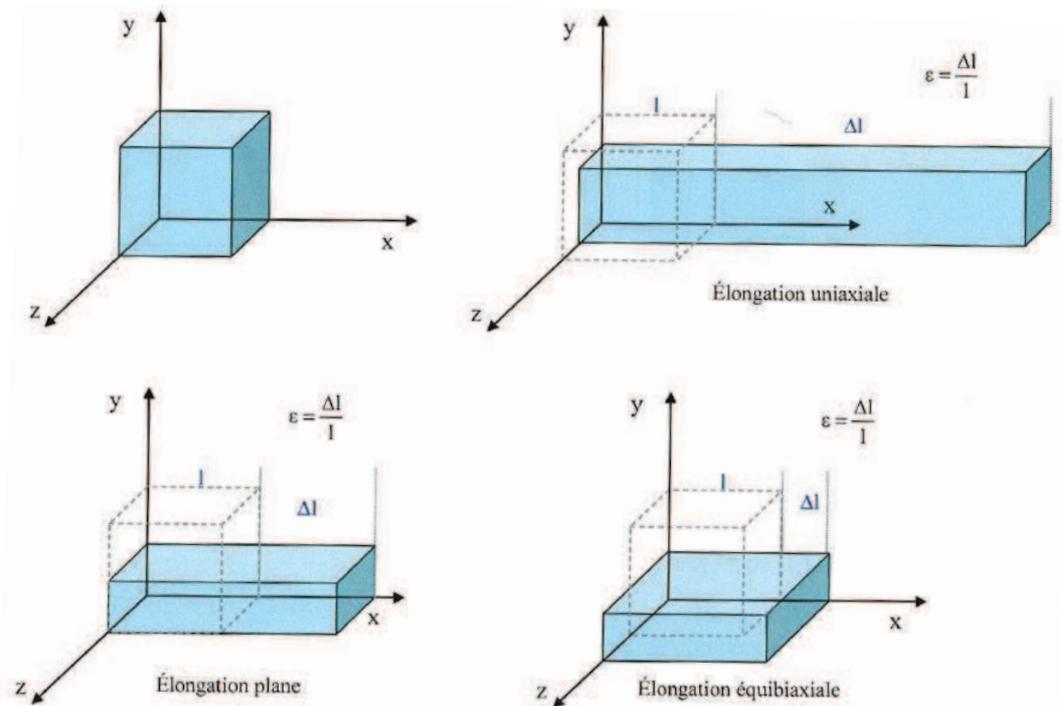


Figure I-32 : Représentation schématique des différents écoulements élongationnels.

Le nombre de Weissenberg caractérise le rapport des forces normales sur les forces tangentielles :

$$W_e = \frac{N_1}{2\sigma_{12}}$$

Ce nombre caractérise en quelque sorte le rapport entre la vitesse de l'écoulement et la vitesse de relaxation du matériau viscoélastique. Pour  $W_e \gg 1$ , l'écoulement est plus rapide que la relaxation du matériau si bien que les forces élastiques l'emportent. Dans le cas inverse où  $W_e \ll 1$ , le fluide relaxe plus vite que l'écoulement si bien qu'il reste dans son état relaxé et ce sont les forces visqueuses qui deviennent prépondérantes. Le nombre de Weissenberg, comme le nombre de Deborah, est donc un nombre particulièrement important qui permet de caractériser la réponse d'un matériau en fonction de la sollicitation imposée.

### 1.3.3.2.1. Rhéométrie en élongation uniaxiale - Méthodes directes

#### 1.3.3.2.1.1. A longueur variable

Ces appareils de mesure directe de la viscosité élongationnelle des polymères fondus sont basés sur le principe des machines de traction. Toutefois l'obtention d'un gradient de vitesse constant implique une variation exponentielle de la longueur de l'échantillon et donc de la vitesse de traction. En effet :

$$\dot{\epsilon} = \frac{dL}{dt} \frac{1}{L(t)}$$

Équation I-79

donc  $L(t) = L_0 \exp(\dot{\epsilon}t)$  ou  $V(t) = V_0 \exp(\dot{\epsilon}t)$  Équation I-80

avec  $\dot{\epsilon}$  gradient de vitesse d'élongation,

$L(t)$  longueur de l'éprouvette au temps  $t$ ,

$L_0$  longueur initiale de l'éprouvette,

$V(t)$  vitesse de traction au temps  $t$ ,

$V_0$  vitesse de traction initiale.

La difficulté de la mesure réside surtout dans la nécessité de limiter au mieux les effets de gravité. A cet effet, l'éprouvette est immergée dans un liquide de densité identique à celle du polymère fondu à la température de mesure. Dans ce cas, les effets de tension de surface doivent aussi être limités et les huiles silicones sont souvent utilisées.

La température doit être contrôlée sur toute la hauteur de l'échantillon pendant la déformation. En fin de mesure, ce contrôle peut devenir problématique du fait de la longueur importante de l'échantillon et des effets de convection dans le liquide. La Figure I-33 donne deux exemples d'appareils basés sur ce principe.

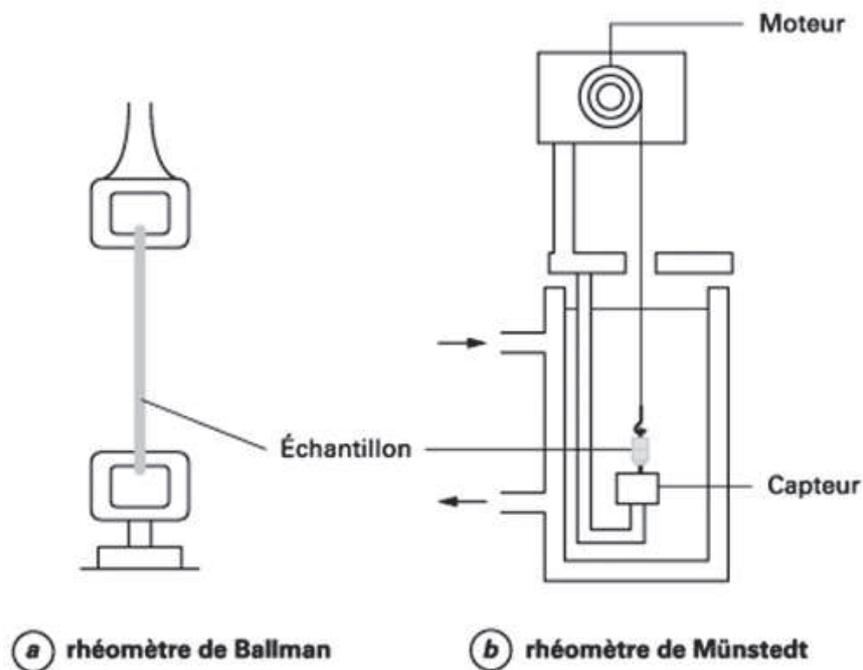


Figure I-33 : Représentation schématique d'un rhéomètre de Ballman (a) et de Münstedt (b).

## I.3.3.2.1.2. A longueur constante

La Figure I-34 présente ces types d'appareils dans lesquels des systèmes rotatifs permettent d'étirer une éprouvette de longueur constante. Le gradient de vitesse est donc constant et dépend de la vitesse de rotation du (ou des) systèmes d'appel :

$$\dot{\varepsilon} = aR\Omega/L_0 \quad \text{Équation I-81}$$

avec  $\dot{\varepsilon}$  gradient de vitesse d'élongation,

$L_0$  longueur entre mors,

$\Omega$  vitesse de rotation,

$R$  rayon des rouleaux,

$a$  dépendant du nombre de points d'appel.

Une mesure de couple ou de force permet de calculer la contrainte.

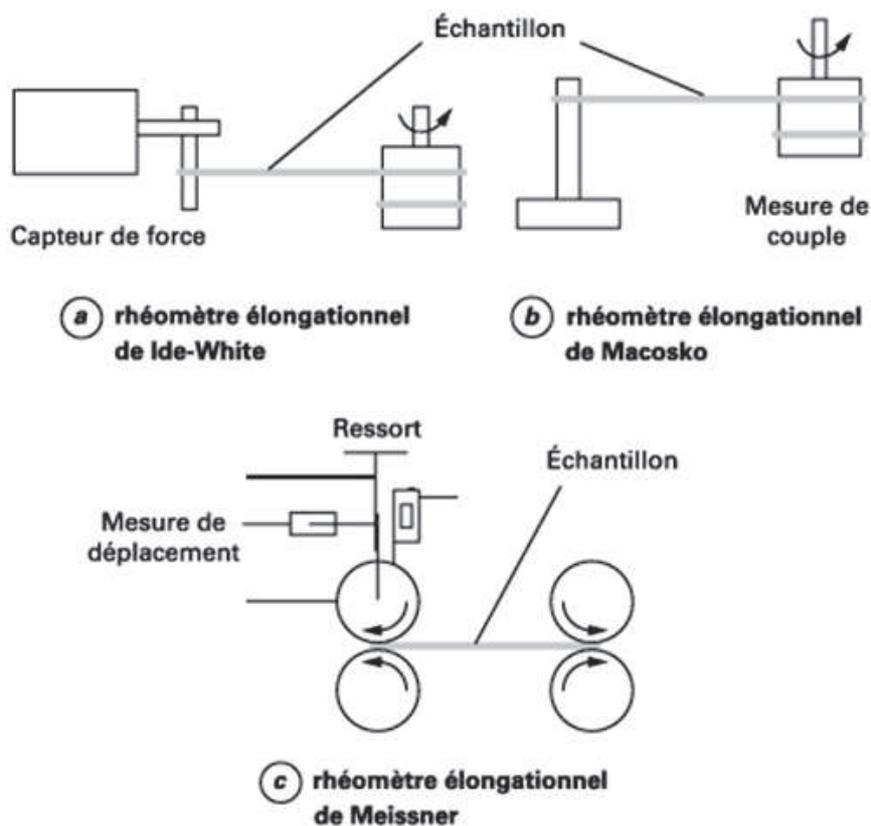


Figure I-34 : Représentation schématique des rhéomètres élongationnels de Ide-White (a), Macosko (b) et Meissner (c).

Pour les raisons indiquées précédemment, l'ensemble de l'appareil est immergé dans un bain chauffant (fluide liquide ou gazeux). Les systèmes avec un point fixe conduisent à des inhomogénéités de déformation liées aux effets de bord.

La Figure I-35 représente une amélioration technique du système de Meissner où le tirage est assuré par des chenillettes métalliques.

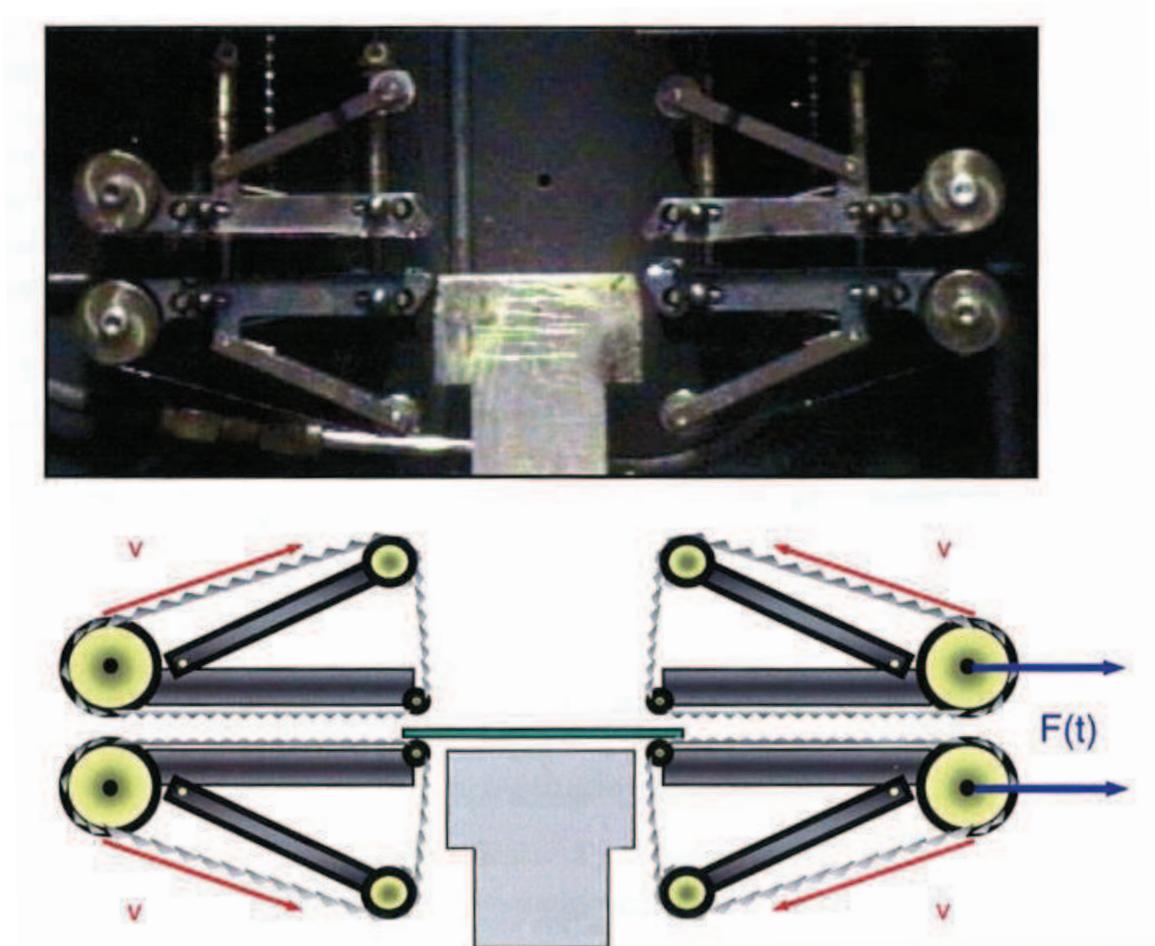


Figure I-35 : Rhéomètre de Meissner à chenillettes métalliques.

Ce type d'appareillage est plutôt utilisé pour l'analyse d'échantillons en phase d'écoulement, dans le même état que celui de la mise en œuvre (fondu) ; alors que le prochain montage expérimental, un rhéomètre élongationnel SER (pour *Sentmanat Extensional Rheometer*, du nom de son inventeur), est plutôt adapté à nos échantillons, puisqu'il permet d'effectuer des mesures sur des films. Ces derniers doivent cependant avoir une certaine tenue mécanique.

Une représentation schématique du SER est donnée sur la Figure I-36. Cet appareillage sera décrit plus précisément dans la partie suivante (Chapitre II, paragraphe II.4.2.).

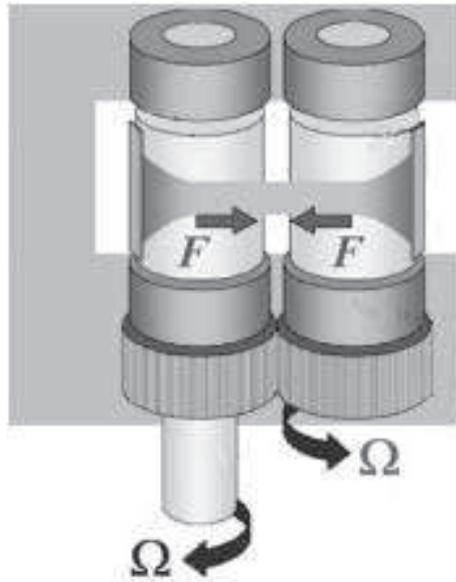


Figure I-36 : Représentation schématique de l'équipage du rhéomètre élongationnel SER.

### I.3.3.2.2. Résultats expérimentaux typiques

#### I.3.3.2.2.1. Notion de mesures transitoire et stationnaire

La Figure I-37 présente l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour du polyéthylène basse densité et linéaire. Aux plus fortes vitesses, la viscosité croît de façon exponentielle (phénomène de *strain hardening*) pour l'échantillon ramifié. Le temps d'apparition du phénomène est d'autant plus faible que la vitesse est élevée.

L'apparition du durcissement est liée à l'existence de temps de relaxation longs dans le spectre du matériau. Ainsi, les matériaux à temps de relaxation longs (ramifiés, à haute masse molaire) présentent un *strain hardening* marqué (Figure I-37-a) alors que les matériaux linéaires ou de faible masse molaire ne présentent pas ce phénomène (Figure I-37-b).

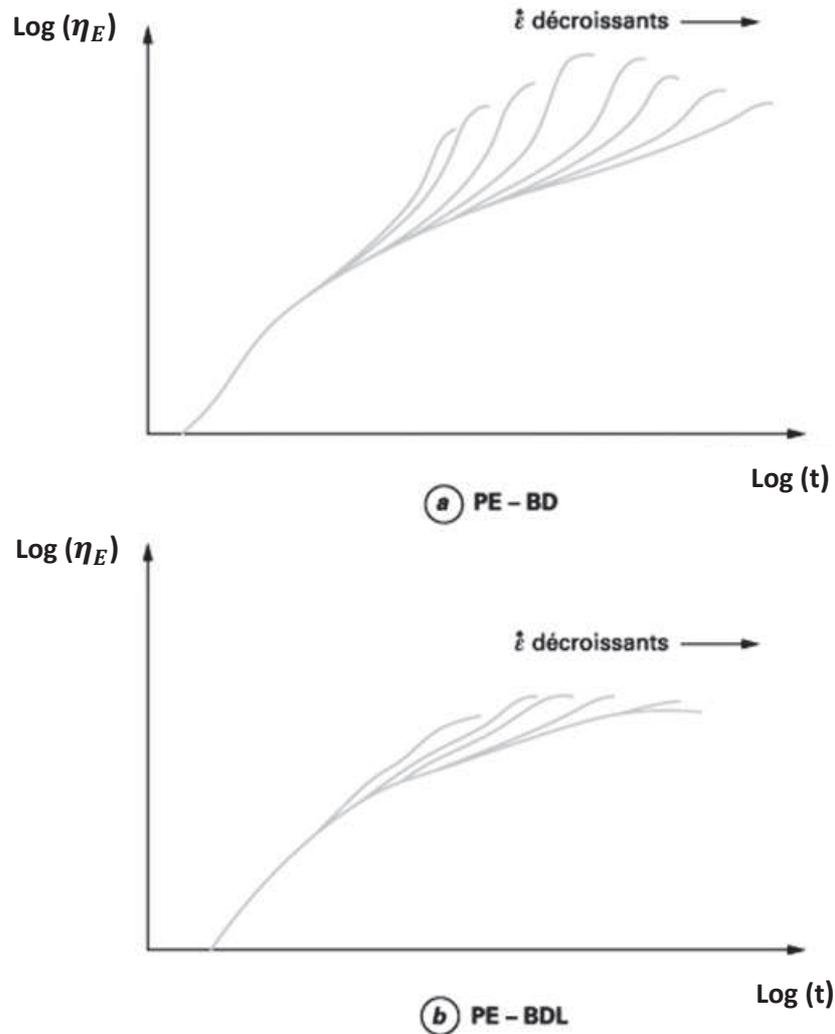
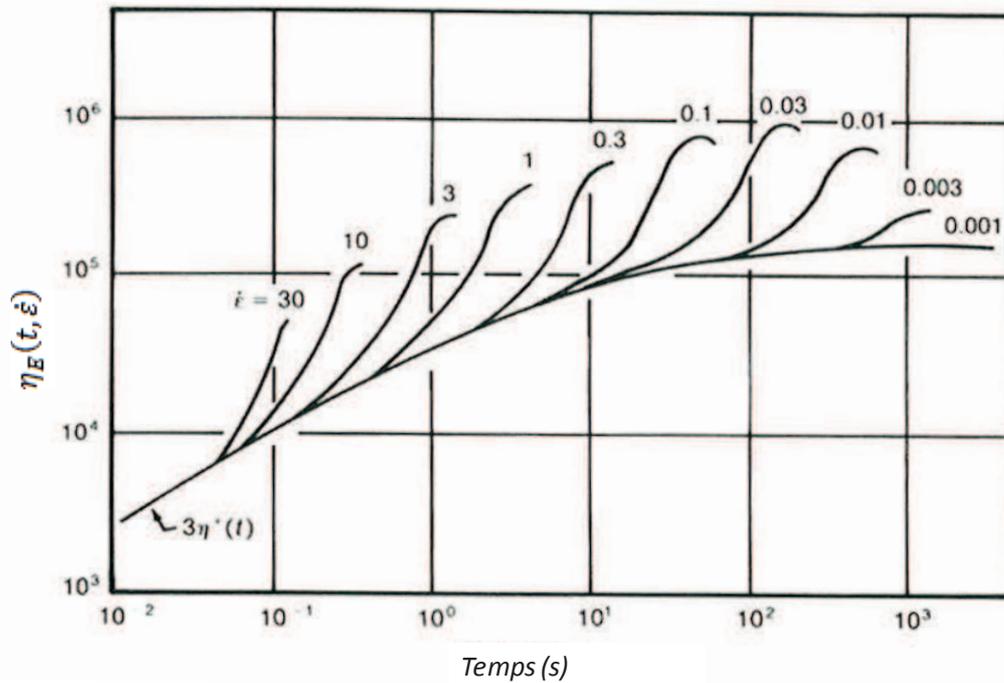


Figure I-37 : Viscosité élongationnelle transitoire du polyéthylène basse densité (a) et linéaire (b).

Aux temps longs, quelques expériences tendraient à montrer que la viscosité atteint une valeur stationnaire, comme représenté sur la Figure I-38.

L'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps pour un PEBD sur une large gamme de vitesses, nous permet d'observer que l'échantillon suit tout d'abord la loi de Trouton (comme un échantillon linéaire). Cette enveloppe de Trouton correspond à trois fois la viscosité en cisaillement. Puis son comportement s'écarte de cette enveloppe linéaire pour adopter une croissance exponentielle au-delà d'une certaine déformation.

Comme précisé auparavant, plus la vitesse de déformation diminue, plus ce phénomène survient tardivement, et on observe même qu'à la vitesse la plus faible, l'échantillon ne s'écarte plus de l'enveloppe linéaire.



**Figure I-38 : Coefficient de croissance de contrainte en extension uniaxiale à des vitesses de déformation allant de  $0.001 \text{ s}^{-1}$  à  $30 \text{ s}^{-1}$  pour un PEBD à  $150^\circ\text{C}$ . A mesure que la vitesse de déformation augmente, les données deviennent supérieures à la courbe de l'enveloppe linéaire à des temps progressivement plus courts. La valeur d'équilibre (viscosité élongationnelle) augmente dans un premier temps avec la vitesse de déformation puis diminue [105].**

Par soucis de comparaison de la fonction non linéaire  $\eta_E(t, \dot{\epsilon})$  d'un matériau, il peut être commode de reporter les résultats d'expérimentations élongationnelles avec la réponse linéaire. Si les deux ensembles de données sont précises, la réponse non linéaire devrait correspondre à la réponse linéaire aux temps courts ou aux très faibles vitesses de déformation. Par ailleurs, la manière dont la réponse non linéaire dévie du comportement linéaire est utilisée pour classifier le comportement d'un écoulement élongationnel. Si les données non linéaires deviennent supérieures aux linéaires à partir d'un certain point, le mélange est dit rhéodurcissant, et si elles deviennent inférieures, il est dit rhéofluidifiant. La Figure I-38 montre des données de Munsted et Laun [105] pour des PEBD, et nous remarquons que ce matériau est rhéodurcissant. Les polymères linéaires ne contenant pas de composants de très haute masse molaire affichent habituellement une rhéofluidification. Ce système de classification a inspiré l'utilisation d'un coefficient de croissance de contrainte "réduit" [106], ou "degré de rhéodurcissement"  $\chi$  [107] défini comme :

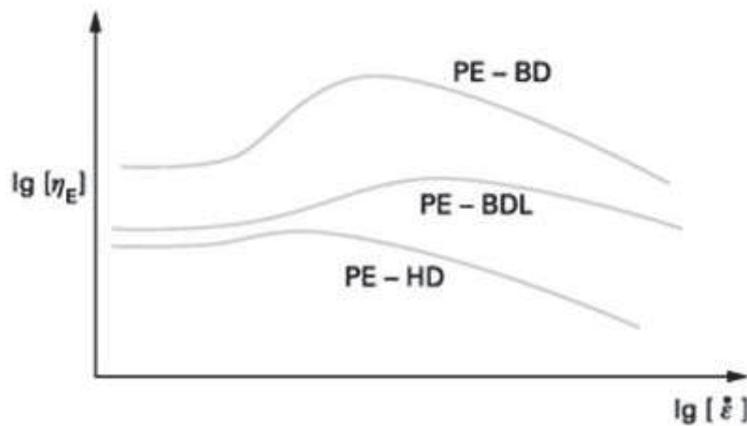
$$\eta_{ER}(t, \dot{\epsilon}) = \frac{\eta_E(t, \dot{\epsilon})}{3\eta'(t)} \quad \text{Équation I-82}$$

Quand il y a rhéodurcissement, la valeur de cette fonction est supérieure à 1 et *vice versa*. L'utilisation de cette fonction pour comparer les données de plusieurs polymères permet de montrer le rhéodurcissement relatif. Wood Adams *et al.* [106] ont utilisé cette fonction pour comparer les

données d'une série d'homopolymères de polyéthylène metallocène ayant divers branchements longs de faible niveau, et ont trouvé que dès que l'effet du spectre linéaire était éliminé, les différences entre les échantillons devenaient insignifiantes, excepté aux temps longs.

#### 1.3.3.2.2.2. Comportement aux temps longs

La Figure I-39 montre les courbes obtenues en régime stationnaire pour trois polyéthylènes à partir de mesures transitoires du type de celles présentées sur la Figure I-37 (comportement limite aux temps longs) et de mesure en écoulement convergent.



**Figure I-39 : Comportement en élongation de trois types de polyéthylènes.**

Le durcissement se manifeste sur ces courbes par un comportement rhéoépaississant plus ou moins marqué selon le PE étudié ; aux faibles vitesses, le plateau troutonien est obtenu pour une valeur égale à trois fois la viscosité newtonienne en cisaillement.

#### 1.3.3.2.2.3. Force et taux d'élongation à la rupture à l'état fondu : MS (Melt Strength) et BSR (Breaking Stretching Ratio)

La Figure I-40 montre les résultats d'expériences de filage ainsi que les valeurs de la tension à la rupture et de l'élongation à la rupture des matériaux de la Figure I-37. Les polymères contenant des branchements longs (PE-BD) ainsi que ceux à large distribution des masses molaires présentent un MS élevé et un BSR faible. Dans un procédé comme l'extrusion-gonflage de films, cela confère une bonne stabilité la bulle, mais l'étirabilité du film est médiocre, d'où des difficultés pour obtenir des films minces. Inversement, les matériaux à distribution de masses molaires étroite sont sujets aux instabilités de la bulle tout en ayant d'excellentes propriétés d'étirabilité en phase fondue.

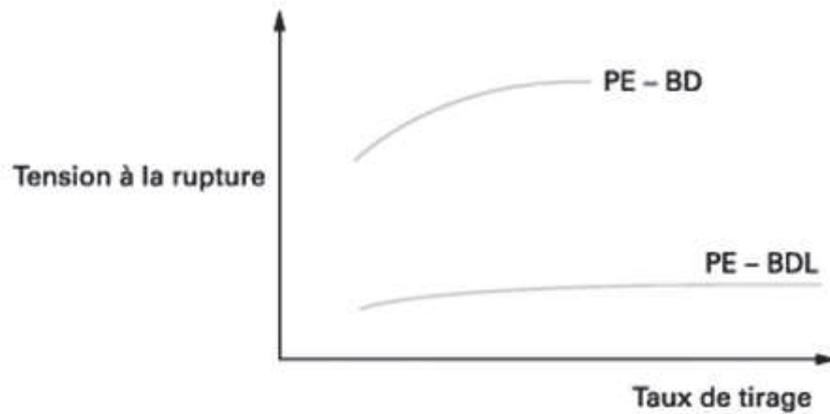


Figure I-40 : Résultats de filage sur des polyéthylènes.

### I.3.4. Propriétés non linéaires de mélanges adhésifs à base de copolymères à blocs

A. Roos [108] a effectué des tests de traction uniaxiale sur des systèmes à base de copolymères à blocs, et plus particulièrement des mélanges tribloc - dibloc, avec ou sans résine tackifiante.

La forme typique d'une courbe de traction représentant les mélanges sans résine est montrée sur la Figure I-41. Le comportement en traction est clairement non linéaire pour des déformations supérieures à 50%. Celui-ci ne dépend pas beaucoup de la vitesse de la traverse  $V_t$  sur les deux décades de vitesses explorées (Figure I-41 a)). En revanche, à une vitesse  $V_t$  donnée, l'effet du taux de dibloc est considérable (Figure I-41 b)) : augmenter le taux de dibloc conduit à de plus faibles contraintes pour toutes les extensions à cause d'un ramollissement marqué aux déformations intermédiaires (100-500%) et un rhéodurcissement moins prononcé aux déformations les plus élevées. De plus, le rhéodurcissement survient plus tardivement à fort taux de dibloc.

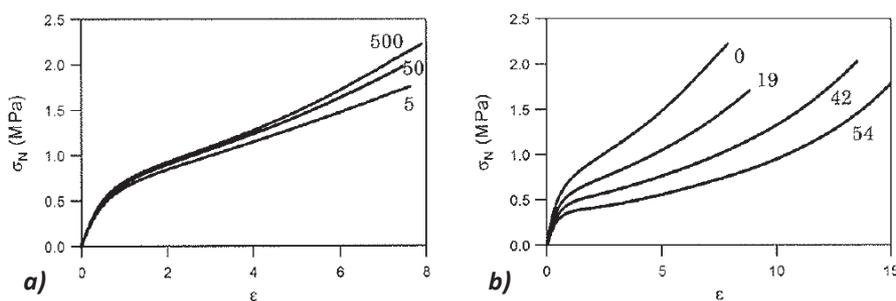
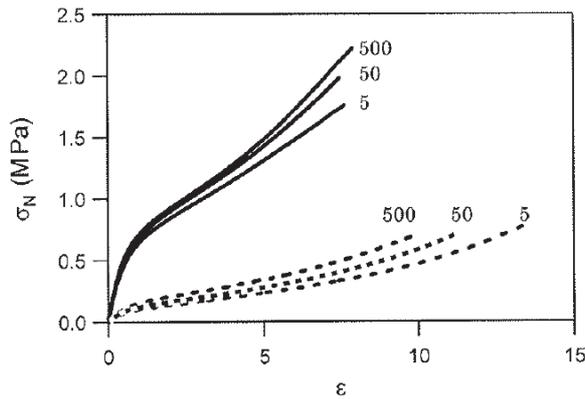


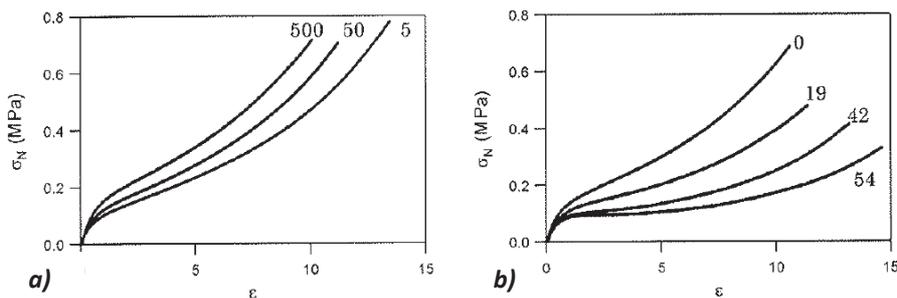
Figure I-41 : Contrainte nominale en fonction de la déformation pour des mélanges sans résine : a) à différentes vitesses ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) pour un taux de dibloc nul, b) pour différents taux de dibloc (%) à  $V_t=500 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Quand 60% de résine tackifiante sont ajoutés, le niveau de contrainte de traction chute, comme illustré sur la Figure I-42, mais les formes des courbes de traction restent les mêmes : une déformation linéaire suivie d'un ramollissement (100-700%) et d'un durcissement.



**Figure I-42 : Contrainte nominale en fonction de la déformation pour des mélanges à taux de dibloc nul à  $V_t=500 \text{ mm.s}^{-1}$ , (—) sans résine et (- - -) avec 60% en masse de résine.**

Les mélanges adhésifs sont plus dépendants de la vitesse de déformation que les mélanges ne contenant pas de résine (Figure I-43) : augmenter la vitesse de la traverse  $V_t$  conduit à des contraintes plus élevées. Finalement, l'influence du taux de dibloc est le même, avec et sans résine : plus il y a de dibloc, plus le ramollissement est important, et plus le durcissement est retardé aux déformations importantes.



**Figure I-43 : Contrainte nominale en fonction de la déformation pour des mélanges contenant 60% de résine: a) à différentes vitesses ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) pour un taux de dibloc nul, b) pour différents taux de dibloc (%) à  $V_t=500 \text{ mm.s}^{-1}$ .**

F. Deplace [109] a travaillé sur des adhésifs acryliques préparés par polymérisation en émulsion puis séchage des dispersions colloïdales de particules de latex, en suivant la même approche au niveau de la caractérisation des propriétés à grandes déformations par des tests de traction.

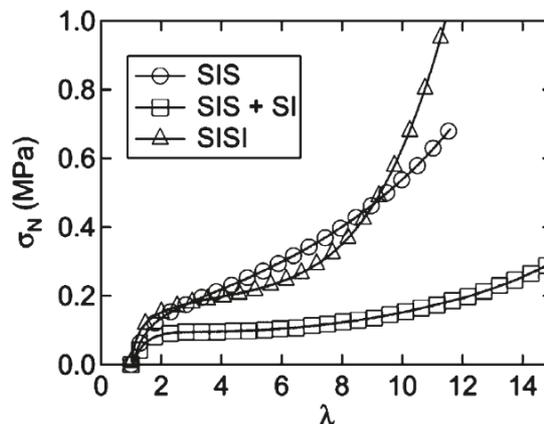
Les propriétés viscoélastiques non linéaires de ses matériaux sont gouvernées principalement par le cœur mou et dissipatif, et par un rhéodurcissement, résultant de la réticulation de l'écorce. Ce comportement a été assez bien décrit par un modèle construit à partir d'une combinaison du modèle de Maxwell sur-convecté et du modèle de Gent. Ce modèle a notamment rendu possible la quantification du ramollissement observé aux déformations intermédiaires, et celle du rhéodurcissement intervenant à grandes déformations. De l'analyse des courbes de traction est ressorti le fait que les matériaux ayant les meilleures propriétés adhésives étaient caractérisés par un net ramollissement suivi d'un durcissement.

### I.3.5. Effet de l'architecture du copolymère : mélange tribloc-dibloc vs. tétrabloc

Un exemple frappant du rôle joué par l'architecture du copolymère, et déterminé en traction, est fourni par la comparaison entre un mélange tribloc-dibloc et un copolymère tétrabloc ABAB [110]. Dans un modèle moléculaire de comportement viscoélastique linéaire, récemment proposé, Gibert *et al.* ont réduit les mélanges tribloc-dibloc à un mélange de chaînes "brindging" et de chaînes pendantes [111, 112]. Leur modèle suggère qu'un copolymère tétrabloc ABAB correctement dessiné peut avoir des propriétés linéaires identiques à celles d'un mélange de dibloc AB et de tribloc ABA. Trois conditions doivent être remplies afin d'obtenir l'équivalence :

- Le taux de A doit être constant afin de maintenir la même structure thermodynamiquement stable (sphères de A dans une matrice de B),
- La masse molaire du bloc B libre dans la chaîne ABAB doit être la même que celle de la séquence B de la chaîne dibloc dans le mélange ABA+AB,
- La longueur du bloc B "coincé" entre les blocs A dans la chaîne ABAB doit être choisie de façon à respecter le même rapport "chaînes B pontantes / chaînes de B pendantes". Par ailleurs, la longueur du tribloc équivalent dans la chaîne ABAB peut ne pas être égale à la longueur de la chaîne tribloc dans le mélange ABA+AB.

Une différence importante entre le tétrabloc et le mélange dibloc-tribloc est que le tétrabloc possède une liaison covalente liant l'équivalent tribloc et le dibloc. Alors qu'il n'y a aucune différence en viscoélasticité linéaire, les propriétés mécaniques aux grandes déformations sont différentes, comme illustré sur la Figure I-44 représentant la courbe de traction de mélanges adhésifs à base de copolymères à blocs.



**Figure I-44 : Contrainte nominale en fonction de l'extension uniaxiale pour des mélanges adhésifs à base de SIS, SIS+SI, et SISI à 22°C et 0.5 s<sup>-1</sup>. Les mélanges contiennent 60% en masse de résine [110].**

En effet, les courbes de traction des mélanges adhésifs à base de tétrabloc, et du mélange tribloc-dibloc équivalent sont extrêmement différentes. Dans les deux cas, on retrouve la croissance linéaire de la contrainte aux faibles déformations, suivie par un ramollissement de la contrainte, et enfin des régimes de rhéodurcissement. La réduction de la fraction pontante par l'ajout du bloc de polyisoprène additionnel ou par l'ajout du copolymère dibloc, augmente le ramollissement, mais les

détails dépendent de la manière dont la diminution de la fraction pontante a lieu. L'utilisation de la chaîne tétrabloc fait apparaître le durcissement à des déformations plus faibles (600% contre 1200% pour le mélange tribloc-dibloc). Ces résultats montrent clairement que la connectivité entre les domaines de polystyrène, dépendante de l'architecture, peut être discernée de façon remarquable à partir de mesures aux grandes déformations, alors qu'elles sont indétectables en viscoélasticité linéaire.

### I.3.6. Écoulement élongationnel de mélanges de polymères linéaires

Léonardi *et al.* [113] ont établi une règle de formulation pour l'apparition du durcissement sous contrainte (*strain hardening*).

Les propriétés rhéologiques de mélanges de polystyrène contenant une faible proportion de polymères de Haute Masse Molaire (HMM) ont été étudiées en élongation uniaxiale (les écoulements élongationnels uniaxiaux génèrent une intensité du *strain hardening* (SH) la plus importante par rapport aux écoulements élongationnels planaires ou biaxiaux [114]) : Léonardi *et al.* [113] ont quantifié le rhéodurcissement sous contrainte qui apparaît par la présence de HMM. Ils se sont inspirés des résultats des travaux de Minegishi *et al.* [115] ainsi que ceux antérieurs de Munstedt [116], Minegishi *et al.* [117] et ont utilisé la rhéologie moléculaire dans le but de maîtriser les effets non-linéaires (*strain hardening*) habituellement obtenus avec des matériaux de type *Long Chain Branched*.

Les mélanges B et C contiennent en proportion identique (1%, 3.16%, 10%) un polystyrène anionique de HMM ( $M_w=1\ 480\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_p=1.16$ ) qui est dilué respectivement dans une matrice de polystyrène radicalaire ( $M_w=290\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_p=1.7$ ) et de polystyrène anionique ( $M_w=195\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $I_p=1.03$ ). La Figure I-45 illustre bien l'effet de l'addition d'une HMM sur la forme de la distribution des masses molaires.

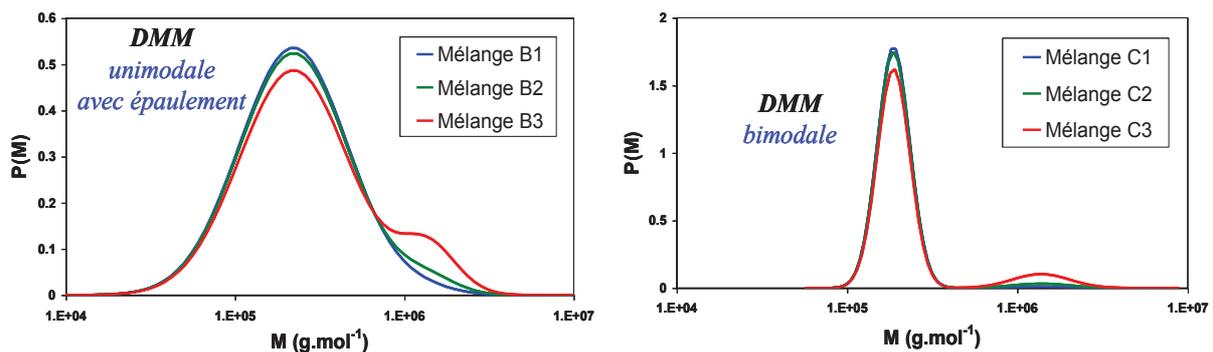


Figure I-45 : Distribution des masses molaires des mélanges B et C préparés dans le THF [113].

Les modules complexes des mélanges ont été calculés pour en déduire la viscosité transitoire en écoulement élongationnel uniaxial, et ainsi évaluer le *strain hardening*.

Comme le montre la Figure I-46, la distribution bimodale des mélanges C augmente l'intensité du durcissement sous contrainte par rapport au mélange B où seul un épaulement était présent. Ils en

ont conclu qu'il faut atteindre un certain rapport entre  $M_{w1}$  et  $M_{w2}$ , respectivement masse moyenne en masse de la matrice et de la HMM.

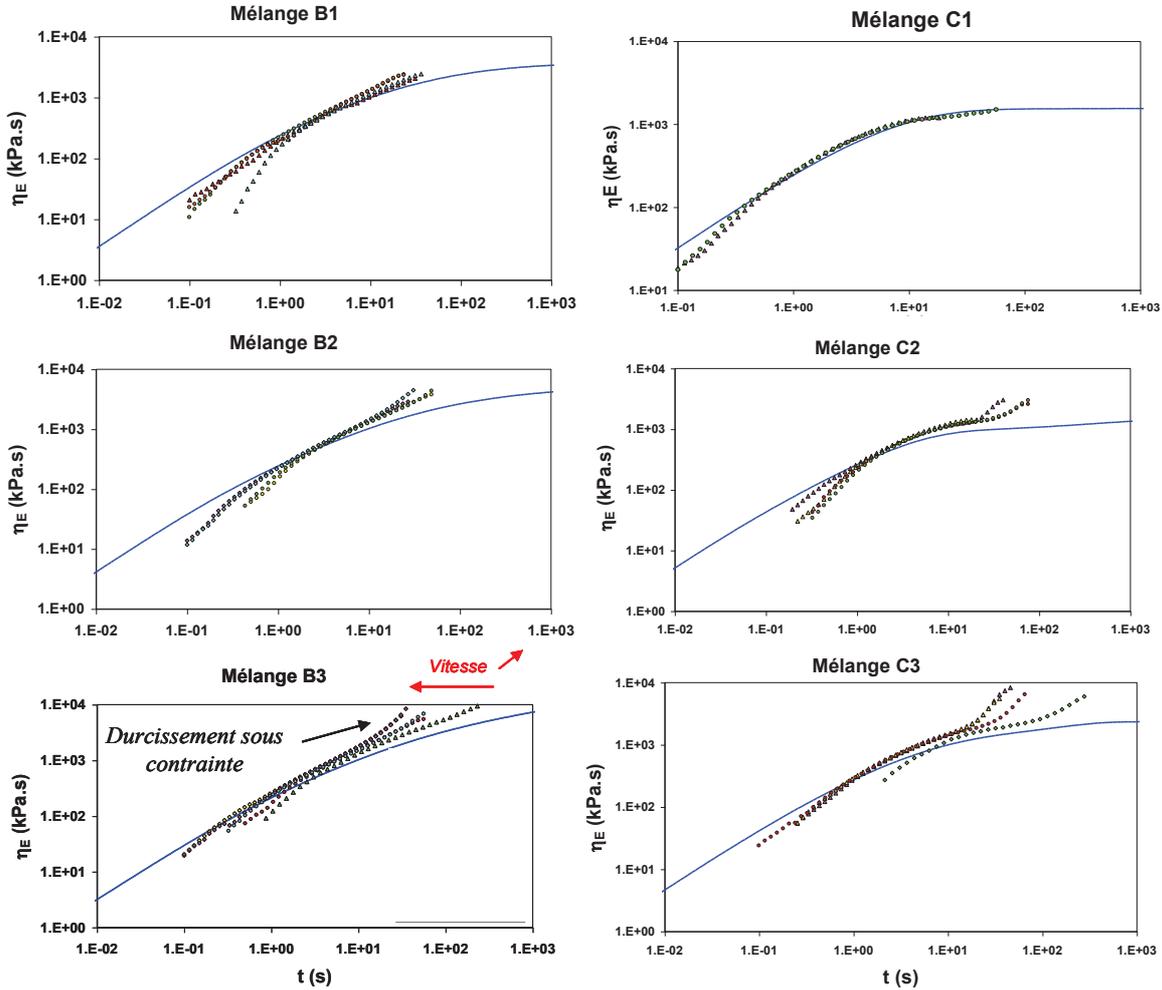


Figure I-46 : Comportement en écoulement élongationnel uniaxial des mélanges B et C à 160°C.

Dans un mélange binaire, le rapport entre le temps caractéristique de relaxation de Rouse de la grande masse  $\tau_{B(M_{w2})}$  et le temps caractéristique de relaxation de reptation de la petite masse  $\tau_{C(M_{w1})}$  est :

$$R_{B/C}(M_{w1}, M_{w2}) = \frac{\tau_{B(M_{w2})}}{\tau_{C(M_{w1})}} = \frac{M_{w2}^2 M_e}{3M_{w1}^3} \quad \text{Équation I-83}$$

Quand le rapport  $M_{w1}/M_{w2}$  augmente,  $R_{B/C}(M_{w1}, M_{w2})$  peut devenir supérieur à 1. Ainsi,  $M_{w2}$  suit l'inégalité suivante :

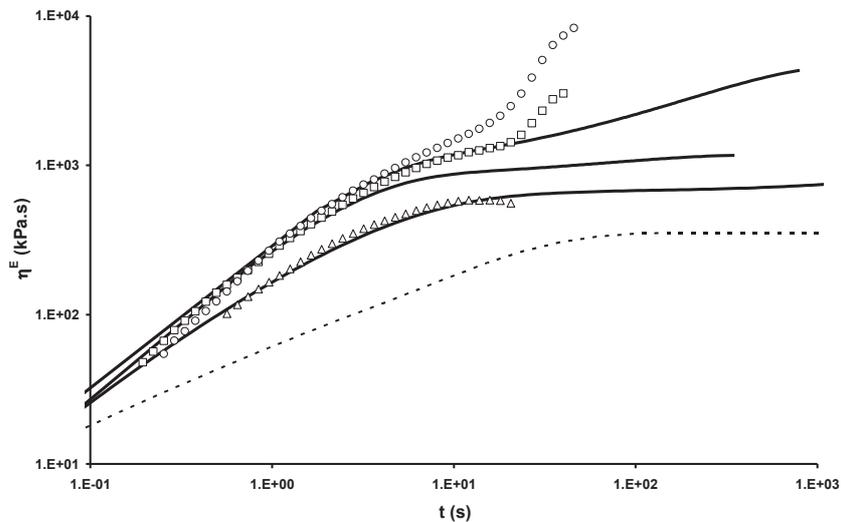
$$M_{w2} > \sqrt{3M_{w1}^3 / M_e} \quad \text{Équation I-84}$$

La Figure I-47 montre bien que le *strain hardening* du mélange apparaît au même instant que la relaxation de Rouse de la HMM.

Une certaine quantité de HMM dans le mélange est nécessaire pour avoir un SH important. En reprenant l'hypothèse de Minegishi [115], les grandes chaînes doivent être enchevêtrées entre elles donc :

$$Nu = \phi M_{w2} / M_e > 2 \quad \text{Équation I-85}$$

Le durcissement sous contrainte est d'autant plus important que la quantité et la masse molaire de l'échantillon de PS de haute masse molaire est grande. Il est également plus marqué lorsque le PS de basse masse molaire utilisé possède une distribution des masses molaires étroite. Une augmentation de la polymolécularité limite donc l'apparition du *strain hardening*.



**Figure I-47 : Viscosité élongationnelle pour la matrice et les mélanges C2 et C3 à 160°C, pour un taux d'élongation de  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Les lignes continues sont les expériences en viscoélasticité linéaire.  $\eta_E(t)_{\text{matrice}}$  ( $\blacktriangle$ );  $\eta_E(t)_{\text{mélange C2}}$  ( $\blacksquare$ );  $\eta_E(t)_{\text{mélange C3}}$  ( $\bullet$ ). La ligne pointillée correspond au processus de relaxation de Rouse de la HMM.**

---

## II. Les adhésifs (PSA et HMPSA)

### II.1. Définition

Un adhésif sensible à la pression (PSA pour *Pressure Sensitive Adhesive* en anglais) est un matériau capable d'adhérer instantanément à une surface sous l'effet d'une faible pression de contact, sans laisser, lors de son retrait, de résidu sur cette surface.

Ces types d'adhésifs diffèrent des adhésifs structuraux par le fait qu'ils ne nécessitent aucune activation thermique ou chimique, ni de présence de solvant et de préparation spécifique des surfaces sur lesquelles on les dépose car ces matériaux bénéficient d'un collant naturel suffisamment important. Cette famille d'adhésif peut être divisée en deux parties selon les propriétés recherchées à la température d'utilisation :

- les adhésifs thermofusibles simples (*Hot-Melt Adhesives* = HMA) : ils sont mis en œuvre à chaud à une température pour laquelle ils présentent une faible viscosité) et durcissent au cours du refroidissement. Le type de joint est plutôt souple au cours de l'utilisation mais ne présente aucun effet de collant au toucher. Si la température est de nouveau augmentée, le joint va se ramollir et l'assemblage sera éventuellement démontable.
- les adhésifs thermofusibles sensibles à la pression (*Hot-Melt Pressure Sensitive Adhesives* = HMPSA) : comme les HMA, ils sont mis en œuvre à chaud mais leur particularité est de garder du collant (tack) à la température de l'application finale. Néanmoins, ils doivent présenter une certaine cohésion afin de se décoller en laissant le support propre. C'est ce type d'adhésifs qui fait l'objet de notre étude.

### II.2. Propriétés

Les formulations industrielles étant complexes, l'utilisation de polymères modèles et/ou de formulations simplifiées permet de mieux comprendre le comportement observé en utilisant différents modèles qui décrivent les phénomènes d'adhésion.

Si l'on considère l'énergie nécessaire pour séparer deux surfaces collées par un joint adhésif, nous verrons plus tard que celle-ci peut être reliée, au moins de manière empirique, au travail thermodynamique d'adhésion (mouillage de l'adhésif sur le substrat) et à l'énergie dissipée dans la déformation du joint au cours d'un essai de destruction de l'assemblage collé. Nous verrons donc que le comportement viscoélastique de l'adhésif a une grande importance sur ses propriétés finales. Pour améliorer les propriétés d'adhérence, on ne peut toutefois pas s'affranchir de la thermodynamique de l'interface (tension superficielle, énergie de surface, ...) mais il est plus commode et surtout plus efficace de travailler sur les effets dissipatifs en jouant sur la composition de ces adhésifs.

### II.3. Composition

Les adhésifs thermofusibles (HMA ou HMPSA) à base de copolymères sont des formulations complexes qui dépendent du type d'application. On retrouve souvent les mêmes composants de base qui ont chacun un rôle bien déterminé :

- un (ou un mélange de) (co)polymère(s) qui assure(nt) la cohésion de l'adhésif au cours de l'application via ses propriétés rhéologiques intrinsèques. En particulier, pour les HMPSA, les copolymères à blocs sont souvent utilisés pour leur caractère de solide viscoélastique aux basses fréquences apportant une tenue à la formulation et surtout évitant que la formulation ne s'écoule aux temps longs.
- une (ou des) résine(s) tackifiante(s) qui a(ont) principalement deux effets :
  - un effet thermodynamique : cet effet va permettre de caler les propriétés thermodynamiques de la formulation suivant la température d'application. La résine joue le rôle de plastifiant ou, le plus souvent, d'antiplastifiant, pour fixer la température de transition vitreuse de la formulation,
  - un effet topologique : cet effet modifie de manière importante l'élasticité de la base polymère en donnant du tack à la formulation. Elle va permettre de garantir un niveau de module d'élasticité adéquat à l'application en s'approchant du critère expérimental de Dahlquist [118] (ce critère postule qu'un adhésif a la capacité d'avoir du collant si sa complaisance en compression au bout d'une seconde est supérieure à  $10^6 \text{ Pa}^{-1}$ . En termes de module de cisaillement, ce critère donne une limite de  $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  pour une sollicitation de l'ordre du Hertz). En effet, la résine, qui est un oligomère, est constituée de petites chaînes non enchevêtrées qui agissent comme un solvant en pénétrant au sein du réseau d'enchevêtrements formé par la base polymère, provoquant ainsi l'augmentation de la masse molaire entre enchevêtrements. Par exemple, il a été montré pour un mélange PS-PI-PS/PS-PI (SIS/SI) [101, 119] une diminution du plateau secondaire aux basses fréquences suivant la relation suivante :

$$G_{\text{Formulation}}^0 = G_{\text{SIS/SI}}^0 \times \Phi_{\text{SIS/SI}}^{2,35} \quad \text{Équation I-86}$$

où  $G_{\text{Formulation}}^0$  est le module du plateau secondaire de la formulation,  $G_{\text{SIS/SI}}^0$  le module du plateau secondaire de la base polymère et  $\Phi_{\text{SIS/SI}}$  la fraction massique de la base polymère dans la formulation,

- des additifs (adjuvants) : ils permettent d'apporter des propriétés spécifiques sans modifier de façon notable les propriétés d'adhérence de l'adhésif. Par exemple, on trouve des cires microcristallines ou paraffines permettant de fixer de manière précise les conditions de solidification ou la viscosité lors de la mise en œuvre. On trouve aussi des antioxydants, colorants et même parfois des absorbants pour des applications de type médical.

Tout l'art du formulateur sera alors d'adapter la formulation à un cahier des charges clairement défini. Bien qu'il existe de nombreux travaux empiriques permettant une aide à la formulation, il a

été démontré ces dernières années que la caractérisation rhéologique est un outil puissant pour prédire et optimiser les propriétés finales de formulation de la mise en œuvre jusqu'à l'application.

#### II.4. Propriétés rhéologiques spécifiques

L'ensemble des opérations liées à la mise en œuvre impose un certain nombre de critères pour satisfaire aux conditions définies par le cahier des charges :

##### II.4.1. La viscosité de l'adhésif à l'état fondu

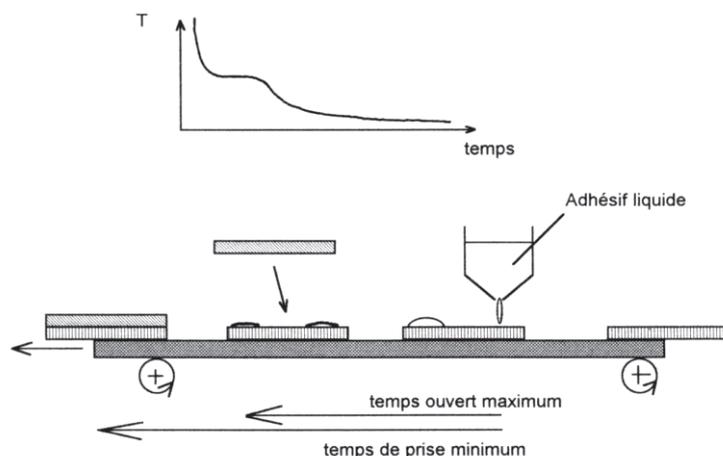
Lors de la dépose de l'adhésif sur le support, il est nécessaire que l'adhésif soit suffisamment fluide. La connaissance de l'évolution de la viscosité en fonction du temps ou de la vitesse de dépôt permet de contrôler parfaitement l'épaisseur finale de l'adhésif déposé.

##### II.4.2. Le temps ouvert

L'adhésif qui a été déposé à température élevée subit alors un refroidissement en attendant d'être mis en contact avec le deuxième substrat (Figure I-48). On définit alors un "temps ouvert maximum" qui représente le temps maximum à ne pas dépasser au cours du refroidissement pour réaliser l'assemblage sous peine de n'avoir plus assez de tack et de ne plus pouvoir créer de liaisons entre les deux surfaces à unir.

##### II.4.3. Le temps de prise

C'est le temps minimum à attendre pour pouvoir réaliser la manutention de l'assemblage collé sans risque que le joint se déforme.



**Figure I-48 : Schéma de la mise en œuvre d'un assemblage collé par un adhésif thermofusible et variation de la température de l'adhésif au cours de cette mise en œuvre.**

L'évolution des propriétés rhéologiques de l'adhésif est définie sur une échelle de temps le long de la chaîne d'enduction. Le comportement rhéologique de l'adhésif est tout d'abord déterminé par une analyse thermomécanique. Ensuite, la caractérisation de la cinétique de refroidissement permet de passer d'une échelle de températures à une échelle de temps. Il est alors possible de corrélérer les critères de la mise en œuvre à des critères rhéologiques.

Toutes les relations existant entre la température et les propriétés mécaniques de l'adhésif peuvent être résumées par une "courbe de principe" (Figure I-49). Sur cette courbe sont détaillés chacun des domaines importants pour la mise en œuvre. Sur cette courbe de principe apparaissent des critères (empiriques) reliant propriétés mécaniques et temps de mise en œuvre.

Cette courbe de principe est un code de mise en œuvre qui définit les relations entre les températures (ou les temps) et les propriétés mécaniques de l'adhésif. Elle est l'image de la courbe d'analyse thermomécanique qui permet de connaître la variation du module de cisaillement complexe en fonction de la température et/ou du temps. Ainsi, à partir de cette relation, il s'agira d'appliquer des critères prédéfinis sur les propriétés mécaniques de l'adhésif et les transformer en critères sur la partie élastique du module de cisaillement complexe ; on pourra ainsi déterminer la valeur de la température ou du temps de mise en œuvre.

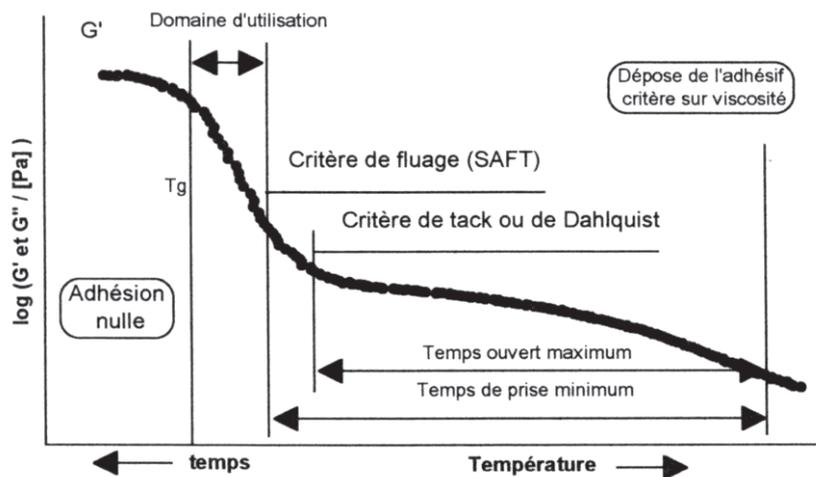


Figure I-49 : Courbe de principe d'un adhésif thermofusible [120].

#### II.4.4. Critères sur la viscosité

La viscosité exigée par le procédé de fabrication est fonction du matériel utilisé pour la dépose et de l'épaisseur finale souhaitée. Elle est donc fixée par le cahier des charges. La viscosité étant fortement dépendante de la température, l'analyse thermomécanique va permettre de définir la température de dépôt. On peut agir sur la viscosité en modifiant la formulation (ajout d'huile, augmentation du pourcentage de résine, diminution des masses molaires de la base polymère). Dans le cas des copolymères à blocs dans les HMPSA, la structuration peut avoir une influence non négligeable sur la viscosité finale du matériau comme par exemple l'existence ou non d'une transition ordre-désordre.

Néanmoins, les paramètres influant sur cette transition sont complexes et souvent peu maîtrisés et donc il conviendra de l'évaluer expérimentalement à la température d'enduction prévue.

## **II.4.5. Corrélation avec les temps caractéristiques de la mise en œuvre**

### **II.4.5.1. Temps ouvert**

La détermination du temps ouvert à partir du comportement rhéologique est reliée au "critère empirique de Dahlquist". Ce critère, défini au paragraphe II.3, doit permettre de définir un état pour lequel l'adhésif aura le pouvoir de s'étaler et d'adhérer. En effet, C.A. Dahlquist [118] a proposé de relier la fonction de fluage au pouvoir collant de l'adhésif. L'intérêt de ce critère réside dans le fait que l'on peut évaluer la présence de tack si l'on connaît son comportement viscoélastique. Néanmoins, on fait l'hypothèse qu'aucun problème de surface n'interviendra. On rappelle que ce critère postule qu'un adhésif a la capacité d'avoir du collant si sa complaisance en compression au bout d'une seconde est supérieure à  $10^6 \text{ Pa}^{-1}$ . En termes de module de cisaillement, ce critère donne une limite de  $3.10^5 \text{ Pa}$  pour une sollicitation de l'ordre du Hertz.

Il s'agit d'un critère empirique très utilisé dans l'industrie (test du pouce). Creton et Leibler [121] ont proposé un critère de saturation de l'aire de contact qui aboutit à un module critique dont l'expression est  $E_c = W_0 d / \sigma^2$  où  $d$  et  $\sigma$  représentent les paramètres géométriques des aspérités (calotte sphérique de diamètre  $d$  et de hauteur  $\sigma$ ) d'une surface qui, pour les matériaux usuels, est de l'ordre de grandeur du module donné par le critère de Dahlquist. Concrètement, on peut définir à partir de l'analyse thermomécanique de l'adhésif, une température minimum en dessous de laquelle l'assemblage est impossible. A partir de cette température, appelée température équivalente de temps ouvert ( $T_{ETO}$ ), on peut alors déterminer un temps maximum ouvert connaissant la cinétique de refroidissement. Dans le cas des HMPSA qui nécessitent un tack permanent, on peut imaginer que le temps ouvert doit être infini. Pour cela, il suffit, en jouant sur la formulation et notamment sur la température de transition vitreuse du mélange, que le module défini par Dahlquist soit atteint à des températures inférieures à la température d'utilisation (fin de la mise en œuvre). Si c'est le cas, les modules sont toujours inférieurs au module de Dahlquist dans le procédé et le temps ouvert devient infini. En pratique, on définit alors une formulation possédant une température de transition vitreuse de l'ordre de  $20^\circ\text{C}$  en dessous de la température d'utilisation.

### **II.4.5.2. Temps de prise**

Il faut que l'adhésif ait atteint une cohésion suffisante pour que l'on puisse déplacer l'assemblage sans que la couche adhésive ne se déforme (fluage). Ce temps est déterminé à l'aide d'un test de SAFT (*Shear Adhesion Failure Temperature*) (voir paragraphe II.5.1.2). Dans la pratique, on fait subir à l'échantillon un test qui consiste à mesurer la température pour laquelle un joint adhésif va fluer quand il est relié à une masse connue tout en étant soumis à une rampe en température. On obtient alors une température qui peut être reliée à un module à travers l'analyse thermomécanique. Le niveau de module est alors traduit en temps grâce à la courbe de refroidissement de l'échantillon.

On peut donc relier les critères de mise en œuvre à des critères thermomécaniques, donc rhéologiques. En effet, des températures ou des temps caractéristiques peuvent être mis en relation avec les propriétés rhéologiques des adhésifs par une courbe de principe. Cette courbe peut être considérée comme un code de mise en œuvre. Si ces critères sont bien maîtrisés en amont du procédé, la connaissance des propriétés rhéologiques de la formulation devient un atout important de la formulation dirigée ou assistée.

## **II.5. Evaluation des propriétés d'adhésion d'un PSA**

L'énergie d'adhésion d'un joint adhésif est l'énergie nécessaire pour séparer les deux corps et créer deux nouvelles surfaces. En pratique, ce qui peut être facilement mesuré est le travail extérieur appliqué aux deux parties pour créer les deux surfaces. Cependant, prédire ce travail de séparation à partir des propriétés du matériau et des connaissances des interactions à l'interface est un objectif plus difficile à atteindre.

La théorie de Griffith analyse la propagation d'une fissure interfaciale pré-initiée et définit un taux de restitution d'énergie  $G$ , correspondant à l'énergie  $\delta W$  dissipée par la création d'une nouvelle surface  $\delta A$  :

$$G = \delta W / \delta A \qquad \text{Équation I-87}$$

Le critère de Griffith stipule que si le taux de restitution d'énergie est supérieur à la valeur critique correspondant à l'énergie de résistance à la fracture, alors, la fracture peut se propager. Le taux de restitution d'énergie critique est noté  $G_c$ . La signification physique de  $G_c$  dépend des paramètres contrôlant l'adhésion. Si l'adhésion est gouvernée par des interactions du type Van der Waals, alors  $G_c$  est égal au travail thermodynamique d'adhésion.

Cependant  $G_c$  est généralement supérieur au travail thermodynamique d'adhésion et contient quelques dissipations irréversibles. Le but de la mécanique de la fracture est de mesurer de façon reproductible et quantitative cette énergie dissipée par unité d'aire, et ceci indépendamment de la géométrie du test.

Le calcul du travail de séparation peut être divisé en trois classes de problèmes correspondant à trois types de matériaux : l'adhésion à l'interface entre des corps élastiques, l'adhésion à l'interface entre des corps viscoélastiques linéaires, l'adhésion entre des corps viscoélastiques non linéaires.

Les performances adhésives d'un PSA sont généralement déterminées par trois tests :

- la résistance au cisaillement : ce test évalue les propriétés dites de "cohésion" du joint adhésif : contrairement aux liquides, un adhésif doit pouvoir soutenir de grandes contraintes sans rompre dans la masse,
- le pelage : on mesure la force (ou l'énergie) à fournir pour décoller l'adhésif d'une surface,

- le tack, ou collant instantané : on mesure, comme pour le pelage, l'énergie nécessaire pour séparer deux surfaces mais ce test évalue en plus l'aptitude de l'adhésif à créer rapidement des interactions avec la surface (à mouiller la surface).

### II.5.1. Les tests de cisaillement (*shear*)

Ces tests évaluent la résistance au fluage de l'adhésif et nous informent sur les propriétés cohésives de l'adhésif aux temps longs.

#### II.5.1.1. Test de "*shear*" classique (fluage)

Il s'agit d'une mesure de temps de résistance au cisaillement statique d'un adhésif déposé sur une surface. Il a pour but de mesurer la capacité d'un adhésif à résister à des forces statiques appliquées dans le plan de la bande adhésive.

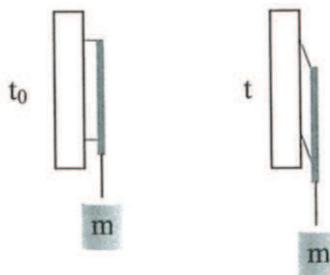


Figure I-50 : Test de la résistance au cisaillement.

Le test de résistance au cisaillement consiste à coller sur un substrat rigide l'adhésif préalablement enduit sur un support flexible, et à soumettre le système positionné verticalement à la traction d'une masse constante  $m$ . On mesure le temps  $t$  nécessaire à la rupture de l'assemblage (Figure I-50). Le paramètre expérimental important est ici le poids imposé.

#### II.5.1.2. Test de SAFT

D'un point de vue pratique, on peut vouloir déterminer la température à laquelle le joint cède : on parle alors de SAFT : *Shear Adhesion Failure Temperature*.

La différence avec le test de "*shear*" classique est que l'ensemble de l'appareillage est cette fois-ci placé dans une étuve où la température augmente linéairement avec le temps. Le résultat n'est plus une donnée de temps mais une température. Elle représente la température limite d'utilisation de l'adhésif. Comme précisé dans le paragraphe II.4.5.2 ce test est souvent utilisé pour définir le temps de prise d'un l'assemblage collé.

### II.5.2. Les tests de pelage

Le test de pelage est très utilisé industriellement car il simule au plus près le décollement d'une bande adhésive.

Un film fin d'adhésif préalablement enduit sur un support flexible est collé sur un substrat rigide. Après un temps de contact assez long, le ruban adhésif est retiré à vitesse  $V$  et sous un angle donné  $\theta$  par rapport au plan du substrat (Figure I-51) à l'aide d'une machine de traction. Typiquement, l'angle de pelage a pour valeurs 45, 90 ou 180°.

On mesure la force ou l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour décoller l'adhésif.

Les résultats obtenus dépendent de nombreux paramètres expérimentaux ( $\theta$ ,  $V$ , nature chimique, flexibilité du support, module élastique du substrat, épaisseur de l'adhésif, température de l'expérience, ...).

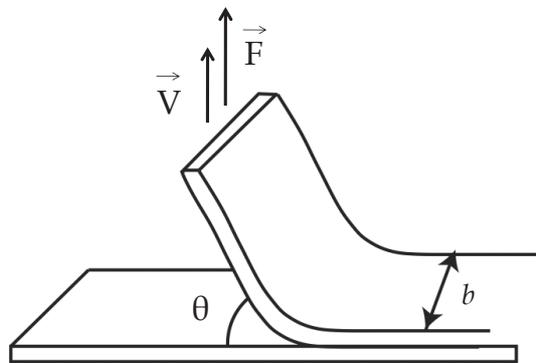


Figure I-51 : Schéma de principe du test de pelage.

D'après les nombreuses études proposées dans la littérature, on constate que le joint adhésif est sollicité en élévation et en cisaillement [122]. Ce test comporte différents avantages, dont :

- le processus de rupture est établi à vitesse constante puisque l'on contrôle tout au long de l'expérience, l'angle et la vitesse de traction,
- la force mesurée permet d'obtenir directement l'énergie dite "d'adhérence" de l'assemblage qui s'écrit sous la forme [123] :

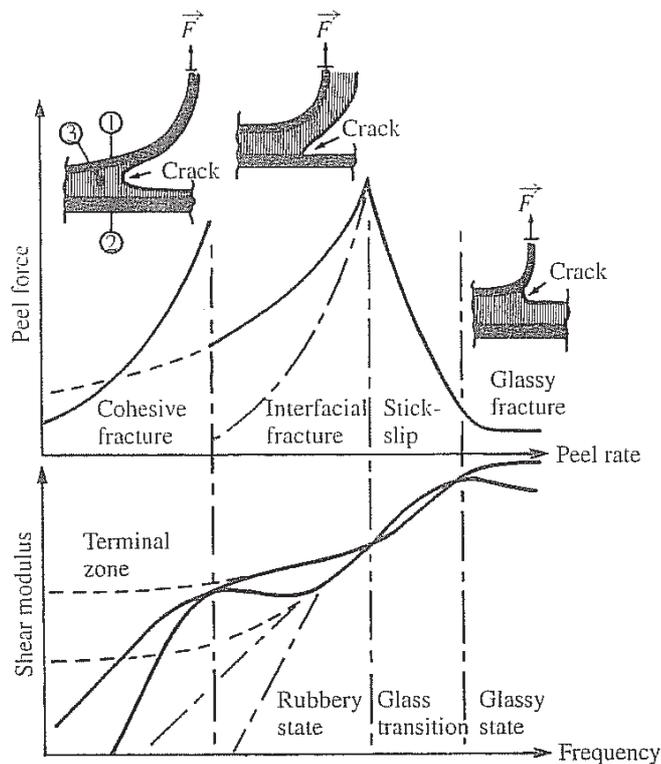
$$G_{\infty} = \frac{F}{b}(1 - \cos \theta) \quad \text{Équation I-88}$$

où  $F$  est la force mesurée,  $b$  la largeur du joint et  $\theta$  l'angle de pelage. Cette relation implique que le substrat sur lequel est appliquée la force, ne se déforme pas.

Néanmoins ce test présente quelques inconvénients. En particulier, la géométrie ne peut pas tout à fait être considérée comme constante lorsque la vitesse de pelage varie contrairement à l'hypothèse généralement admise. C.Derail a montré en particulier que le rayon de courbure décroît quand la vitesse de pelage augmente [124].

Les éprouvettes pour le test de pelage sont composées de trois parties : le substrat, le joint adhésif et l'adhérent. Nous ne détaillerons pas ici les effets du substrat et de l'adhérent mais on peut noter que les affinités entre les différentes parties de l'éprouvette entraînent des changements importants sur la courbe de pelage [125].

Il a été montré qu'il existe des relations fortes entre les propriétés rhéologiques et celles d'adhérence lors de tests de pelage, en particulier concernant le mode de rupture [111, 112, 124, 126-129], mais également sur la manière avec laquelle se déforme l'adhésif au cours d'un test de pelage [130-132]. Dans tous les cas, la relation avec les propriétés rhéologiques a été proposée en se focalisant sur le caractère dissipatif lié à la formation de fibrilles. La Figure I-52 représente une courbe de principe qui relie les propriétés d'adhérence (énergie de pelage, mode de rupture, ...) aux propriétés rhéologiques de la formulation. Cette approche ne propose pas de solutions pour relier l'échelle des vitesses de pelage à la fréquence de sollicitation bien que le modèle de la trompette proposé par de Gennes donne des pistes dans ce sens en tenant compte d'une longueur de fissure et d'une forme de cette fissure liée à la nature de la dissipation suivant le domaine de comportement viscoélastique dans lequel on se situe au moment du décollement [133].



**Figure I-52 : Courbe de principe reliant les propriétés viscoélastiques aux propriétés d'adhérence [127].**

Les points importants à retenir sont qu'en première approximation pour un adhésif mou sur une surface de haute énergie :

- la rupture adhésive ou interfaciale, pour laquelle la fissure est localisée entre l'adhésif et le support, est liée au comportement caoutchoutique de l'adhésif,

- le mode de rupture instable (stick-slip) est lié à la zone de transition vitreuse,
- le mode de rupture fragile est associé à grande vitesse au comportement vitreux de l'adhésif,
- la rupture cohésive, pour laquelle la fissure se propage dans le massif d'adhésif, est simplement observée pour des polymères présentant une zone d'écoulement.

Par conséquent, la formulation a une grande influence sur les propriétés applicatives. En modifiant la formulation, on peut faire varier les propriétés rhéologiques de la formulation et donc ses propriétés au pelage. On peut schématiser les effets de la formulation et notamment de la résine sur une courbe de principe. La Figure I-53 représente le comportement rhéologique d'une formulation pour une application PSA réalisée à partir d'un copolymère à blocs PS-PI-PS.

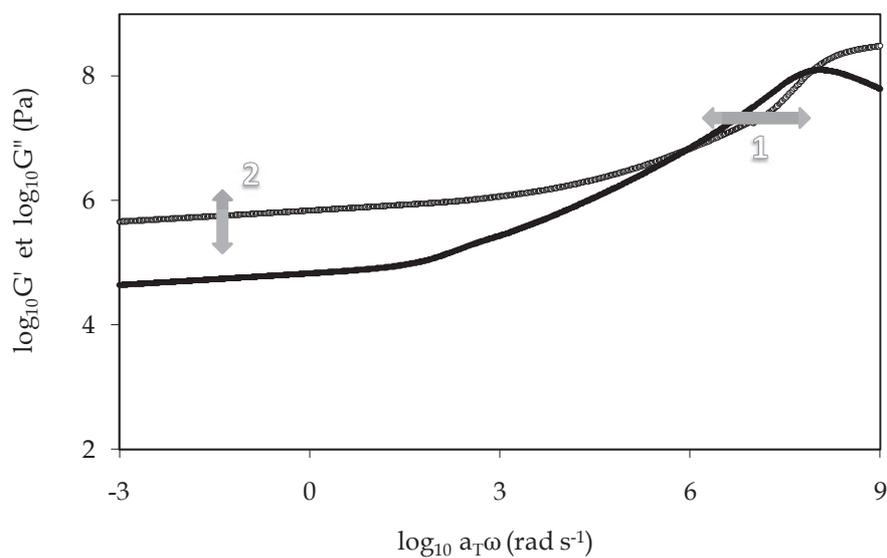


Figure I-53 : Effet de la formulation sur le comportement rhéologique d'un copolymère tribloc.

On peut modifier la localisation de la transition vitreuse (1) en modifiant :

- la base polymère,
- le ratio copolymère/résine ou la nature même de la résine (effet thermodynamique).

On peut modifier le niveau de module du plateau caoutchoutique (2) en :

- modifiant la base polymère et en particulier la nature du bloc d'élastomère,
- ajoutant un copolymère dibloc,
- modifiant la concentration de la résine (effet topologique).

Récemment, il a été démontré que l'on pouvait obtenir des propriétés d'adhérence importantes avec des formulations à base de copolymères à blocs tout acrylate. L'ajout de résine ayant des effets similaires à ceux observés pour les systèmes à base de diène [134, 135].

### II.5.3. Tests de tack

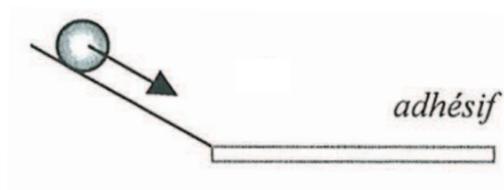
Selon l'*American Society for Testing Materials* (ASTM), le tack d'un adhésif est défini comme "sa capacité à établir instantanément des interactions d'intensité mesurables avec une surface sous l'effet d'une faible pression de contact".

En fait, comme pour le test de pelage, un test de tack mesure l'énergie à fournir pour décoller un adhésif, mais la mesure dépendra de la capacité d'un matériau à former rapidement un bon contact avec la surface.

Afin d'évaluer "le collant instantané" des PSA, de nombreux tests ont été créés.

#### II.5.3.1. Test du tack à la bille

Le plus ancien, mais aussi le plus utilisé industriellement, est le "tack à la bille" (ou "*rolling ball test*") (Figure I-54). On lâche une bille en acier sur un plan incliné. La bille acquiert de l'énergie cinétique en roulant et arrive sur un plan horizontal recouvert de l'adhésif. La distance parcourue par la bille sur l'adhésif est liée à son tack : plus la distance parcourue par la bille sera courte, plus l'adhésif aura du tack.



**Figure I-54 : Tack à la bille.**

#### II.5.3.2. Test du "loop tack"

Un autre test, le "*loop tack*" ou "tack à la boucle", mesure la force maximale à exercer pour séparer une bande adhésive souple mise en contact avec un substrat (Figure I-55).

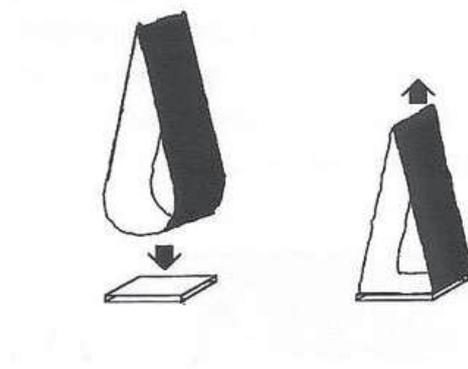


Figure I-55 : Schéma de principe du loop tack.

On utilise une machine de traction pour mettre en contact la bande adhésive avec le substrat qui est ensuite retiré à une vitesse de déplacement constante. Les substrats les plus utilisés sont le verre, l'acier et le carton.

Dans ces méthodes, les paramètres expérimentaux (temps et pression de contact, vitesse de séparation, ...) sont raisonnablement reproductibles mais ne peuvent être contrôlés de manière indépendante. Une autre catégorie de tests, appelée "*probe tack*", a ainsi été développée. Cette technique, plus rigoureuse, a permis d'avoir une meilleure compréhension des paramètres qui gouvernent les propriétés de tack des adhésifs et a surtout permis de visualiser le décollement.

#### II.5.3.3. Le test de "*probe-tack*"

Afin de sonder l'adhésion instantanée du matériau, le test de *probe tack* (Figure I-56) simule l'étape de formation et de rupture du lien adhésif. Il se déroule généralement en trois étapes :

- une étape de compression : on approche une sonde (aussi appelée indenteur), d'un film mince d'adhésif (typiquement 100  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à ce que celle-ci exerce une force de contact nominale  $F_c$ .
- une étape d'attente : on laisse la sonde en contact avec l'adhésif pendant un temps  $t_c$ . Cette étape peut s'effectuer à déplacement constant (on arrête le déplacement de la sonde lorsque  $F = F_c$ , la force a tendance à diminuer légèrement par relaxation du polymère) ou à force  $F_c$  constante (le déplacement est asservi de sorte à maintenir  $F_c$  constante).
- une étape de traction : on éloigne la sonde à vitesse constante  $V$ .

Les différents paramètres  $F_c$ ,  $t_c$  et  $V$  peuvent être traités indépendamment les uns des autres et, durant chacune des étapes, on mesure l'évolution de la force en fonction du temps.

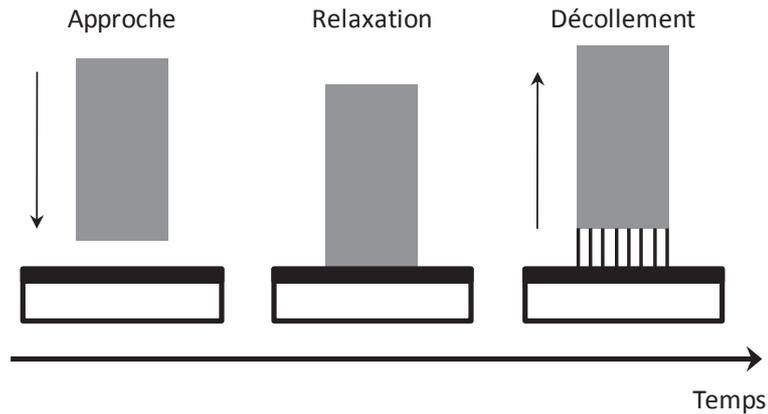


Figure I-56 : Représentation schématique des trois étapes du test de probe tack.

Dans un test de probe tack, la sonde est plane ou hémisphérique. Le choix de la géométrie est très important, car suivant cette dernière, les informations obtenues sont différentes.

#### II.5.3.3.1. Sonde sphérique : test JKR

La méthode utilisant une sonde hémisphérique est appelée méthode JKR, du nom de leurs inventeurs Johnson, Kendall et Roberts [136].

Dans le cas des adhésifs suffisamment élastiques, cette géométrie permet d'étudier quantitativement les propriétés interfaciales du matériau. En effet, en favorisant le décollement par propagation de fissures par les bords, cette expérience donne accès notamment au paramètre interfacial  $G_0$ , taux de restitution d'énergie [137]. Ce paramètre caractérise les interactions entre l'adhésif et la sonde et joue un rôle très important dans la compréhension des propriétés de tack des adhésifs.

Cette géométrie présente l'avantage de résoudre le problème de parallélisme, paramètre souvent limitant pour la formation d'un lien reproductible, mais reste néanmoins plus appropriée aux PSA relativement élastiques.

#### II.5.3.3.2. Sonde plate

Pour des systèmes mous très viscoélastiques, le choix d'une sonde plate est préférable. En effet, la répartition des contraintes étant avec cette géométrie relativement uniforme lors de la mise en contact, la déformation du matériau durant la séparation est alors assez homogène et facilite la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu durant cette étape. Ceci suppose que le parallélisme entre l'adhésif et la sonde soit parfait, ce qui expérimentalement reste assez délicat à réaliser.

De nombreuses versions de *probe tack* à indenteur plat existent.

Le premier référencé est le "Polyken Probe tack" développé par Hammond [138]. Seule la force maximum de la courbe de décollement était enregistrée et prise comme mesure de tack. Diverses améliorations furent apportées.

Zosel notamment, a réussi à contrôler de nombreux paramètres (utilisation d'une enceinte thermorégulée, d'un montage à déplacement contrôlé, ...) qui ont permis une meilleure compréhension des paramètres et phénomènes relatifs au tack [139, 140]. Ce fut également le premier à utiliser des observations optiques *in situ* pendant le décollement de la sonde : il remarqua que les bons adhésifs étaient ceux qui étaient capables de former des fibrilles entre la sonde et la couche d'adhésif [140].

Ce n'est que plus récemment que la séquence de mécanismes microscopiques ayant lieu pendant le décollement de la sonde à partir de la couche d'adhésif a été décrite et analysée en détails, et reliée aux différentes parties de la courbe de décollement [141-143]. La séquence d'événements est la suivante :

- formation du lien (*bonding*), compression
- décollement (*debonding*), tension : initiation du procédé de rupture par la formation de cavités, formation d'une structure de cavités étirées dans la direction de la tension et séparation des deux surfaces par la rupture des fibrilles (rupture cohésive) ou par le détachement des pieds des fibrilles (rupture interfaciale).

Une autre technique, le MOTT, *Mechanical-Optical Tack Tester*, a permis quant à elle, grâce à la réflexion d'un faisceau lumineux à travers un prisme utilisé comme indenteur, de relier la courbe de force à l'aire réelle de contact [144].

Enfin, précisons qu'un nouveau type de test a aussi été développé depuis peu : le nanotack test. De manière analogue au test macroscopique de probe tack, cette méthode a permis de mesurer à l'échelle nanométrique les propriétés de tack d'une particule de latex par microscopie de force atomique (AFM), la pointe de l'AFM servant ici d'indenteur [145].

## **II.5.4. Différentes approches pour quantifier l'énergie d'adhérence**

### **II.5.4.1. Approche thermodynamique**

L'approche thermodynamique a tenté de qualifier le travail des forces d'adhésion à l'interface adhésif/substrat et prédire le mode de rupture; interfacial (aucun résidu ne reste sur le substrat) ou cohésif (l'adhésif casse dans sa masse et une partie reste sur le substrat).

#### **II.5.4.1.1. Rupture interfaciale**

L'énergie thermodynamique d'adhésion  $W_0$  nécessaire pour créer une unité d'aire entre deux milieux A et B, tous deux indéformables et liés uniquement par des interactions de Van der Waals, s'écrit :

$$W_0 = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \text{Équation I-89}$$

où  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  sont les tensions de surface des solides A et B et  $\gamma_{AB}$  est la tension interfaciale entre A et B.

Dans le cas d'une goutte déposée sur un substrat solide S (Figure I-57), l'équation d'Young donne :

$$\gamma_{SM} = \gamma_{SL} + \gamma_{LM} \cos \theta_e \quad \text{Équation I-90}$$

Pour le même cas, on peut écrire l'énergie réversible d'adhésion comme :

$$W_{SL} = \gamma_{SM} + \gamma_{LM} - \gamma_{SL} \quad \text{Équation I-91}$$

Si on combine ces deux équations, et en négligeant la pression d'étalement, on obtient :

$$W_{SL} = \gamma_{LM}(1 + \cos \theta_e) \quad \text{Équation I-92}$$

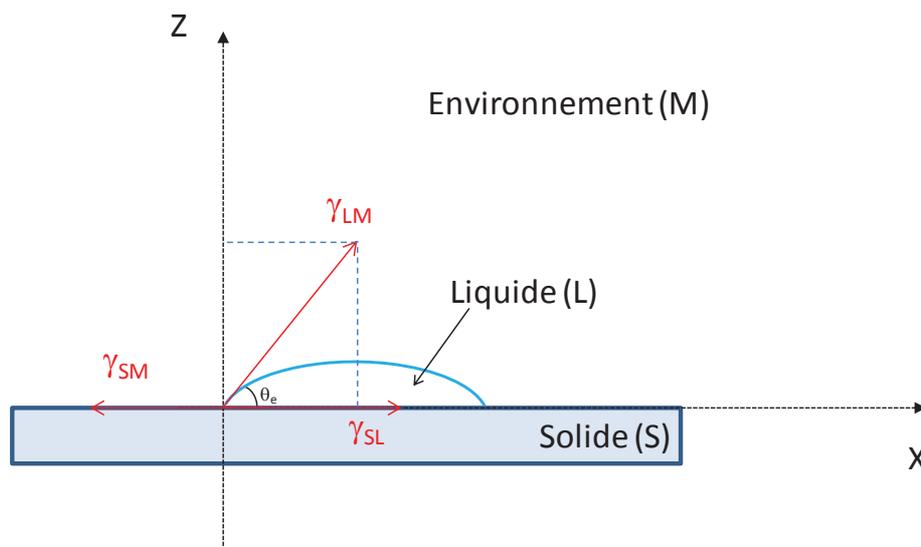


Figure I-57 : Goutte de liquide L déposée sur une surface solide S dans un environnement M.

A partir du dépôt sur la surface inconnue de différents liquides, dont les propriétés de tensions de surfaces sont connues (composantes dispersives et polaires), on va pouvoir évaluer simplement le travail thermodynamique d'adhésion qui sera un préalable incontournable à l'affinité entre une colle et une surface.

#### II.5.4.1.2. Rupture cohésive

De la même manière, on trouve que, dans le cas d'une rupture cohésive (réversible), l'énergie d'adhésion peut s'écrire :

$$W_0(\text{coh}) = 2\gamma_A \quad \text{Équation I-93}$$

Ainsi, sachant que la rupture est cohésive lorsque l'énergie à fournir pour rompre le matériau dans sa masse est plus faible que celle nécessaire pour rompre l'interface, le modèle prévoit une rupture cohésive lorsque  $\gamma_A$  est inférieur à  $\gamma_B$  (et une rupture adhésive dans le cas contraire). Par ailleurs, dans le cas d'une rupture adhésive, ce modèle prévoit une augmentation de l'énergie avec la tension de surface du substrat.

Si l'approche thermodynamique prédit *à priori* l'évolution de  $W_0$  avec  $\gamma_B$  et le type de rupture, aucune de ces deux prédictions n'a cependant pu être totalement validée expérimentalement. Des travaux de Kaelble ont d'ailleurs montré, à l'aide de tests de pelage, qu'aucune corrélation n'existait entre le mode de rupture prédit thermodynamiquement et les résultats expérimentaux, des ruptures adhésives étant observées quand la théorie prédisait des ruptures cohésives [146].

La remise en cause la plus sévère de ce modèle reste l'ordre de grandeur prédit pour l'énergie d'adhésion. En effet, les énergies mises en jeu lors de la rupture d'un lien adhésif (entre 10 et 1000 J.m<sup>-2</sup>) sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux énergies interfaciales calculées thermodynamiquement (entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-1</sup> J.m<sup>-2</sup>).

On ne peut donc pas comprendre l'adhésion de matériaux viscoélastiques en tenant compte uniquement des énergies de surface. Les très grandes différences observées entre le modèle et les expériences suggèrent en fait que les déformations volumiques subies par l'adhésif lors de la séparation contribuent majoritairement à la dissipation.

#### II.5.4.2. Approche phénoménologique viscoélastique

Afin d'expliquer les divergences entre les résultats expérimentaux et l'approche thermodynamique, Gent et Schultz, puis plus tard Maugis et Barquins [147, 148] ont proposé de modéliser de manière phénoménologique l'énergie d'adhésion en caractérisant l'énergie  $G$  nécessaire pour propager une fracture à l'interface adhésif/substrat. Le substrat étant beaucoup plus rigide que l'adhésif, on considère que l'énergie est dissipée au sein de l'élastomère. Ces auteurs ont montré que cette dissipation d'énergie varie avec la vitesse de rupture du lien et l'énergie thermodynamique d'adhésion. Ils ont alors proposé une expression empirique pour  $G$  suivant :

$$G = G_0(1 + \Phi(T, V)) \quad \text{Équation I-94}$$

où

- $G$  est le taux de restitution d'énergie, et correspond à l'énergie dissipée par la propagation d'une fracture interfaciale.
- $\Phi$  est une fonction de dissipation volumique qui dépend de la vitesse de sollicitation  $V$  et de la température  $T$ . Elle est généralement associée à la dissipation viscoélastique de l'élastomère, en particulier parce qu'on peut effectuer la superposition temps-température de la fonction  $\Phi$  avec les mêmes coefficients  $a_T$  que ceux utilisés pour construire la courbe maîtresse de  $G'$  et  $G''$  en rhéologie [148]. Elle caractérise la dissipation irréversible d'énergie pour des déformations homogènes de l'adhésif.

- $G_0$  est le taux de restitution extrapolé à vitesse nulle et représente la contribution des interactions interfaciales. Il correspond en fait à l'énergie minimale au-delà de laquelle une fracture peut se propager à l'interface.  $G_0$  a longtemps été assimilé au travail thermodynamique d'adhésion  $W_0$ , mais les interactions présentes à l'interface sont souvent plus importantes que celles due aux seules fonctions dissipatives ( $G_0 \sim 1 \text{ J.m}^{-2}$ ).

Dans des cas relativement simples n'impliquant que des déformations assez faibles et homogènes, l'Équation I-94 peut se réécrire de manière phénoménologique [148, 149] :

$$G = G_0 \left( 1 + \left( \frac{v}{v^*} \right)^n \right) \quad \text{Équation I-95}$$

où  $v$  est la vitesse de propagation de la fissure,  $n$  et  $v^*$  sont des paramètres ajustables.

Les énergies d'adhésion  $G$  mesurées sont effectivement très supérieures à la contribution interfaciale  $G_0$ , démontrant ainsi que les propriétés viscoélastiques du matériau jouent un rôle majeur.

Dans le cas général des adhésifs, où les déformations sont relativement importantes, l'Équation I-95 peut toujours être appliquée, mais  $G_0$  et  $\Phi$  ne dépendent plus des propriétés interfaciales et viscoélastiques du matériau de manière simple et doivent être ajustées au cas par cas.

Appréhender l'énergie de tack d'un adhésif est donc complexe et nécessite de mieux comprendre les mécanismes de déformation qui se produisent lors de la séparation du lien.

Si des modèles complets fiables ont été développés avec succès dans le cas de liquides newtoniens pour prédire la totalité de la courbe de décollement [150-153], ce n'est pas le cas pour les matériaux viscoélastiques comme les PSA. Il est donc nécessaire de séparer le procédé de décollement en sous séquences dans le but de les analyser séparément.

## **II.6. Mécanismes de déformation des PSA lors du décollement**

Comme nous l'avons vu, un adhésif doit être capable, lors de son décollement, de caviter pour fibriller et dissiper ainsi une énergie importante. Néanmoins, ce mécanisme ne se produit pas toujours : on peut aussi observer une rupture par propagation de fracture. Ces deux mécanismes sont en fait en compétition, le mécanisme qui se produira étant celui qui nécessitera le moins d'énergie pour relaxer les contraintes induites dans le matériau lors de la séparation du lien.

Cette partie a pour objet d'explicitier ces deux mécanismes et de mettre en évidence les paramètres qui contrôlent cette compétition.

## II.6.1. La courbe de tack

### II.6.1.1. Paramètres descriptifs

Pour décrire la courbe de tack d'un adhésif, on représente la partie relative à la séparation du lien. On peut représenter cette courbe dans les coordonnées brutes de la mesure (force en fonction du temps), mais il est préférable d'utiliser des paramètres physiques renormalisés. On trouvera ainsi plus fréquemment des courbes représentant la contrainte  $\sigma$  en fonction du déplacement ou de la déformation.

La contrainte  $\sigma$  correspond à la force  $F$  normalisée par l'aire de contact maximale  $A_{max}$  atteinte durant le test entre la sonde et l'adhésif (Équation I-96), le déplacement étant celui de l'indenteur au cours de la traction. L'intégrale de cette courbe représente l'énergie de tack  $W_{adh}$  par unité de surface, énergie nécessaire à la séparation de l'assemblage adhésif/indenteur (Équation I-97).

$$\sigma \text{ (Pa)} = \frac{F \text{ (N)}}{A_{max} \text{ (m}^2\text{)}} \quad \text{Équation I-96}$$

$$W_{adh} \text{ (J} \cdot \text{m}^{-2}\text{)} = \int_0^{h_{max}} \sigma(h) dh \quad \text{Équation I-97}$$

$h_{max}$  correspond au déplacement effectué jusqu'à la rupture du lien.

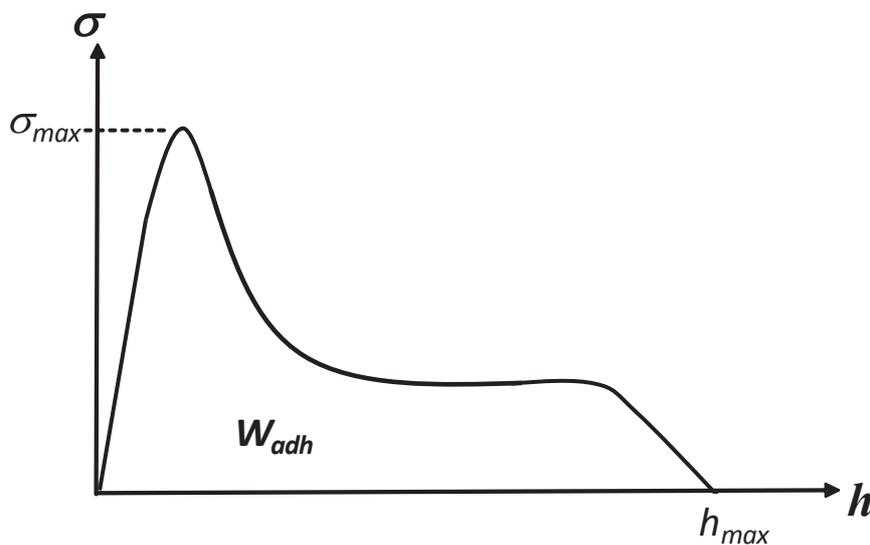


Figure I-58 : Courbe de tack et paramètres descriptifs.

Cette courbe (Figure I-58) permet de quantifier les propriétés de tack par différents paramètres : la contrainte maximale  $\sigma_{max}$ , le déplacement maximal  $h_{max}$ , qui caractérise l'allongement maximal qu'un adhésif peut subir avant la rupture et l'énergie de tack  $W_{adh}$ .

Un autre paramètre, tout aussi important, qui n'apparaît pas sur cette courbe est le type de rupture : suivant que la rupture du lien se fait dans la masse de l'adhésif ou à l'interface adhésif/indenteur, on

parle de rupture cohésive ou interfaciale. Le type de rupture est souvent défini de manière visuelle, en regardant s'il reste du polymère sur l'indenteur.

### II.6.1.2. Allure typique d'une courbe et mécanismes associés

On considère qu'une courbe de tack typique d'un bon adhésif présente les caractéristiques suivantes : la contrainte augmente jusqu'à atteindre un pic de contrainte suivi d'un plateau de plus faible valeur. La contrainte chute ensuite brutalement et devient nulle lorsque la séparation entre l'adhésif et l'indenteur est totale.

Lakrouit *et al.* [142], grâce à un montage optique, ont pu associer à chacune de ces étapes des mécanismes précis (Figure I-59). Plus récemment et sur un système de décollement similaire, Doï *et al.* [154] ont permis la visualisation en 3 dimensions de la croissance des cavités.

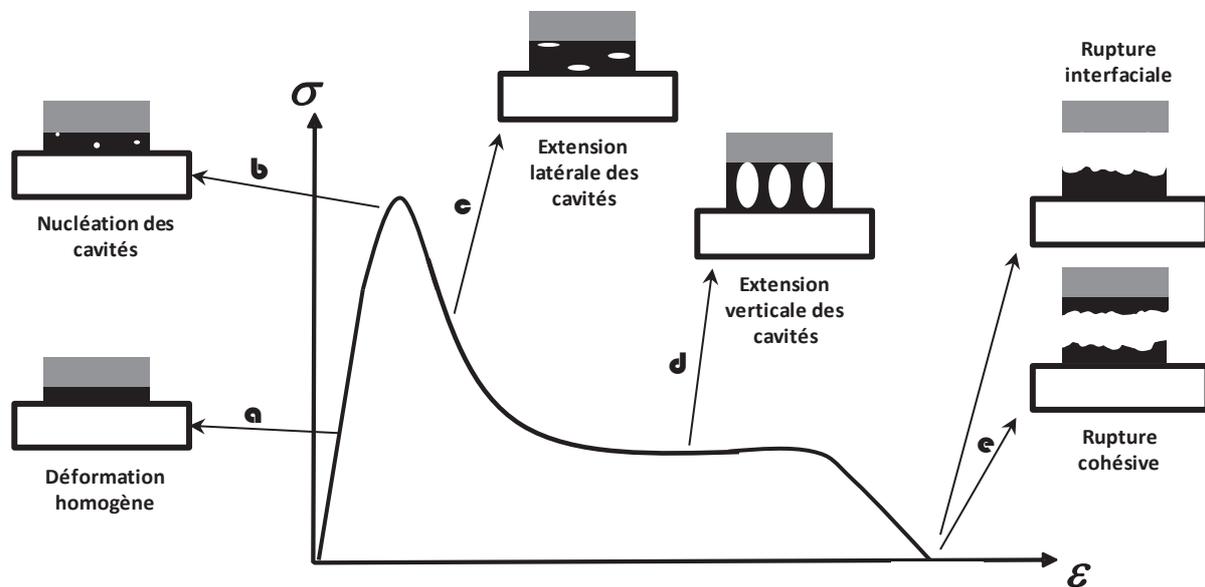


Figure I-59 : Courbe de tack standard et phénomènes associés.

Ils décrivent la séquence de phénomènes suivante :

- la contrainte augmente linéairement avec le déplacement de l'indenteur et correspond à une déformation homogène du film adhésif,
- la contrainte varie de façon moins rapide et passe par un maximum. Cette séquence est associée à la nucléation des cavités qui apparaissent dans le volume de l'adhésif ou à l'interface adhésif/indenteur,
- durant la décroissance de la force, ces cavités grandissent latéralement jusqu'à atteindre une certaine taille latérale,

d) elles s'allongent alors dans le sens de la traction (extension verticale des cavités). On tire alors sur les murs d'adhésif qui entourent ces bulles : ce phénomène, aussi appelé fibrillation, est associé au plateau de contrainte,

e) ensuite, sous l'effet de la dépression dans les cavités "allongées", l'air pénètre dans ces cavités et les parois d'adhésif les entourant se rompent en formant des murs isolés : la force chute alors jusqu'à la rupture du lien. La rupture peut être adhésive (les murs se décollent totalement de l'indenteur) ou cohésive (les murs cassent en laissant du polymère à la surface de l'indenteur).

La qualité d'un bon adhésif ( $W_{adh}$  élevée, plateau élevé et long) viendra ainsi en partie de sa capacité à fibriller. Ces "cavités allongées" peuvent s'étendre sur plusieurs millimètres (alors qu'au départ le film d'adhésif est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ) et participent ainsi activement à l'énergie de tack (la partie liée à la fibrillation peut dans certains cas contribuer jusqu'à 80% à l'énergie mesurée).

### II.6.2. Sollicitation de l'adhésif : importance du confinement

Lors de la séparation, le matériau est sollicité en traction (au centre) ainsi qu'en cisaillement (aux bords). L'importance relative de ces deux sollicitations peut être quantifiée par le rapport d'aspect  $a/h$  (ou confinement) de l'adhésif, où  $a$  est la taille latérale de contact entre l'adhésif et l'indenteur et  $h$  l'épaisseur de l'adhésif.

Suivant sa valeur, on observera plutôt une rupture par propagation de fracture par les bords ou la cavitation (au centre).

En effet, lorsque le film est très peu confiné ( $a/h$  très petit), des études [155] ont montré que les contraintes imposées à l'adhésif lors de la séparation sont maximales aux bords (cisaillement). Lors du décollement, la rupture du lien aura alors tendance à se faire par propagation de la fracture par les bords

A l'inverse, lorsque le matériau est très confiné ( $a/h$  très grand), on montre qu'il est soumis à une dépression très élevée au centre de l'échantillon [156], on observera ainsi plutôt de la cavitation (traction).

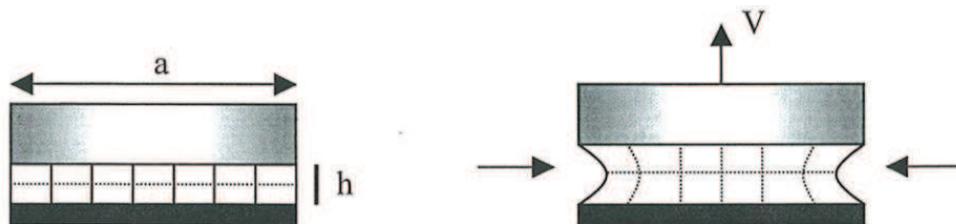


Figure I-60 : Sollicitations d'un adhésif lors de la traction effectuée par la sonde.

### II.6.3. Rupture par fracture viscoélastique par les bords

Une fracture correspond à la propagation de fissures préexistantes dans le matériau.

Dans un matériau élastique, cette propagation ne peut s'effectuer, suivant l'analyse de Griffith [157], que si la diminution de l'énergie élastique engendrée par une extension de la fissure est supérieure à l'énergie requise pour la création de nouvelles surfaces. La résistance à la propagation est caractérisée par le terme  $G_0$  appelé taux critique de restitution d'énergie. Nous rappelons que ce paramètre, mesuré par la méthode JKR (paragraphe II.5.3.3.1), correspond à l'énergie minimale au-delà de laquelle une fracture peut se propager à l'interface et représente la contribution interfaciale à la dissipation.

Pour les systèmes viscoélastiques, un modèle de rupture du lien par les bords a été développé par de Gennes [158] (Figure I-61).

L'idée principale est de considérer que les différentes zones de la fracture ne sont pas sollicitées aux mêmes fréquences et que les propriétés rhéologiques mises en jeu sont alors différentes.

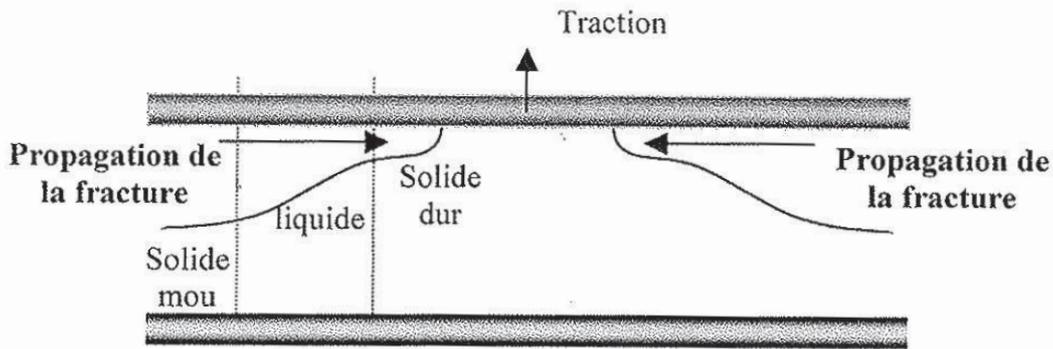
Ainsi, dans le cas d'un élastomère, caractérisé par une module  $G'_\infty$  aux fréquences élevées et  $G'_0$  aux basses fréquences et décrit par un unique temps de relaxation  $\tau$ , la fracture viscoélastique peut se décomposer en trois zones :

- près de la tête de fracture, les contraintes et les déformations sont très importantes, le matériau se comporte comme un solide élastique de module  $G'_\infty$ ,
- plus loin de la tête de fracture, où les contraintes et les déformations sont plus faibles, le matériau se comporte comme un liquide de viscosité  $\tau G'_\infty$ ,
- enfin, loin de la tête de fracture, le matériau est sollicité à des fréquences faibles et se comporte alors comme un solide mou.

La dissipation d'énergie a lieu essentiellement dans la zone liquide, l'énergie d'adhésion  $G$  s'écrit alors :

$$G = G_0 \frac{G'_\infty}{G'_0} \quad \text{Équation I-98}$$

$G_0$  étant l'énergie minimale au-delà de laquelle une fracture peut se propager à l'interface.



**Figure I-61 : Représentation schématique de la fracture viscoélastique par les bords d'après le modèle de de Gennes.**

De Gennes a décrit la forme de la fissure par un modèle de "trompette élastique". Cette forme a été observée par Ondarçuhu lors de l'étude des propriétés d'adhésion d'une sonde sphérique sur un silicone très visqueux [159, 160].

De façon générale, cette approche schématique montre que la dissipation associée à la propagation d'une fracture est d'autant plus importante que le matériau est dissipatif. Alors que, dans le cas d'un solide élastique parfait, la fracture se propage par les bords à la vitesse du son ( $G = G_0$ ), la viscoélasticité du matériau se révèle être un frein important à cette propagation.

La rupture du lien par les bords est surtout observée en utilisant la géométrie JKR (sonde sphérique) et pour des films très peu confinés. Dans le cas d'une sonde plate (films confinés) ce mécanisme se produit rarement, l'énergie dissipée par la propagation d'une fracture par les bords serait trop importante : le matériau préfère soulager les contraintes en cavitant.

#### **II.6.4. Rupture par cavitation**

La nucléation d'une cavité dans une couche viscoélastique est un problème complexe, qui a été beaucoup discuté dans la littérature ; un article en décrit les éléments essentiels [161]. Une des premières études expérimentales du procédé de cavitation a été effectuée par Gent et Lindley qui ont étudié le développement des cavités dans un caoutchouc réticulé en utilisant la fameuse géométrie du jeton de poker où un disque est déformé en tension entre deux mors rigides [162]. Ils ont montré que la rupture de la couche se produisait par la formation de cavités quand la contrainte appliquée était de l'ordre du module élastique. Théoriquement, ils ont discuté l'expansion d'une cavité préexistante dans un milieu hyper élastique homogène et ont prédit qu'une cavité pouvait s'étendre rapidement quand la contrainte hydrostatique appliquée atteignait :

$$\sigma_{cav} = 5E/6 \quad \text{Équation I-99}$$

où  $E$  est le module d'Young.

Dans sa thèse, Arnaud Chiche [163] a étudié en détail l'effet de la rugosité de surface de l'adhérant et de l'épaisseur de la couche adhésive durant le procédé de cavitation. Il a associé la contrainte

maximum de décollement  $\sigma_{max}$  au développement massif des cavités et a distingué deux cas : (i) si de grands défauts initiaux sont existants et s'ils sont nombreux (surface rugueuse, couche adhésive pré-endommagée), la contrainte maximum est indépendante de l'épaisseur de la couche, indiquant que le procédé de cavitation est contrôlé par une contrainte critique, (ii) au contraire, si les défauts initiaux sont petits et peu nombreux (surface lisse),  $\sigma_{max}$  diminue quand la surface du film augmente dans la gamme de 50 à 200  $\mu\text{m}$ , suggérant que le procédé de cavitation est contrôlé par la restitution d'énergie critique, précédemment emmagasinée dans la couche adhésive. De plus, dans le régime des petits défauts, la valeur de  $\sigma_{max}$  est supérieure à celle dans le régime des "grands défauts", ce qui implique que  $\sigma_{max}$  n'est pas uniquement une propriété du matériau, mais également dépendante de la population de défauts.

La cavitation a été observée dans de nombreuses expériences aussi bien en pelage [130] qu'en tack [142].

Lorsqu'un matériau confiné est étiré, l'extensibilité volumique quasi nulle du matériau ne permet pas de compenser le déplacement vertical imposé lors de la traction. Il est soumis à une pression hydrostatique qui peut devenir négative. Lorsque la pression à l'intérieur du matériau devient suffisamment faible, la déformation ne s'effectue plus de manière homogène et l'apparition d'une cavité devient énergétiquement favorable.

#### II.6.4.1. Origine des cavités

L'origine des cavités est reliée à l'expansion de microbulles présentes dès le départ à l'interface adhésif/sonde ou dans le volume de l'adhésif [142].

Les microbulles présentes à l'interface sont probablement des bulles d'air piégées au moment du contact par la rugosité de la sonde ou de l'adhésif [164]. Les bulles présentes dans la masse du matériau peuvent, quant à elles, être la conséquence de la présence de gaz dissous dans l'adhésif, de défauts mal mouillés par l'adhésif (poussières ... ) [165], ou de fissures internes [162] par exemple.

On parle de cavités lorsque les bulles atteignent des tailles macroscopiquement visibles (quelques dizaines de microns environ).

#### II.6.4.2. Effet ventouse des bulles à l'interface

Gay et Leibler [164] ont montré que la présence de bulles à l'interface peut jouer un rôle très important. En effet, les microbulles piégées à l'interface sont initialement remplies d'air (pression atmosphérique). Lorsque le matériau est soumis à une contrainte suffisante, les microbulles grandissent de manière très importante, la pression à l'intérieur des cavités diminue fortement et devient très inférieur à la pression atmosphérique. Ces cavités agissent alors comme des micro ventouses, elles renforcent l'interface et favorisent donc la fibrillation au détriment de la fracture.

### II.6.4.3. Nucléations des cavités

La nucléation des cavités a été initialement décrite pour les caoutchoucs, par Gent *et al.* [162, 165, 166].

Dans un matériau purement élastique, le modèle prévoit qu'une microbulle sphérique dans le volume adhésif doit, pour grandir, lutter contre l'élasticité du matériau et la pression de Laplace [165].

Kaelble [167, 168] a adapté ce modèle aux matériaux viscoélastiques ou liquides en considérant toujours des bulles sphériques situées cette fois-ci dans la masse ou à l'interface.

Selon ces modèles, la tension de surface ne joue un rôle que lorsque la taille initiale de la microbulle est suffisamment petite ( $<1 \mu\text{m}$ ), dans le cas contraire, les microbulles doivent lutter essentiellement contre l'élasticité du matériau.

Plus récemment, Gay et Leibler ont développé un modèle purement élastique considérant des bulles piégées à l'interface et de forme relativement plane [164]. Cette géométrie plane est, contrairement aux modèles de Gent et Kaelble, a priori plus réaliste pour décrire la forme des bulles piégées à l'interface.

Ces observations, en assez bon accord avec les modèles de Gent et Kaelble, soulignent que la nucléation des cavités semble être principalement contrôlée, dans le cas où l'interface n'est pas un paramètre limitant, par les propriétés élastiques de l'adhésif aux faibles déformations.

Dans le cas où l'interface joue un rôle important, le module élastique n'est plus le seul paramètre qui gouverne la contrainte seuil :  $G_0$ , l'énergie à partir de laquelle une fracture peut se propager, intervient aussi. Son influence est difficilement quantifiable mais il semble que dans ce cas la nucléation se produise pour des contraintes beaucoup plus faibles [169] que celles observées lorsque l'interface n'est pas un facteur limitant.

### II.6.4.4. Extension latérale des cavités : compétition entre fracture interfaciale interne et fibrillation

Il est observé qu'après leur apparition, les cavités grandissent dans le plan du lien adhésif/indenteur. Cette croissance latérale des cavités correspond sur la courbe de tack à la chute de force après le pic. Une représentation des différents types de croissance des cavités est schématisée Figure I-62.

Dans certains cas, les cavités à l'interface (cas a) ou dans le volume (cas b) grandissent jusqu'à atteindre une taille limite  $d$  avant de croître essentiellement dans le sens de la traction et donner lieu à la fibrillation. La croissance des cavités semble alors être gouvernée, comme la nucléation, par le module élastique du matériau. On appellera ce type de cavitation : cavitation volumique.

Dans d'autres cas (cas c), les cavités interfaciales grandissent jusqu'à leur coalescence et le lien adhésif se rompt à l'interface. La croissance des cavités s'apparente alors à la propagation de fissures interfaciales internes. La croissance des cavités, comme leur nucléation, n'est en fait plus gouvernée uniquement par l'élasticité du matériau mais aussi par l'interface.

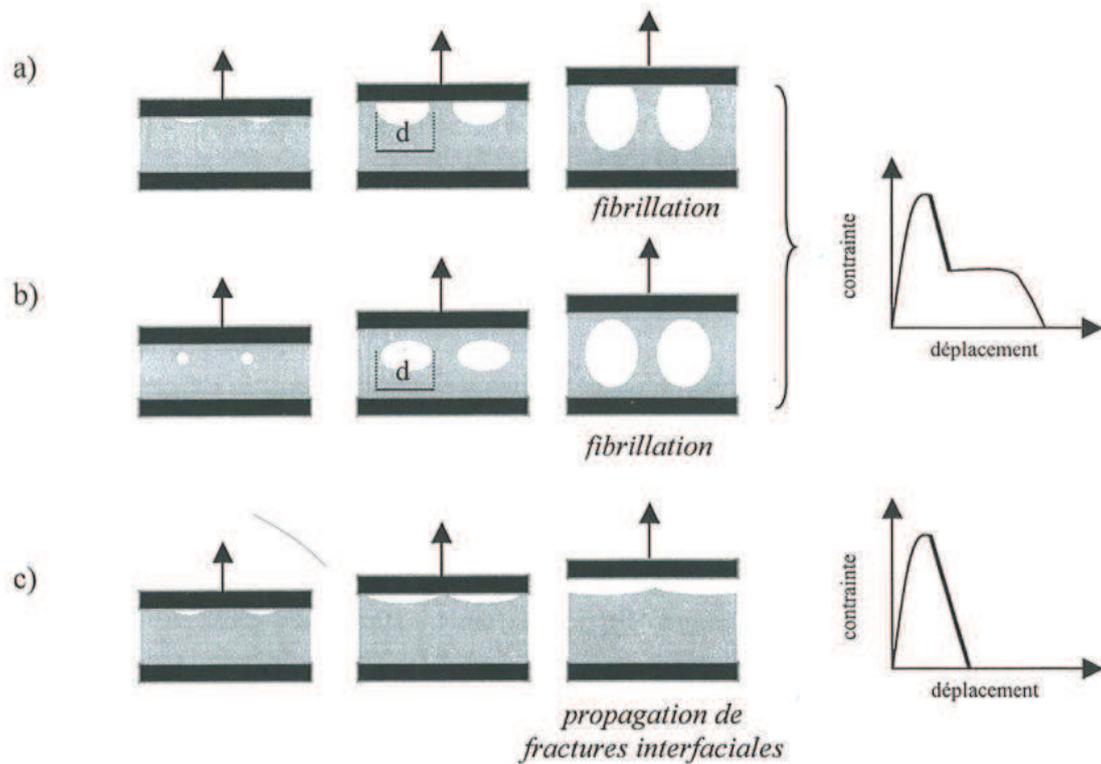


Figure I-62 : Différents types de croissance latérale des cavités et courbes de tack associées.

De nombreuses études [169-171] ont montré que, pour une géométrie de test donnée, la croissance des cavités est gouvernée essentiellement par le rapport  $G_0/E$  où :

- $E$  est le module élastique de l'adhésif,
- $G_0$  est le taux critique d'énergie de restitution à partir duquel une fracture interfaciale peut se propager. Il caractérise la contribution de l'interface à la dissipation et est responsable de la rupture par propagation de fractures internes interfaciales.

Le rapport  $G_0/E$  quantifie la relation entre énergie dissipée à l'interface et énergie stockée dans le volume de l'adhésif.

Selon sa valeur les mécanismes sont différents. Par exemple :

- pour des valeurs de  $G_0/E$  faibles (module élevé et/ou  $G_0$  faible) : l'interface ne peut supporter les contraintes induites par la traction du matériau, l'énergie de propagation des fissures internes est atteinte pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil nécessaire à la cavitation volumique : la croissance des bulles se fait par propagation de fracture interfaciale,
- pour des valeurs de  $G_0/E$  élevées : l'énergie nécessaire à la propagation de fracture est trop élevée, le matériau préférera soulager ses contraintes en fibrillant.

## II.6.5. Fibrillation

### II.6.5.1. Formation de la structure fibrillaire

La plupart du temps, pour un PSA dans la géométrie du probe tack test, le mécanisme d'initiation est la cavitation en volume et les cavités grossissent jusqu'à une taille approchant l'épaisseur de la couche adhésive. A ce stade, il semble que deux types de comportement soient possibles : croissance verticale et fibrillation ou expansion interfaciale et coalescence. On observe une transition entre la propagation interfaciale et la croissance en volume des cavités quand la vitesse de la fissure interfaciale diminue de façon importante jusqu'au point où la croissance verticale des cavités est préférée.

Expérimentalement, si le mécanisme d'initiation est par fissures internes interfaciales, la coalescence de ces fissures est toujours observée [171]. En revanche, pour des valeurs de  $G_0/E$  plus élevées, trois situations sont possibles :

- les cavités croissent mais ne coalescent pas. C'est la situation observée pour les fluides viscoélastiques simples et ceci conduit à une rupture cohésive [143, 152, 172],
- les cavités croissent légèrement à l'interface mais ne coalescent pas et forment une mousse. Cette situation est typique des adhésifs à base de copolymères à blocs [163, 169],
- les cavités croissent à l'interface et coalescent menant à une rupture avec des degrés variables d'extension des fibrilles. Cette situation est reportée par exemple pour les adhésifs repositionnables.

Lorsque les cavités ont atteint une taille latérale limite sans coalescer, leur croissance se fait alors dans le sens de la traction par élongation des murs d'adhésif les entourant. Cette croissance verticale des cavités, appelée fibrillation, se manifeste sur la courbe de tack par un plateau de contrainte [142].

La fibrillation a un rôle majeur car elle contribue de manière considérable à la dissipation d'énergie (les murs peuvent s'allonger sur plusieurs millimètres sans se rompre).

La croissance verticale de ces murs met en jeu les propriétés rhéologiques non linéaires élongationnelles de l'adhésif et reste, pour cette raison, un phénomène complexe.

Néanmoins, en négligeant dans un premier temps le rôle de l'interface, on peut imaginer que l'élongation verticale des murs se fait par striction et/ou transfert de matière d'un pied du mur vers le centre [173] (Figure I-63), le poids de chacun de ces mécanismes étant bien entendu régi par les propriétés rhéologiques de l'adhésif (en élongation). Ainsi, si l'adhésif n'est pas très cohésif, on favorisera la striction, à l'inverse si l'adhésif est très cohésif, on favorisera le transfert.

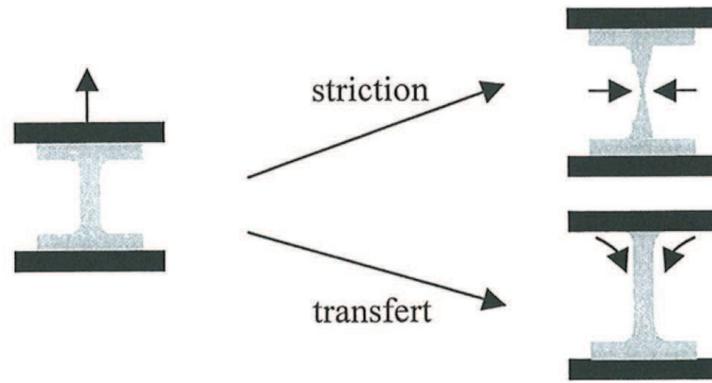


Figure I-63 : Les deux types de déformation des murs.

#### II.6.5.2. Fibrillation et détachement final

Quand les cavités se sont étendues latéralement sans coalescer, la dernière étape du procédé de détachement consiste en l'élongation des murs séparant les cavités dans la direction de traction. Ce mécanisme implique qu'il y ait une orientation progressive des chaînes polymères dans la direction de traction.

Une fois que la plupart des chaînes polymères est orientée, la contrainte sur les fibrilles peut augmenter à nouveau causant soit une instabilité et une rupture cohésive des fibrilles, soit le détachement des pieds des fibrilles de l'adhérent (rupture adhésive), suivant un équilibre subtil entre les propriétés élongationnelles de l'adhésif et le paramètre interfacial  $G_C$ , comme il a été décrit dans les tests de pelage de Gent et Petrich [125].

Même si le procédé de fibrillation peut représenter plus de 80% de l'énergie totale d'adhésion, aucun traitement analytique quantitatif de cette extension et de la rupture finale n'existe à ce jour.

#### II.6.6. Synthèse

Le décollement d'un adhésif lors d'une expérience de tack engendre, pour soulager ses contraintes, différents mécanismes de déformation qui sont en compétition : une rupture par propagation de fractures par les bords ou par cavitation (suivie ou non de fibrillation).

Il a été montré que les paramètres influençant les différents types de rupture sont gouvernés par le confinement, car il définit la répartition des contraintes au sein du matériau lors de la traction ainsi que le rapport  $G_0/E$ , qui définit la capacité de l'interface à supporter les déformations volumiques du matériau sans céder.

Récemment Crosby *et al.* se sont intéressés au rôle du confinement sur les mécanismes mis en jeu au départ du décollement et prédisent trois types de mécanismes en fonction des paramètres  $G_0/E$   $a$  et  $a/h$  [170]. Les différentes situations rencontrées expérimentalement sont résumées sur la Figure I-64. La fissure externe représente le cas d'une propagation de fracture par les bords. La fissure

interne représente la cavitation à l'interface adhésif/indenteur dont l'expansion donne lieu à une propagation rapide de fissure. La cavitation volumique représente le cas de cavités qui se forment à/ou proche de l'interface et dont l'expansion donne lieu au phénomène de fibrillation.

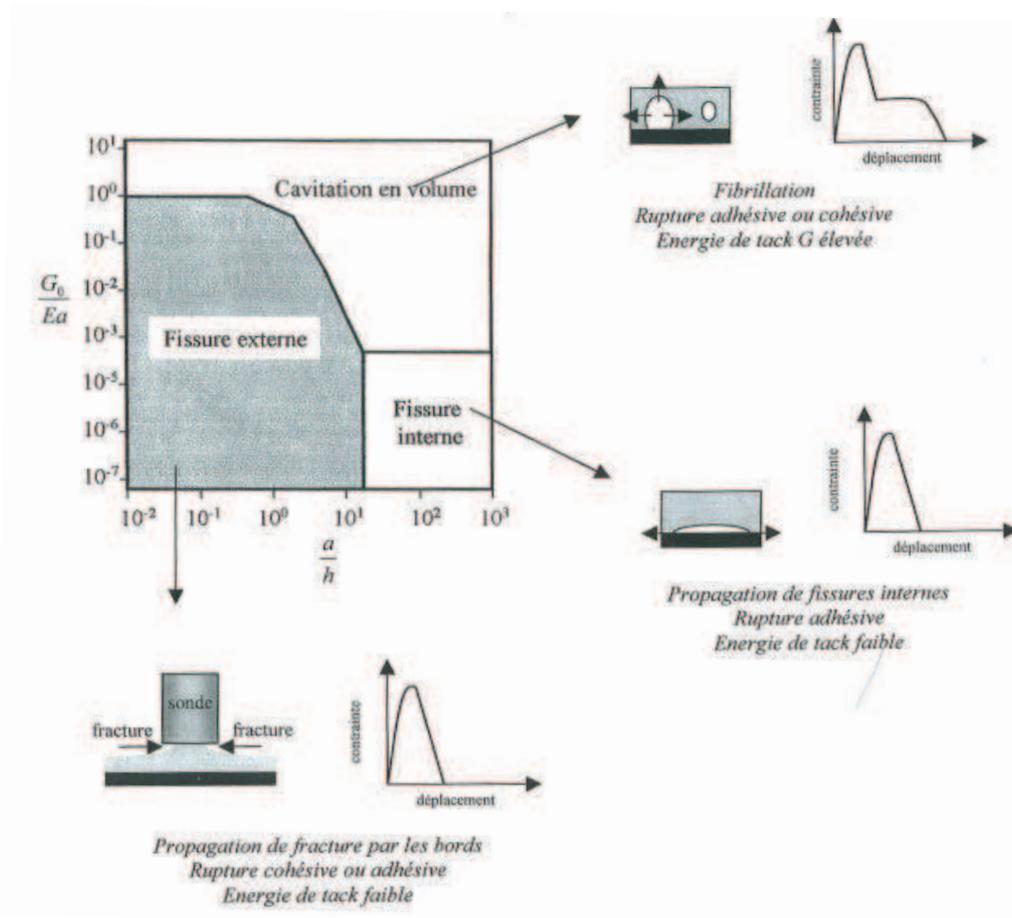


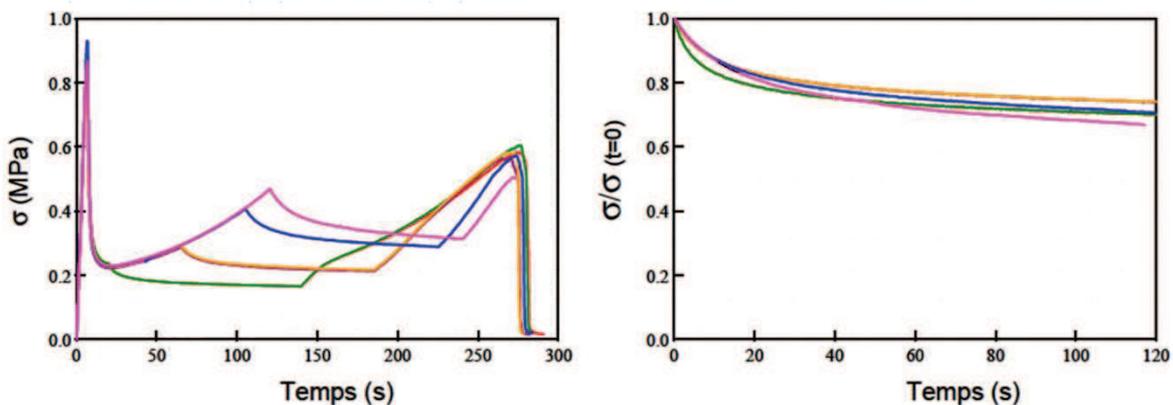
Figure I-64 : Représentation des différents types de rupture et courbes de tack associées [88].

Cette représentation permet de concevoir d'une façon globale l'influence de l'épaisseur et du rapport  $G_0/E$  sur les mécanismes de décollement pour tout type de test. Ainsi, à faible confinement, comme tel est le cas de tests de type JKR ( $a/h < 1$ ), on observe plus facilement des propagations de fissures (par les bords), tandis qu'à fort confinement, généralement utilisé pour les expériences de probe tack avec un indenteur plat ( $a/h \ll 1$ ), les mécanismes se font par cavitation (volumique donnant lieu à la fibrillation ou par propagation de fissures internes).

Les propriétés viscoélastiques du matériau ont un rôle particulièrement important. De manière générale, par comparaison avec un comportement purement élastique, le caractère viscoélastique du matériau permet de freiner la propagation de la fracture et favorise la cavitation. Lorsque la surface n'est pas un paramètre limitant, la cavitation semble être contrôlée par le module élastique de l'adhésif aux faibles déformations. La fibrillation quant à elle est liée aux propriétés viscoélastiques élongationnelles aux grandes déformations et reste difficilement modélisable.

Sachant que la propagation de fractures (internes ou externes) dissipe assez peu d'énergie, la fibrillation doit être recherchée pour obtenir une adhésion élevée (énergie de tack élevée). Il existe un nombre conséquent de manières de jouer sur les propriétés des matériaux ou sur les surfaces pour la favoriser. Dans la partie suivante nous nous intéressons à l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés de tack.

Au sujet de la dissipation de l'énergie dans les fibrilles, Creton [174] précise ce point sur la base d'expériences spécifiques. Pour un même adhésif, des expériences de tack ont été menées en stoppant le test pendant l'étirement des fibrilles puis en maintenant constante la position entre les deux plateaux. L'évolution de la contrainte en fonction du temps à partir de cet arrêt a alors été enregistrée (Figure I-65). Le résultat indique que les fibrilles relaxent relativement peu montrant que la dissipation a principalement lieu au cours du décollement final. Il avance donc qu'au final ce serait peut-être l'énergie élastique maximale que peut stocker l'adhésif qui serait la variable de contrôle et non la dissipation visqueuse durant le mécanisme de détachement.



**Figure I-65 : Contrainte en fonction du temps pour une série de tests de tack effectués sur le même adhésif mais avec des arrêts des moteurs à différents points de la phase d'extension des fibrilles. La courbe de droite montre les courbes de relaxation uniquement, toutes normalisées à leur valeur au moment où les moteurs sont stoppés. Le temps d'arrêt est de dix secondes et la vitesse de décollement est de  $0.01 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ces résultats obtenus pour un adhésif permanent à base de copolymères à blocs montre le caractère élastique des fibrilles [174].**

## **II.7. Paramètres influençant les propriétés de tack**

Pour qu'un adhésif développe de bonnes propriétés de tack, il faut tout d'abord qu'il puisse établir rapidement un bon contact avec la surface et dissiper ensuite beaucoup d'énergie lors de son retrait. De plus, on préférera en général qu'il rompe de manière interfaciale de sorte à ne laisser aucun résidu sur la surface.

Ces aptitudes sont contrôlées, comme nous l'avons vu, par les propriétés viscoélastiques du matériau mais aussi par l'état de l'interface adhésif/indenteur (tension de surface, rugosité), l'interface devant être capable de soutenir de grandes déformations sans céder.

Dans cette partie, nous aborderons l'influence de différents paramètres sur les propriétés de tack des matériaux. Avant d'explicitier les différents paramètres moléculaires et structuraux qui permettent de

moduler les propriétés du matériau, nous présenterons dans un premier temps quelques critères viscoélastiques empiriques existant pour prédire le tack des adhésifs. Nous traiterons ensuite l'influence des paramètres liés au dispositif expérimental (vitesse, température, temps et pression de contact) puis nous évoquerons l'influence des paramètres surfaciques.

### **II.7.1. Critères viscoélastiques empiriques**

Un adhésif doit pouvoir se déformer à la fois lors de la formation du lien pour mouiller correctement la surface et lors de la séparation pour dissiper un maximum d'énergie. Afin de prédire ces aptitudes, des critères ont été établis à partir des courbes rhéologiques dans le domaine linéaire.

Sur la base de ces données empiriques, Dahlquist a observé qu'au-delà d'un certain module élastique  $E$ , les adhésifs perdaient sensiblement leurs propriétés de tack [118]. Ce critère, appelé critère de Dahlquist, déjà abordé au paragraphe II.4.5.1, postule qu'un adhésif a la capacité d'avoir du collant si sa complaisance en compression au bout d'une seconde est supérieure à  $10^6 \text{ Pa}^{-1}$ . En termes de module de cisaillement, ce critère donne une limite de  $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  pour une sollicitation de l'ordre du Hertz.

Depuis, Chang a montré que les propriétés d'adhésion sont optimales dans une fenêtre viscoélastique de l'espace  $G' - G''$  [175]. Il fixe des critères sur  $G'$  et  $G''$  en fonction de deux fréquences. L'une correspond à la sollicitation lors de la phase de contact (généralement à basse fréquence), l'autre correspond à la sollicitation engendrée lors du décollement (généralement à haute fréquence). Il distingue ainsi plusieurs domaines suivant les propriétés recherchées et définit une zone centrale, correspondant aux PSA classiques, où les propriétés sont optimales pour  $G'$  et  $G''$  situés dans la région de plateau caoutchoutique et compris entre  $10^4$  à  $10^5 \text{ Pa}$ .

L'idée sous-jacente de ces critères est qu'un adhésif doit posséder un module élastique suffisamment faible (être suffisamment mou) pour établir un bon contact avec le substrat et qu'il doit présenter un module de perte suffisamment élevé afin de dissiper un maximum d'énergie et conduire ainsi à une forte énergie d'adhésion. Remarquons aussi que le module élastique ne doit pas être trop faible afin que l'adhésif ait une certaine tenue ainsi qu'une bonne résistance au cisaillement.

La connaissance des propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire des adhésifs peut être un outil important pour en ajuster les propriétés de tack. La majorité des comportements observés lors d'une expérience de tack sont d'ailleurs expliqués à partir des paramètres tirés de cette courbe (temps de désenchevêtrement, module de plateau, viscosité, ...).

Cette approche reste néanmoins limitée. Tout d'abord, elle ne tient pas du tout compte des surfaces mises en jeu. Ensuite, et surtout, une telle courbe rhéologique n'a de sens que pour les faibles déformations (domaine linéaire). Or, comme nous l'avons vu, les adhésifs, lors de la séparation du lien, sont soumis à de très grandes déformations (ex : fibrillation).

## II.7.2. Influence des paramètres moléculaires

Comme les propriétés viscoélastiques d'un polymère dépendent des paramètres moléculaires du matériau, on s'attend à ce qu'ils jouent un rôle important sur les propriétés de tack. Certains d'entre eux ( $T_g$ , masse molaire entre enchevêtrements  $M_e$ ) sont directement liés à la nature même des monomères utilisés ; d'autres (masse molaire, réticulation) découlent des méthodes de synthèse.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés de tack [176].

### II.7.2.1. Masse molaire moyenne entre nœuds d'enchevêtrement $M_e$

La masse molaire entre enchevêtrements, qui dépend uniquement de la nature chimique des polymères, est un paramètre tout à fait déterminant pour l'obtention de bonnes propriétés de tack.

En effet, pour un homopolymère, le module de plateau  $G_N^0$  étant inversement proportionnel à  $M_e$ , ce paramètre déterminera ainsi l'aptitude de l'adhésif à se déformer à la fois lors de la formation du lien (mouiller la surface) et ensuite lors de la séparation (résister aux grandes déformations).

Zosel a montré que seuls les polymères enchevêtrés ayant des valeurs de  $M_e$  supérieures à  $1.10^4$  g.mol<sup>-1</sup> sont capables de fibriller, les autres se rompant par propagation de fracture à l'interface [177]. Cette valeur critique pour  $M_e$  est d'ailleurs en parfait accord avec le critère de Dahlquist, qui énonce qu'un adhésif doit avoir un  $G_N^0$  inférieur à  $3.10^5$  Pa pour posséder de bonnes propriétés de tack.

### II.7.2.2. Masse molaire moyenne et indice de polymolécularité

Une étude basée sur des homopolymères isomoléculaires [178] a montré que l'énergie de tack présente un optimum avec la masse molaire des chaînes (Figure I-66).

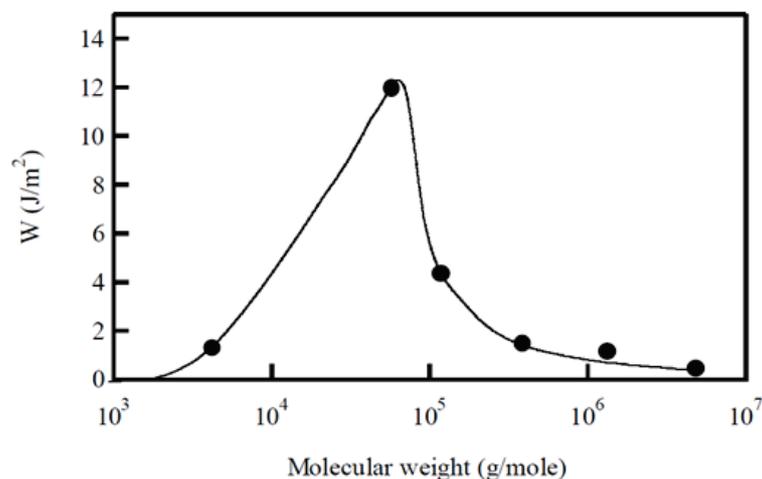


Figure I-66 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la masse molaire moyenne en masse pour un polyisobutylène de faible polymolécularité [178].

On peut tenter d'interpréter ces résultats de la manière suivante :

- pour des masses molaires trop petites, le polymère n'est pas enchevêtré : il n'a pas de tenue mécanique et se comporte comme un liquide visqueux. Il peut alors certes établir un très bon contact avec la surface, mais ne peut pas produire d'importantes dissipations viscoélastiques et il conduit donc à une faible énergie de tack,
- lorsque les chaînes sont enchevêtrées, le temps caractéristique de désenchevêtrement  $\tau_d$  et donc la viscosité augmentent avec la masse molaire selon une loi en puissance :  $\tau_d \propto M^{3.4}$ . Les murs, durant la fibrillation, sont plus stables et participent ainsi à l'augmentation de l'énergie de tack. Néanmoins lorsque la masse molaire devient trop élevée,  $\tau_d$  devient beaucoup long que les temps impliqués dans une expérience de tack. Le matériau ne peut plus fluer. On tend alors vers un comportement élastique qui n'est satisfaisant ni pour la formation ni pour la séparation du lien (rupture par propagation de fracture à l'interface).

Dans le cas des polymères monodisperses, caractérisé par un unique temps de relaxation, la gamme des masses molaires pour laquelle les propriétés de tack sont optimales est assez étroite (5-10 fois la masse molaire entre nœuds d'enchevêtrement  $M_c$  [179]). Afin de l'élargir, pratiquement, on joue sur l'indice de polymolécularité, une large distribution de masses molaires permettant d'élargir le spectre des temps de relaxation des polymères.

### II.7.2.3. Masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation $M_r$

De manière analogue à la masse molaire, il existe un degré de réticulation optimal conduisant aux meilleures propriétés de tack. Contrairement aux nœuds d'enchevêtrements (réticulation physique), les nœuds de réticulation sont permanents (réticulation chimique). Leur présence permet d'augmenter la tenue mécanique des adhésifs (résistance au cisaillement et aux grandes déformations) mais peut à partir d'un certain point réduire leur capacité à se déformer [177, 179, 180].

En fait, en admettant que les chaînes sont enchevêtrées, la masse molaire entre deux nœuds de réticulation  $M_r$  doit être supérieure à la masse molaire entre deux nœuds d'enchevêtrement  $M_e$ . Lorsque le rapport  $M_r/M_e$  tend vers 1, le polymère tend vers un comportement très élastique et le désenchevêtrement des chaînes est impossible ( $\tau_d$  infini). La fibrillation est alors inhibée et le lien rompt par propagation de fissure interfaciale interne.

Afin de contrôler les propriétés de tack d'un adhésif, nous pouvons ainsi jouer sur les paramètres moléculaires cités ci-dessus, mais d'autres méthodes existent. La formulation avec l'ajout de cire ou de résine tackifiante ainsi que l'utilisation de copolymères sont les solutions utilisées au niveau industriel.

### II.7.3. La formulation

Afin de modifier les propriétés adhésives des matériaux, la base polymère est très souvent formulée avec des additifs (voir paragraphe II.3).

Leur influence sur les propriétés de tack dépend bien sûr de leur compatibilité avec le polymère [181] et de leur  $T_g$ , mais aussi de la fraction massique dans la formulation [178].

### II.7.4. Les copolymères : rôle de la structuration

Une autre méthode utilisée pour moduler les propriétés de tack des adhésifs est de jouer directement sur la nature même des unités constitutives du polymère : on utilise pour cela la copolymérisation.

On peut, par exemple, pour moduler la  $T_g$  de l'adhésif, copolymériser des unités à faible  $T_g$  (poly(acrylate de 2-éthylhexyle) PAEH, poly(acrylate de butyle) PABu, polyisoprène PI, polybutadiène PB) avec des unités à  $T_g$  élevée (poly(méthacrylate de méthyle) PMMA, polystyrène PS, ...).

On peut aussi synthétiser des copolymères ayant les propriétés des PSA sans même avoir recours à la formulation. Il suffit de mettre en œuvre des copolymères, en ajustant les proportions :

- des unités à faible  $T_g$  et  $M_e$  élevée (PAEH, PABu), le polymère doit être mou pour mouiller la surface lors de la formation du lien et se déformer ensuite lors de la séparation,
- des unités à  $T_g$  élevée (PS, PMMA, ...), qui apportent la cohésion nécessaire pour résister de façon notable à de grandes déformations.

Une propriété remarquable des copolymères à blocs est leur capacité à s'organiser en divers microdomaines (micelles, cylindres, lamelles, ...) riches de l'un des constituants et donner lieu à un matériau composite pouvant refléter les caractéristiques des différents blocs.

Ainsi, en choisissant correctement les monomères et leur composition relative, on cherche à obtenir une structure avec des nodules durs dans une matrice molle. Il est admis que la présence de ces nodules augmente la cohésion du matériau (augmentation du module élastique), car ils agiraient comme des nœuds de réticulation [182]. L'intérêt d'utiliser ces systèmes est double :

- les "nœuds de réticulation" créés par la microséparation de phase sont physiques et donc réversibles avec la température. Ils peuvent ainsi être détruits en chauffant (phase isotrope), entraînant une fluidification du matériau, et reconstruits lors du refroidissement. Cette propriété a d'ailleurs été très largement exploitée pour la formulation des adhésifs fusibles à chaud, pour lesquels le dépôt sur une surface ne nécessite pas l'utilisation d'un solvant,
- la densité de ces nœuds de réticulation physique est *a priori* fixée par la composition relative de chaque bloc et est souvent plus facile à contrôler que les réticulations chimiques.

Les copolymères à bloc les plus utilisés sont les copolymères triblocs styrène-diène-styrène (le diène pouvant être l'isoprène, le butadiène, un mélange éthylène/propylène, ...). Ils sont généralement employés dans leur structure micellaire, les nodules durs (PS) étant dispersés dans une matrice continue molle (polydiène) et formulés avec une résine tackifiante compatible avec la matrice.

Pour un tribloc ABA, les deux blocs A peuvent soit se répartir dans deux micelles différentes, le bloc B jouant le rôle de pont entre les micelles, ou bien être incorporés dans la même micelle.

Il a été démontré [134] que l'utilisation de blocs méth(acrylique) engendre une meilleure tenue (résistance) aux intempéries comparée aux segments insaturés des copolymères à blocs à base de styrène SBC (*Styrenic Block Copolymers*), et de plus, améliore l'adhésion [182-184].

Un aspect essentiel des copolymères à blocs, en respectant la formulation adhésive et le façonnage des PSA, est la capacité à générer des structures à microséparation de phase bien définies pour le mélange sélectif des additifs, comme les résines tackifiantes, dans la matrice élastomère. La morphologie microscopique des copolymères à bloc joue un rôle crucial dans les propriétés mécaniques de ces matériaux. Quand la séparation de segments différents dans un copolymère à bloc est dirigée par une répulsion nette, la jonction chimique entre les blocs restreint le procédé à une ségrégation locale, c'est-à-dire, à l'échelle de la longueur de chaîne, menant à des morphologies de microséparation de phase.

Plus récemment, la recherche académique et l'industrie ont montré de l'intérêt pour les copolymères à architectures radiales et en particulier pour leurs propriétés attractives en termes de viscosité, degré de fonctionnalité de fin de chaîne, processabilité et performance mécanique, comparé à leurs homologues linéaires [185-187].

### **II.7.5. Influence des paramètres liés au dispositif expérimental**

Les propriétés viscoélastiques des polymères dépendant de la température et de la fréquence de sollicitation, le tack d'un bon adhésif sera optimisé pour des conditions expérimentales données (température, vitesse, temps et pression de contact).

#### **II.7.5.1. Température**

Une température optimale  $T_m$  de tack a été mise en évidence [178] :

- lorsque  $T < T_m$ , les faibles valeurs de tack s'expliquent par un module élastique trop important qui inhibe la formation d'un bon contact ainsi qu'une dissipation importante lors de la séparation. La rupture se fera à l'interface par propagation de fracture,
- lorsque  $T > T_m$ , le module élastique devient cette fois-ci trop faible. En effet, la formation du contact est certes assurée mais le matériau manque de cohésion pour résister sans rompre dans sa masse à de grandes déformations.

Cette température optimale peut être schématisée comme sur la Figure I-67 . Elle se situe en pratique très au-dessus de la  $T_g$  des polymères (supérieure à 50-70°C pour les polyacrylates et les polydiènes, et 30-50°C pour les copolymères à blocs styréniques).

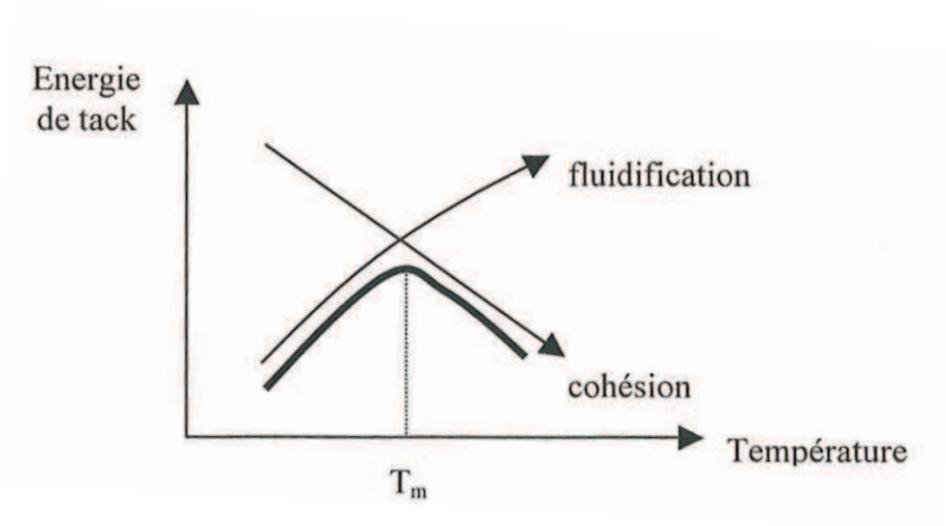


Figure I-67 : Représentation schématique de l'influence de la température sur le tack.

#### II.7.5.2. Vitesse de traction

Le PSA étant un matériau viscoélastique, ses propriétés varient avec la vitesse de sollicitation  $V$  au même titre qu'avec la température. La vitesse de séparation  $V$  est généralement reliée à la fréquence  $\omega_1$  ( $\omega_1 = V/h_0$ ,  $h_0$  étant l'épaisseur initiale du film), imposée par l'expérience au début de la déformation du polymère et à laquelle  $G'$  et  $G''$  peuvent être évalués.

Il existe, de façon similaire à la température, une vitesse  $V^*$  optimale correspondant à la transition d'un régime de séparation par fibrillation à un régime sans fibrillation (propagation de fractures internes interfaciales) [180].

Dans le régime de fibrillation, l'énergie de tack augmente avec la vitesse car le matériau est sollicité à des fréquences plus élevées qui lui permettent de dissiper plus d'énergie ( $G''$  et  $\tan\delta$  augmentent).

Néanmoins, à partir de  $V^*$ , les valeurs de tack chutent brutalement, la fréquence de sollicitation est devenue trop grande et les processus de relaxation des polymères sont inhibés. Le polymère n'a plus "le temps" de se déformer et la rupture se fait alors à l'interface adhésif/indenteur par propagation de fissures internes.

Certains auteurs [142, 178] ont pu appliquer l'équivalence temps-température, fréquemment employée en rhéologie linéaire (faibles fréquences de sollicitations), aux expériences de tack, l'idée étant que les changements observés sur le tack avec la vitesse de sollicitation (associé à  $\omega_1 = V/h_0$ ) sont équivalents aux changements avec la température. Ce point est similaire aux approches proposées sur les expériences de pelage pour divers adhésifs. Cette approche reste néanmoins limitée. D'une part, le principe de superposition en tack peut impliquer des déformations beaucoup plus importantes que celles autorisées en viscoélasticité linéaire. D'autre part, le tack ne dépend pas

uniquement de l'étape de séparation et peut être conditionné par l'étape préalable de formation du lien. Par exemple, Lakrouf a montré que l'application du principe de superposition dépendait du temps  $t_c$  de relaxation imposé lors de l'expérience [142].

### II.7.5.3. Temps et pression de contact

Le temps et la pression de contact sont deux paramètres qui visent à établir un bon contact entre l'adhésif et l'indenteur. Ils ont la même influence sur le tack (Figure I-68) : avec le temps (ou la pression) de contact, l'énergie de tack augmente jusqu'à un seuil au-delà duquel elle ne varie plus [139, 180].

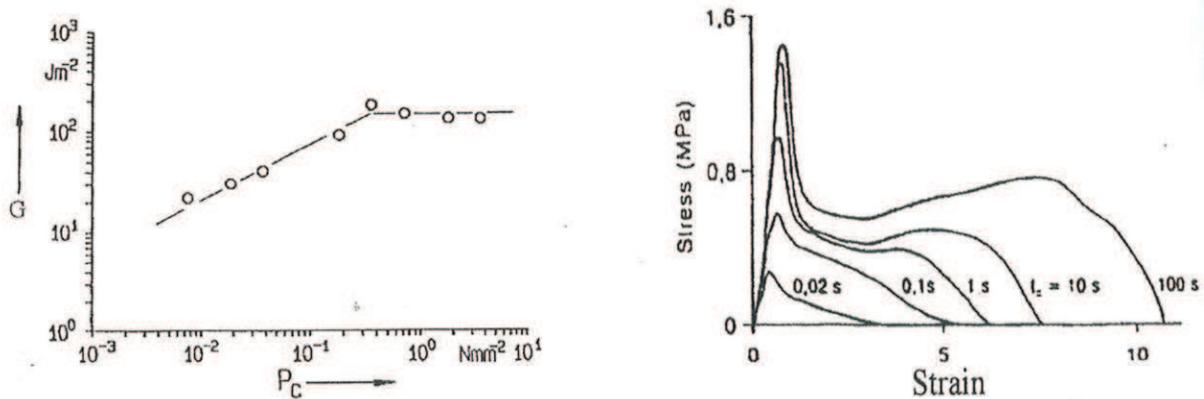


Figure I-68 : a) Influence de la pression de contact  $P_c$  sur l'énergie de tack du PAEH ( $t_c=1\text{s}$ ) ; b) Influence du temps de contact  $t_c$  sur l'allure de la courbe de tack pour du PABu ( $F_c = 0.3\text{N}$ ).

L'augmentation de l'énergie de tack avec le temps (ou la pression) de contact avait d'abord été attribuée à une augmentation de l'aire réelle de contact.

Néanmoins, de récentes études [121, 180] ont montré que ce n'était pas tant l'aire réelle de contact qui importait mais le rapport entre le temps de contact imposé lors de la formation du lien et les temps de relaxation de l'adhésif. En fait, le temps de contact influence l'état de relaxation des chaînes avant la séparation et ce paramètre peut influencer les mécanismes de déformation de l'adhésif lors de la rupture. Ainsi, même lorsque le contact est parfait, il est possible d'observer une augmentation de l'énergie de tack : la courbe de tack change d'allure (fibrillation accentuée), soulignant qu'un adhésif dont les chaînes sont relaxées conduit à de meilleures propriétés de tack (Figure I-68 b)).

Lorsque les chaînes sont totalement relaxées, le temps ou la pression de contact n'a plus d'influence sur le tack, expliquant ainsi pourquoi l'énergie de tack ne varie plus. Notons enfin que le tack d'un adhésif est d'autant plus sensible au temps et à la pression de contact que les surfaces sont rugueuses [164, 188].

## II.7.6. Influence des paramètres surfaciques

Jusqu'à présent, nous avons considéré que les surfaces mises en jeu n'étaient pas un paramètre limitant. Or les mécanismes observés dépendant du rapport  $G_0/E$ , leur influence peut être considérable. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe II.6.4, l'optimisation du paramètre  $G_0/E$  exprime la nécessité d'interactions suffisantes pour supporter les contraintes induites par la déformation de l'adhésif et éviter une propagation de fissures interfaciales prématurée lors du processus de séparation.

Les interactions, en déterminant la qualité du contact établi lors de la formation du lien, influenceront ainsi directement les mécanismes observés lors de la séparation. Elles sont certes contrôlées par le module élastique de l'adhésif, le module devant être suffisamment faible pour mouiller l'indenteur (critère de Dahlquist), mais elles dépendront aussi de l'état des surfaces, ces dernières étant décrites par leur tension de surface et leur rugosité.

### II.7.6.1. Tension de surface

Pour que les interactions avec la surface soient suffisantes, Zosel a montré que les meilleurs résultats (en termes d'énergie de tack) sont obtenus sur des substrats ayant une énergie libre de surface supérieure ou égale à l'énergie libre de surface de la masse adhésive [139].

### II.7.6.2. Rugosité

Il est admis que la rugosité conditionne l'aire de contact réelle et donc les interactions entre l'adhésif et la sonde. Creton et Leibler ont montré que, pour une surface rugueuse donnée, le critère de Dahlquist correspond, sous la seule influence des forces de Van der Waals, à la saturation complète de l'aire de contact [121].

Néanmoins, l'aire de contact n'est jamais parfaite : la rugosité piège des défauts à l'interface adhésif/poinçon, défauts qui deviennent des sites préférentiels de nucléation pour les cavités. La rugosité peut avoir deux effets contradictoires :

- lorsque le matériau relaxe relativement mal (basse température), une étude systématique [189], à l'aide de topographies de surface contrôlées, montre qu'il est d'autant plus facile de nucléer et rompre le lien adhésif (diminution du pic de contrainte et de l'énergie) que la rugosité est élevée. La rugosité est ici un paramètre limitant à la formation d'un bon contact et est responsable de la diminution du tack. Cette observation est d'ailleurs comparable à celle de Zosel qui énonce que l'énergie de tack d'un système rugueux est toujours inférieure ou égale à celle d'un système lisse pour de faibles pressions de contact [139],
- en revanche, lorsque le contact est suffisant, les cavités présentes à l'interface peuvent jouer un rôle de ventouses [164] : la rugosité permet alors de stopper l'extension latérale des cavités, favorisant ainsi le développement de la fibrillation [190].

Comme pour les propriétés viscoélastiques, il s'agira là encore de trouver un compromis : une surface trop rugueuse ne permettra pas d'établir un contact suffisant entre l'adhésif et l'indenteur, une surface trop lisse pourra favoriser en revanche la propagation de fissures interfaciales au détriment de la fibrillation.

Cette étude bibliographique nous conforte dans notre idée initiale qui consiste à explorer des phénomènes aux grandes déformations pour la compréhension des phénomènes rencontrés dans les applications adhésives. L'intérêt de cette étude est également de le faire en utilisant des matériaux non formulés et dont les propriétés rhéologiques aux petites et grandes déformations pourraient être *in fine* décrites par les modèles moléculaires.

---

**Références bibliographiques**

- [1] Dealy JM, Larson RG. Structure and rheology of molten polymers - from structure to flow behavior and back again. Munich: Hanser; 2006.
- [2] Jones TD, Chaffin KA, Bates FS, Annis BK, Haganan EW, Kim M-H, Wignall GD, Fan W, Waymouth R. Effect of Tacticity on Coil Dimensions and Thermodynamic Properties of Polypropylene. *Macromolecules*. 2002;35(13):5061-5068.
- [3] Eckstein A, Suhm J, Friedrich C, Maier RD, Sassmannshausen J, Bochmann M, Mülhaupt R. Determination of Plateau Moduli and Entanglement Molecular Weights of Isotactic, Syndiotactic, and Atactic Polypropylenes Synthesized with Metallocene Catalysts. *Macromolecules*. 1998;31(4):1335-1340.
- [4] Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers. *Wiley 3rd Ed New-York*. 1980.
- [5] Leaderman H. Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers. Washington, D.C.: The Textile foundation; 1943.
- [6] Tobolsky AV, Andrews RD. Systems Manifesting Superposed Elastic and Viscous Behavior. *The Journal of Chemical Physics*. 1945;13(1):3-27.
- [7] Tschoegl NW. The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior. Berlin: Springer-Verlag; 1989.
- [8] Doolittle AK. Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics*. 1951;22(12):1471-1475.
- [9] Williams ML, Landel RF, Ferry JD. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1955;77(14):3701-3707.
- [10] Vogel H. *Phys Z*. 1921;22:645.
- [11] Fetters LJ, Lohse DJ, Milner ST, Graessley WW. Packing Length Influence in Linear Polymer Melts on the Entanglement, Critical, and Reptation Molecular Weights. *Macromolecules*. 1999;32(20):6847-6851.
- [12] Larson RG, Sridhar T, Leal LG, McKinley GH, Likhtman AE, McLeish TCB. Definitions of entanglement spacing and time constants in the tube model. *Journal of Rheology*. 2003;47(3):809-818.
- [13] Liu C, He J, Ruymbeke Ev, Keunings R, Bailly C. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. *Polymer*. 2006;47(13):4461-4479.
- [14] Wu S. Entanglement between dissimilar chains in compatible polymer blends: poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1987;25(3):557-566.
- [15] McCrum NG, Buckley CP, Bucknall CB. Principles of polymer engineering: Oxford University Press; 1988.
- [16] Knoll K, Nießner N. Styrolux and styroflex - from transparent high impact polystyrene to new thermoplastic elastomers: Syntheses, applications and blends with other styrene based polymers. *Macromolecular Symposia*. 1998;132(1):231-243.
- [17] Lamaison S. Effets de la microstructure sur les propriétés rhéologiques de différents polymères linéaires. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2002.

- [18] Lartigue Derail C. Morphologie et rhéologie de copolymères à blocs linéaires et en étoile. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1996.
- [19] Bueche F. Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers. *The Journal of Chemical Physics*. 1952;20(12):1959-1964.
- [20] Bueche F. Physical properties of polymers. NewYork: Interscience; 1962.
- [21] Montfort JP. Dynamique moléculaire et comportement rhéologique des polymères enchevêtrés en phase fondue et en solution concentrée. Université de Pau, 1984.
- [22] Marin G. Contribution à l'étude des propriétés viscoélastiques en régime :inéaire du polystyrène à l'état fondu. Université de Pau, 1977.
- [23] Suzuki. thèse d'Université, 1970.
- [24] Doi M, Edwards SF. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.-Brownian motion in the equilibrium state. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1978;74:1789-1801.
- [25] Doi M, Edwards SF. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4.-Rheological properties. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 1979;75:38-54.
- [26] Daoud M, De Gennes PG. Some remarks on the dynamics of polymer melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1979;17(11):1971-1981.
- [27] Klein J. The Onset of Entangled Behavior in Semidilute and Concentrated Polymer Solutions. *Macromolecules*. 1978;11(5):852-858.
- [28] Doi M. Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1983;21(5):667-684.
- [29] Marmonier MF, Leger L. Reptation and Tube Renewal in Entangled Polymer Solutions. *Physical Review Letters*. 1985;55(10):1078.
- [30] Green PF, Kramer EJ. Matrix effects on the diffusion of long polymer chains. *Macromolecules*. 1986;19(4):1108-1114.
- [31] Smith BA, Samulski ET, Yu LP, Winnik MA. Tube Renewal versus Reptation: Polymer Diffusion in Molten Poly(Propylene Oxide). *Physical Review Letters*. 1984;52(1):45.
- [32] Graessley W. Entangled linear, branched and network polymer systems — Molecular theories. Synthesis and Degradation Rheology and Extrusion, vol. 47: Springer Berlin / Heidelberg; 1982. p. 67-117.
- [33] Struglinski MJ, Graessley WW, Fetters LJ. Effects of polydispersity on the linear viscoelastic properties of entangled polymers. 3. Experimental observations on binary mixtures of linear and star polybutadienes. *Macromolecules*. 1988;21(3):783-789.
- [34] Rubinstein M, Helfand E, Pearson DS. Theory of polydispersity effects of polymer rheology: binary distribution of molecular weights. *Macromolecules*. 1987;20(4):822-829.
- [35] Doi M, Graessley WW, Helfand E, Pearson DS. Dynamics of polymers in polydisperse melts. *Macromolecules*. 1987;20(8):1900-1906.
- [36] Watanabe H, Sakamoto T, Kotaka T. Entanglements in linear polystyrenes. *Macromolecules*. 1985;18(7):1436-1442.
- [37] Montfort JP, Marin G, Monge P. Effect of tube renewal on the viscoelastic properties of concentrated solutions of polymers. *Macromolecules*. 1986;19(2):393-399.

- [38] Montfort JP, Marin G, Monge P. Molecular weight distribution dependence of the viscoelastic properties of linear polymers: the coupling of reptation and tube-renewal effects. *Macromolecules*. 1986;19(7):1979-1988.
- [39] Hess W. Self-diffusion and reptation in semidilute polymer solutions. *Macromolecules*. 1986;19(5):1395-1404.
- [40] Kavassalis TA, Noolandi J. New View of Entanglements in Dense Polymer Systems. *Physical Review Letters*. 1987;59(23):2674.
- [41] Viovy JL. Tube relaxation: A quantitative molecular model for the viscoelastic plateau of entangled polymeric media. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1985;23(12):2423-2442.
- [42] Des Cloizeaux J. Relaxation and viscosity anomaly of melts made of long entangled polymers: time-dependent reptation. *Macromolecules*. 1990;23(21):4678-4687.
- [43] Plazek DJ, O'Rourke VM. Viscoelastic behavior of low molecular weight polystyrene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1971;9(2):209-243.
- [44] Gray RW, Harrison G, Lamb J. Dynamic Viscoelastic Behaviour of Low-Molecular-Mass Polystyrene Melts. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*. 1977;356(1684):77-102.
- [45] Graessley WW. Linear Viscoelasticity in Entangling Polymer Systems. *The Journal of Chemical Physics*. 1971;54(12):5143-5157.
- [46] Fuchs K, Friedrich C, Weese J. Viscoelastic Properties of Narrow-Distribution Poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*. 1996;29(18):5893-5901.
- [47] Prest WM. Viscoelastic properties of blends of "entangled" polymers. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1970;8(11):1897-1908.
- [48] Struglinski MJ, Graessley WW. Effects of polydispersity on the linear viscoelastic properties of entangled polymers. 1. Experimental observations for binary mixtures of linear polybutadiene. *Macromolecules*. 1985;18(12):2630-2643.
- [49] Montfort JP, Marin G, Arman J, Monge P. Blending law for binary blends of fractions of linear polystyrene. *Polymer*. 1978;19(3):277-284.
- [50] Fetters LJ, Kiss AD, Pearson DS, Quack GF, Vitus FJ. Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules*. 1993;26(4):647-654.
- [51] Ball RC, McLeish TCB. Dynamic dilution and the viscosity of star-polymer melts. *Macromolecules*. 1989;22(4):1911-1913.
- [52] Roovers J. Viscoelastic properties of 32-arm star polybutadienes. *Macromolecules*. 1991;24(21):5895-5896.
- [53] Pearson DS, Helfand E. Viscoelastic properties of star-shaped polymers. *Macromolecules*. 1984;17(4):888-895.
- [54] Gell CB, Graessley WW, Efstratiadis V, Pitsikalis M, Hadjichristidis N. Viscoelasticity and self-diffusion in melts of entangled asymmetric star polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997;35(12):1943-1954.
- [55] Watanabe H, Yoshida H, Kotaka T. Entanglement in blends of monodisperse star and linear polystyrenes. 1. Dilute blends. *Macromolecules*. 1988;21(7):2175-2183.
- [56] Pakula T, Vlassopoulos D, Fytas G, Roovers J. Structure and Dynamics of Melts of Multiarm Polymer Stars. *Macromolecules*. 1998;31(25):8931-8940.

- [57] Roovers J. Melt rheology of highly branched polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991;131-133(Part 2):793-798.
- [58] Roovers J. Melt rheology of H-shaped polystyrenes. *Macromolecules*. 1984;17(6):1196-1200.
- [59] Roovers J, Graessley WW. Melt rheology of some model comb polystyrenes. *Macromolecules*. 1981;14(3):766-773.
- [60] Archer LA, Varshney SK. Synthesis and Relaxation Dynamics of Multiarm Polybutadiene Melts. *Macromolecules*. 1998;31(18):6348-6355.
- [61] Bailly C, Stephenne V, Muchtar Z, Schappacher M, Deffieux A. Linear viscoelastic behavior of densely grafted poly(chloroethyl vinyl ether)-g-polystyrene combs in the melt. *Journal of Rheology*. 2003;47(4):821-827.
- [62] Winter HH, Chambon F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*. 1986;30(2):367-382.
- [63] García-Franco CA, Srinivas S, Lohse DJ, Brant P. Similarities between Gelation and Long Chain Branching Viscoelastic Behavior. *Macromolecules*. 2001;34(10):3115-3117.
- [64] Namba S, Tsukahara Y, Kaeriyama K, Okamoto K, Takahashi M. Bulk properties of multibranch polystyrenes from polystyrene macromonomers: rheological behavior I. *Polymer*. 2000;41(14):5165-5171.
- [65] Tsukahara Y, Namba S-i, Iwasa J, Nakano Y, Kaeriyama K, Takahashi M. Bulk Properties of Poly(macromonomer)s of Increased Backbone and Branch Lengths. *Macromolecules*. 2001;34(8):2624-2629.
- [66] Houli S, Iatrou H, Hadjichristidis N, Vlassopoulos D. Synthesis and Viscoelastic Properties of Model Dumbbell Copolymers Consisting of a Polystyrene Connector and Two 32-Arm Star Polybutadienes. *Macromolecules*. 2002;35(17):6592-6597.
- [67] De Gennes PG. Reptation of stars. *J Phys France*. 1975;36(12):1199-1203.
- [68] Doi M, Edwards SF. The theory of polymer dynamics. Oxford 1986.
- [69] Doi M, Kuzuu NY. Rheology of star polymers in concentrated solutions and melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 1980;18(12):775-780.
- [70] Vega J, Aguilar M, Peon J, Pastor D, Martinez-Salazar. Effect of long chain branching on linear viscoelastic melt properties of polyolefins. *e-Polymers*. 2002;no 046.
- [71] Graessley WW, Roovers J. Melt Rheology of Four-Arm and Six-Arm Star Polystyrenes. *Macromolecules*. 1979;12(5):959-965.
- [72] Ngai KL, Roland CM. Terminal relaxation and diffusion of entangled three-arm star polymers: Temperature and molecular weight dependencies. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997;35(15):2503-2510.
- [73] Ham JS. Viscoelastic Theory of Branched and Cross-Linked Polymers. *The Journal of Chemical Physics*. 1957;26(3):625-633.
- [74] Small P. Long-chain branching in polymers. *Macroconformation of Polymers*, vol. 18: Springer Berlin / Heidelberg; 1975. p. 1-64.
- [75] Zimm BH, Stockmayer WH. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *The Journal of Chemical Physics*. 1949;17(12):1301-1314.
- [76] Han CD, Kim J. Rheological technique for determining the order–disorder transition of block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1987;25(8):1741-1764.

- [77] Han CD, Baek DM, Sakurai S, Hashimoto T. Determination of the order-disorder transition temperature of a styrene-isoprene-styrene triblock copolymer using dynamic viscoelastic measurements and small-angle X-ray scattering technique. *Polymer Journal*. 1989;21(10):841-846.
- [78] Han CD, Kim J, Kim JK. Determination of the order-disorder transition temperature of block copolymers. *Macromolecules*. 1989;22(1):383-394.
- [79] Khandpur AK, Foerster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules*. 1995;28(26):8796-8806.
- [80] Almdal K, Mortensen K, Koppi KA, Tirrell M, Bates FS. Isotropic and anisotropic composition fluctuations close to the order-to-disorder transition in an asymmetric diblock copolymer melt subjected to reciprocating shear fields. *Journal de physique II*. 1996;6(5):617-637.
- [81] Bates FS, Koppi KA, Tirrell M, Almdal K, Mortensen K. Influence of Shear on the Hexagonal-to-Disorder Transition in a Diblock Copolymer Melt. *Macromolecules*. 1994;27(20):5934-5936.
- [82] Foerster S, Khandpur AK, Zhao J, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W. Complex Phase Behavior of Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymers Near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules*. 1994;27(23):6922-6935.
- [83] Hamley IW, Gehlsen MD, Khandpur AK, Koppi KA, Rosedale JH, Schulz MF, Bates FS, Almdal K, Mortensen K. Complex layered phases in asymmetric diblock copolymers. *J Phys II*. 1994;4(12):2161-2186.
- [84] Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*. 1980;13(6):1602-1617.
- [85] Hamley IW. The physics of block copolymers: Oxford University Press; 1998.
- [86] Bates FS, Fredrickson GH. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1990;41(1):525-557.
- [87] Falsafi A, Bates FS, Tirrell M. Role of Chain Architecture in the Adhesion of Block Copolymers. *Macromolecules*. 2001;34(5):1323-1327.
- [88] Poivet S. Adhésion instantanée de deux systèmes modèles : liquides simples et copolymères à blocs. Université de Bordeaux I, 2003.
- [89] Cazenave MN, Derail C, Leonardi F, Marin G, Kappes N. Rheological properties of HMPSA based on SI copolymers. Part III Rheological behavior of different diblock copolymers with high diblock content. *Journal of Adhesion*. 2005;81:623-643.
- [90] Legge NR. Thermoplastic Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. 1987;60(3):83-117.
- [91] Tran TA, Leonardi F, Bourrigaud S, Gerard P, Derail C. All acrylic block copolymers based on poly (methyl methacrylate) and poly (butyl acrylate). A link between the physico-chemical properties and the mechanical behaviour on impact tests. *Polymer Testing*. 2008;27(8):945-950.
- [92] Alig I, Floudas G, Avgeropoulos A, Hadjichristidis N. Junction Point Fluctuations in Microphase Separated Polystyrene-Polyisoprene-Polystyrene Triblock Copolymer Melts. A Dielectric and Rheological Investigation. *Macromolecules*. 1997;30(17):5004-5011.
- [93] Floudas G, Meramveliotaki K, Hadjichristidis N. Segmental and Chain Dynamics of Polyisoprene in Block Copolymer/Homopolymer Blends. A Dielectric Spectroscopy Study. *Macromolecules*. 1999;32(22):7496-7503.
- [94] Yao ML, Watanabe H, Adachi K, Kotaka T. Dielectric relaxation of styrene-isoprene diblock copolymer solutions: a selective solvent system. *Macromolecules*. 1991;24(23):6175-6181.

- [95] Gupta VK, Krishnamoorti R, Chen ZR, Kornfield JA, Smith SD, Sattkowski MM, Grothaus JT. Dynamics of Shear Alignment in a Lamellar Diblock Copolymer: Interplay of Frequency, Strain Amplitude, and Temperature. *Macromolecules*. 1996;29(3):875-884.
- [96] Gupta VK, Krishnamoorti R, Kornfield JA, Smith SD. Evolution of Microstructure during Shear Alignment in a Polystyrene-Polyisoprene Lamellar Diblock Copolymer. *Macromolecules*. 1995;28(13):4464-4474.
- [97] Koppi KA, Tirrell M, Bates FS, Almdal K, Colby RH. Lamellae orientation in dynamically sheared diblock copolymer melts. *J Phys II France*. 1992;2(11):1941-1959.
- [98] Riise BL, Fredrickson GH, Larson RG, Pearson DS. Rheology and Shear-Induced Alignment of Lamellar Diblock and Triblock Copolymers. *Macromolecules*. 1995;28(23):7653-7659.
- [99] Zhang Y, Wiesner U. Rheology of lamellar polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1998;199(9):1771-1784.
- [100] Kossuth MB, Morse DC, Bates FS. Viscoelastic behavior of cubic phases in block copolymer melts. *Journal of Rheology*. 1999;43(1):167-196.
- [101] Gibert FX. Rhéologie et adhérence des autoadhésifs thermofusibles : règles de formulation. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001.
- [102] Boger DVV, Walters K. Rheological phenomena in focus: Elsevier Science; 1993.
- [103] Carrot C, Guillet J. Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus. *Techniques de l'ingénieur, Plastiques et composites*. 2000(AM 3 630).
- [104] Cox WP, Merz EH. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *Journal of Polymer Science*. 1958;28(118):619-622.
- [105] Münstedt H, Laun HM. Elongational behaviour of a low density polyethylene melt. *Rheologica Acta*. 1979;18(4):492-504.
- [106] Wood-Adams PM, Dealy JM. Using Rheological Data To Determine the Branching Level in Metallocene Polyethylenes. *Macromolecules*. 2000;33(20):7481-7488.
- [107] Vega JF, Fernández M, Santamaría A, Muñoz-Escalona A, Lafuente P. Rheological criteria to characterize metallocene catalyzed polyethylenes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999;200(10):2257-2268.
- [108] Roos A. Copolymères à blocs : structure, rhéologie et propriétés adhésives. Université Paris VI, 2004.
- [109] Deplace F. Propriétés mécaniques et adhésives de films nanostructurés préparés à partir de particules de latex. Université Paris VI, 2008.
- [110] Creton C, Hu G, Deplace F, Morgret L, Shull KR. Large-Strain Mechanical Behavior of Model Block Copolymer Adhesives. *Macromolecules*. 2009;42(20):7605-7615.
- [111] Derail C, Cazenave MN, Gibert FX, Marin G, Kappes N, Lechat J. Rheological properties of HMPSA based on SI copolymers. Part 2: Innovative molecular design from predictive formulation. *The Journal of Adhesion*. 2004;80(12):1131 - 1151.
- [112] Gibert FX, Marin G, Derail C, Allal A, Lechat J. Rheological properties of HMPSA based on SI copolymers. Part I A rheological model for [SIS-SI] formulations. *Journal of Adhesion*. 2003;79:825.
- [113] Leonardi F, Derail C, Marin G. Some applications of molecular rheology: Polymer formulation and molecular design. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2005;128(1):50-61.

- [114] Nishioka A, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J-i, Koyama K. Description of uniaxial, biaxial, and planar elongational viscosities of polystyrene melt by the K-BKZ model. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2000;89(3):287-301.
- [115] Minegishi A, Nishioka A, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J-i, Koyama K. Uniaxial elongational viscosity of PS/a small amount of UHMW-PS blends. *Rheologica Acta*. 2001;40(4):329-338.
- [116] Münstedt H. Dependence of the Elongational Behavior of Polystyrene Melts on Molecular Weight and Molecular Weight Distribution. *Journal of Rheology*. 1980;24(6):847-867.
- [117] Minegishi A, Naka Y, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J, Koyama K. The effect of ultrahigh molecular weight polymers on the nonlinear response in uniaxial elongational viscosity. *NIHON REOROJI GAKKAISHI*. 1997;25:215.
- [118] Dahlquist CA. *Proc Nottingham Conf on Adhes*. 1966;Chap. 5:143, McLaren&Sons Ltd, London.
- [119] Cazenave MN. Rhéologie de copolymères à blocs entrant dans la composition d'adhésifs thermofusibles sensibles à la pression. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004.
- [120] Bourrel M, Tordjeman P. Physico-chimie des adhésifs thermofusibles : mise en oeuvre et propriétés applicatives. *Actes du colloque Port-Jérôme*. 1993:55-60.
- [121] Creton C, Leibler L. How does tack depend on time of contact and contact pressure? *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1996;34(3):545-554.
- [122] Kaelble DH, Ho CL. Biaxial Bond Stress Analysis in Peeling *Trans Soc Rheol*. 1974;18(2):219-235.
- [123] Kinloch AJ. Adhesion and adhesives : Science and technology. London: Chapman and Hall; 1987.
- [124] Derail C, Allal A, Marin G, Tordjeman P. Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part I Cohesive fracture. *Journal of Adhesion*. 1997;61:123-157.
- [125] Gent AN, Petrich RP. Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*. 1969;310(1502):433-448.
- [126] Derail C, Allal A, Marin G, Tordjeman P. Relationship Between Viscoelastic and Peeling Properties of Model Adhesives. Part 2. The Interfacial Fracture Domains. *The Journal of Adhesion*. 1998;68(3):203 - 228.
- [127] Gibert FX, Allal A, Marin G, Derail C. Effect of the rheological properties of industrial hot-melt and PSA on the peel behavior. *J Adhes Sci Tech*. 1999;13:1029-1044.
- [128] Vandermaesen P, Marin G, Tordjeman P. A Physical Model to Predict the Thermomechanical Behaviour of Hot-Melt Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1993;43(1):1 - 15.
- [129] Yarusso DJ. Effect of rheology on PSA performance. In: Dillard DA, Pocius AV, editors. Adhesion Science and Engineering Vol 1: The mechanics of adhesion: Elsevier; 2002.
- [130] Benyahia L, Verdier C, Piau JM. The Mechanisms of Peeling of Uncross-Linked Pressure Sensitive Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1997;62(1):45 - 73.
- [131] Christensen SF, Everland H, Hassager O, Almdal K. Observations of peeling of a polyisobutylene-based pressure-sensitive adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1998;18(2):131-137.
- [132] Christensen SF, McKinley GH. Rheological modelling of the peeling of pressure-sensitive adhesives and other elastomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1998;18(5):333-343.

- [133] De Gennes PG. Fracture of a weakly crosslinked adhesive. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series II*. 1988;307(19):1949-1953.
- [134] Jeusette M, Leclère P, Lazzaroni R, Simal F, Vaneecke J, Lardot T, Roose P. New "All-Acrylate" Block Copolymers: Synthesis and Influence of the Architecture on the Morphology and the Mechanical Properties. *Macromolecules*. 2007;40(4):1055-1065.
- [135] Simal F, Jeusette M, Leclère P, Lazzaroni R, Roose P. Adhesive properties of a radial acrylic block co-polymer with a rosin ester resin. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2007;21(7):559-574.
- [136] Johnson KL, Kendall K, Roberts AD. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*. 1971;324(1558):301-313.
- [137] Crosby AJ, Shull KR. Adhesive failure analysis of pressure-sensitive adhesives. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999;37(24):3455-3472.
- [138] Hammond FH. Polyken Probe Tack Tester. *ASTM Special Technical Publication*. 1964;360:123-134.
- [139] Zosel A. Adhesion and tack of polymers: Influence of mechanical properties and surface tensions. *Colloid & Polymer Science*. 1985;263(7):541-553.
- [140] Zosel A. Adhesive failure and deformation behaviour of polymers. *Journal of Adhesion*. 1989;30(1-4):135-149.
- [141] Lakrout H. Micromécanismes de la pégosité des polymères fondus. Université Denis Diderot - Paris VII, 1998.
- [142] Lakrout H, Sergot P, Creton C. Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1999;69(3):307 - 359.
- [143] Lakrout H, Creton C, Ahn D, Shull KR. Influence of Molecular Features on the Tackiness of Acrylic Polymer Melts. *Macromolecules*. 2001;34(21):7448-7458.
- [144] Tordjeman P, Papon E, Villenave JJ. Tack properties of pressure-sensitive adhesives. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2000;38(9):1201-1208.
- [145] Portigliatti M, Hervet H, Léger L. Nanotack test: adhesive behavior of single latex particles. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*. 2000;1(9):1187-1196.
- [146] Kaelble DH. Peel Adhesion : Influence of Surface Energies and Adhesive Rheology. *J Adhesion*. 1969;1(2):102-123.
- [147] Gent AN, Schultz J. Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material. *The Journal of Adhesion*. 1972;3(4):281 - 294.
- [148] Maugis D, Barquins M. Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1978;11(14):1989.
- [149] Ahn D, Shull KR. Effects of Methylation and Neutralization of Carboxylated Poly(n-butyl acrylate) on the Interfacial and Bulk Contributions to Adhesion. *Langmuir*. 1998;14(13):3637-3645.
- [150] Francis BA, Horn RG. Apparatus-specific analysis of fluid adhesion measurements. *Journal of Applied Physics*. 2001;89(7):4167-4174.
- [151] Derks D, Lindner A, Creton C, Bonn D. Cohesive failure of thin layers of soft model adhesives under tension. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(3):1557-1566.
- [152] Poivet S, Nallet F, Gay C, Fabre P. Cavitation-induced force transition in confined viscous liquids under traction. *EPL (Europhysics Letters)*. 2003;62(2):244.

- [153] Tirumkudulu M, Russel WB, Huang TJ. On the measurement of "tack" for adhesives. *Physics of Fluids*. 2003;15(6):1588-1605.
- [154] Yamaguchi T, Koike K, Doi M. In situ observation of stereoscopic shapes of cavities in soft adhesives. *EPL (Europhysics Letters)*. 2007;77(6).
- [155] Kendall K. The adhesion and surface energy of elastic solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1971;4(8):1186.
- [156] Lindsey GH. Triaxial Fracture Studies. *Journal of Applied Physics*. 1967;38(12):4843-4852.
- [157] Young RJ, Lovell PA. Introduction to polymers: Chapman and Hall; 1991.
- [158] de Gennes PG. Soft Adhesives. *Langmuir*. 1996;12(19):4497-4500.
- [159] Ondarçuhu T. Tack of a Polymer Melt: Adhesion Measurements and Fracture Profile Observations. *J Phys II France*. 1997;7(12):1893-1916.
- [160] Saulnier F, Ondarçuhu T, Aradian A, Raphaël E. Adhesion between a Viscoelastic Material and a Solid Surface. *Macromolecules*. 2004;37(3):1067-1075.
- [161] Fond C. Cavitation criterion for rubber materials: A review of void-growth models. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001;39(17):2081-2096.
- [162] Gent AN, Lindley PB. Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*. 1959;249(1257):195-205.
- [163] Chiche A. Décollement d'un adhésif souple : cavitation et fracture. Université Denis Diderot - Paris VII, 2003.
- [164] Gay C, Leibler L. Theory of Tackiness. *Physical Review Letters*. 1999;82(5):936.
- [165] Gent AN, Tompkins DA. Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers. *Journal of Applied Physics*. 1969;40(6):2520-2525.
- [166] Gent AN, Wang C. Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids. *Journal of Materials Science*. 1991;26(12):3392-3395.
- [167] Kaelble DH. Peel Adhesion: Micro-Fracture Mechanics of Interfacial Unbonding of Polymers. *Transactions of the Society of Rheology*. 1965;9(2):135-163.
- [168] Kaelble DH. Cavitation in Viscoelastic Media. *Transactions of the Society of Rheology*. 1971;15(2):275-296.
- [169] Brown K, Hooker JC, Creton C. Micromechanisms of Tack of Soft Adhesives Based on Styrenic Block Copolymers. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002;287(3):163-179.
- [170] Crosby AJ, Shull KR, Lakrout H, Creton C. Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers. *Journal of Applied Physics*. 2000;88(5):2956-2966.
- [171] Creton C, Hooker J, Shull KR. Bulk and Interfacial Contributions to the Debonding Mechanisms of Soft Adhesives: Extension to Large Strains. *Langmuir*. 2001;17(16):4948-4954.
- [172] Bohr J, Brunak S, Norretranders T. Viscous Trees and Voronoi-Structure Formation in Expanding Systems. *EPL (Europhysics Letters)*. 1994;25(4):245.
- [173] Creton C, Lakrout H. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2000;38(7):965-979.
- [174] Creton C. Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères. [http://ccretonppmdespcifr/sites/ccretonppmdespcifr/IMG/pdf/bulletin\\_GFP\\_2003pdf](http://ccretonppmdespcifr/sites/ccretonppmdespcifr/IMG/pdf/bulletin_GFP_2003pdf).

- [175] Chang EP. Viscoelastic Windows of Pressure-Sensitive Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1991;34(1):189 - 200.
- [176] Creton C, Fabre P. Tack of PSA's. *Comprehensive adhesion science*, vol. 12002.
- [177] Zosel A. Effect of Cross-Linking on Tack and Peel Strength of Polymers. *The Journal of Adhesion*. 1991;34(1):201-209.
- [178] Zosel A. Fracture energy and tack of pressure sensitive adhesives. *Advances in Pressure Sensitive Adhesives Technology*. 1992;1:92-127.
- [179] Tobing SD, Klein A. Molecular parameters and their relation to the adhesive performance of emulsion acrylic pressure-sensitive adhesives. II. Effect of crosslinking. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001;79(14):2558-2564.
- [180] Zosel A. The effect of fibrillation on the tack of pressure sensitive adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1998;18(4):265-271.
- [181] Naruse S, Kim HJ, Tsukatani T, Kajiyama M, Takemura A, Mizumachi H, Hatano Y. Miscibility and PSA Performance of Acrylic Copolymer and Tackifier Resin Systems. *The Journal of Adhesion*. 1994;47(1):165 - 177.
- [182] Yamamoto M, Nakano F, Doi T, Moroishi Y. Synthesis and PSA performance study for novel acrylic and butyl acrylate block copolymers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2002;22(1):37-40.
- [183] Tong JD, Moineau G, Leclère P, Brédas, Lazzaroni R, Jérôme R. Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) Triblocks. Ligated Anionic Polymerization vs Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*. 1999;33(2):470-479.
- [184] Tong JD, Jérôme R. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) triblocks and their potential as thermoplastic elastomers. *Polymer*. 2000;41(7):2499-2510.
- [185] Mishra MK, Kobayashi S. Star and hyperbranched polymers. New York 1999.
- [186] Shim JS, Kennedy JP. Novel thermoplastic elastomers. II. Properties of star-block copolymers of PSt-b-PIB arms emanating from cyclosiloxane cores. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1999;37(6):815-824.
- [187] Puskas JE, Antony P, Kwon Y, Paulo C, Kovar M, Norton PR, Kaszas G, Altstädt V. Macromolecular Engineering via Carbocationic Polymerization: Branched Structures, Block Copolymers and Nanostructures. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2001;286(10):565-582.
- [188] Zosel A. The effect of bond formation on the tack of polymers. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1997;11:1447-1457.
- [189] Chiche A, Pareige P, Creton C. Role of surface roughness in controlling the adhesion of a soft adhesive on a hard surface. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*. 2000;1(9):1197-1204.
- [190] Hooker JC, Creton C, Shull KR, Tordjeman P. Surface effects on the microscopic adhesion mechanisms of SIS + resin PSA's. *Proceedings of the 22nd Annual Meeting of The Adhesion Society*. 1999:415-417.

## Chapitre II : Elaboration des matériaux et méthodes de caractérisation

<b>I. Les matériaux de l'étude .....</b>	<b>123</b>
<b>I.1. La base polymère.....</b>	<b>123</b>
<b>I.2. Stratégie de synthèse des polymères en étoile branchée.....</b>	<b>123</b>
<b>I.3. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) .....</b>	<b>126</b>
<b>I.3.1. Présentation générale de la PRC .....</b>	<b>126</b>
I.3.1.1. Principes de la PRC .....	126
I.3.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée .....	127
<b>I.3.2. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) .....</b>	<b>128</b>
<b>I.3.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP) .....</b>	<b>129</b>
<b>I.4. NMP du nBA : validation du contrôle de la polymérisation en visant des fortes masses molaires .....</b>	<b>131</b>
<b>I.4.1. PnBA et P(nBA-co-BIEA) par NMP amorcée par une mono-alcoxyamine .....</b>	<b>131</b>
<b>I.4.2. [PnBA]<sub>3</sub> et [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub> par NMP amorcée par une tri-alcoxyamine .....</b>	<b>133</b>
<b>I.4.3. Elaboration de PnBA branché et étoile branchée par SET-LRP amorcés à partir des macro-amorceurs linéaire P(nBA-co-BIEA) et en étoile [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub>.</b>	<b>135</b>
<b>I.5. Caractérisation structurale par SEC .....</b>	<b>137</b>
<b>I.6. Nomenclatures et caractéristiques moléculaires des matériaux étudiés .....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.1. Copolymère à bloc.....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.2. Homopolymères linéaires .....</b>	<b>144</b>
<b>I.6.3. Structures complexes .....</b>	<b>145</b>
<b>I.6.4. Etudes de mélanges.....</b>	<b>146</b>
I.6.4.1. Mélanges d'homopolymères de poly(acrylate de <i>n</i> -butyle) .....	146
I.6.4.1.1. Mélanges haute masse - basse masse .....	146
I.6.4.1.2. Mélanges avec un homopolymère de très haute masse .....	146
I.6.4.2. Mélanges copolymère - homopolymère de basse masse .....	146
<b>I.6.5. Préparation des échantillons .....</b>	<b>147</b>

<b>II. Techniques expérimentales</b> .....	<b>147</b>
<b>II.1. Résonance Magnétique Nucléaire</b> .....	<b>147</b>
<b>II.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique</b> .....	<b>147</b>
<b>II.2.1. CES couplée à un réfractomètre</b> .....	<b>148</b>
<b>II.2.2. CES couplée à un réfractomètre et à une cellule de diffusion</b> .....	<b>149</b>
<b>II.2.3. CES couplée à un réfractomètre et à un viscosimètre</b> .....	<b>150</b>
<b>II.3. Microscopie à Force Atomique</b> .....	<b>151</b>
<b>II.4. Caractérisation rhéologique</b> .....	<b>152</b>
<b>II.4.1. Rhéologie linéaire : analyses thermomécanique et spectromécanique</b> .....	<b>152</b>
II.4.1.1. Analyses thermomécaniques .....	152
II.4.1.2. Analyses spectromécaniques .....	153
II.4.1.3. Préparation des échantillons.....	153
<b>II.4.2. Rhéologie non linéaire - élongation</b> .....	<b>154</b>
II.4.2.1. Présentation de l'appareillage.....	154
II.4.2.2. Préparation des échantillons.....	156
<b>II.5. Probe tack</b> .....	<b>156</b>
<b>II.5.1. Présentation de l'appareillage</b> .....	<b>156</b>
<b>II.5.2. Préparation des échantillons</b> .....	<b>157</b>
<b>II.5.3. Protocole expérimental</b> .....	<b>157</b>
II.5.3.1. Déroulement .....	157
II.5.3.2. Complaisance du montage.....	159
II.5.3.3. Construction des courbes.....	161
 <b>Références bibliographiques</b> .....	 <b>162</b>

## Introduction

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) est une technique de polymérisation facile à mettre en œuvre et qui permet la synthèse de polymères de masse molaire et d'architecture contrôlées. La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP) est la méthode de choix pour la synthèse des branches de poly(acrylate de *n*-butyle) (*Pn*BA) car elle permet un amorçage sélectif de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle à partir des sites amorceurs de bromo-alkyle. Elles représentent des méthodes appropriées pour notre étude.

Les architectures ramifiées ont été obtenues par une première copolymérisation contrôlée par les nitroxydes de l'acrylate de *n*-butyle avec du 2-(2-bromoisobutyryloxy)-ethyl-acrylate (BIEA) à température élevée, suivie par une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron du *n*BA menée à température ambiante (Figure II-1). La NMP a été choisie pour copolymériser le *n*BA et le BIEA. La SET-LRP, choisie pour la synthèse des branches, est menée à température ambiante, évitant ainsi l'extension des chaînes de la macro-alcoxyamine P(*n*BA-*co*-BIEA) initiale qui est sensible au clivage thermique. La synthèse de l'étoile initiale P(*n*BA-*co*-BIEA) par RAFT a été écartée car les branches de *Pn*BA en croissance lors de la SET-LRP auraient pu transférer sur les groupes thiocarbonylthio du précurseur en étoile.

Le travail de synthèse des polymères en étoile a été réalisé par Sabrina Paillet lors d'un travail post-doctoral et a nécessité plusieurs étapes de synthèse (amorceur trifonctionnel, acrylate bromé et ligand), puis croissance de la première génération de branches à partir de l'amorceur trifonctionnel par copolymérisation du *n*BA avec l'acrylate bromé par NMP, et enfin croissance de la deuxième génération de branches à partir de chaque acrylate bromé par SET-LRP.

Le schéma réactionnel est présenté en Figure II-1. Le principe des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée utilisées (NMP, SET-LRP) sera exposé dans ce chapitre. Le détail des synthèses réalisées est rassemblé dans un article en préparation et l'accent sera donné dans ce chapitre sur la caractérisation des polymères par SEC couplée viscosimètre et diffusion de lumière.

Les autres matériaux de l'étude vont également être présentés, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

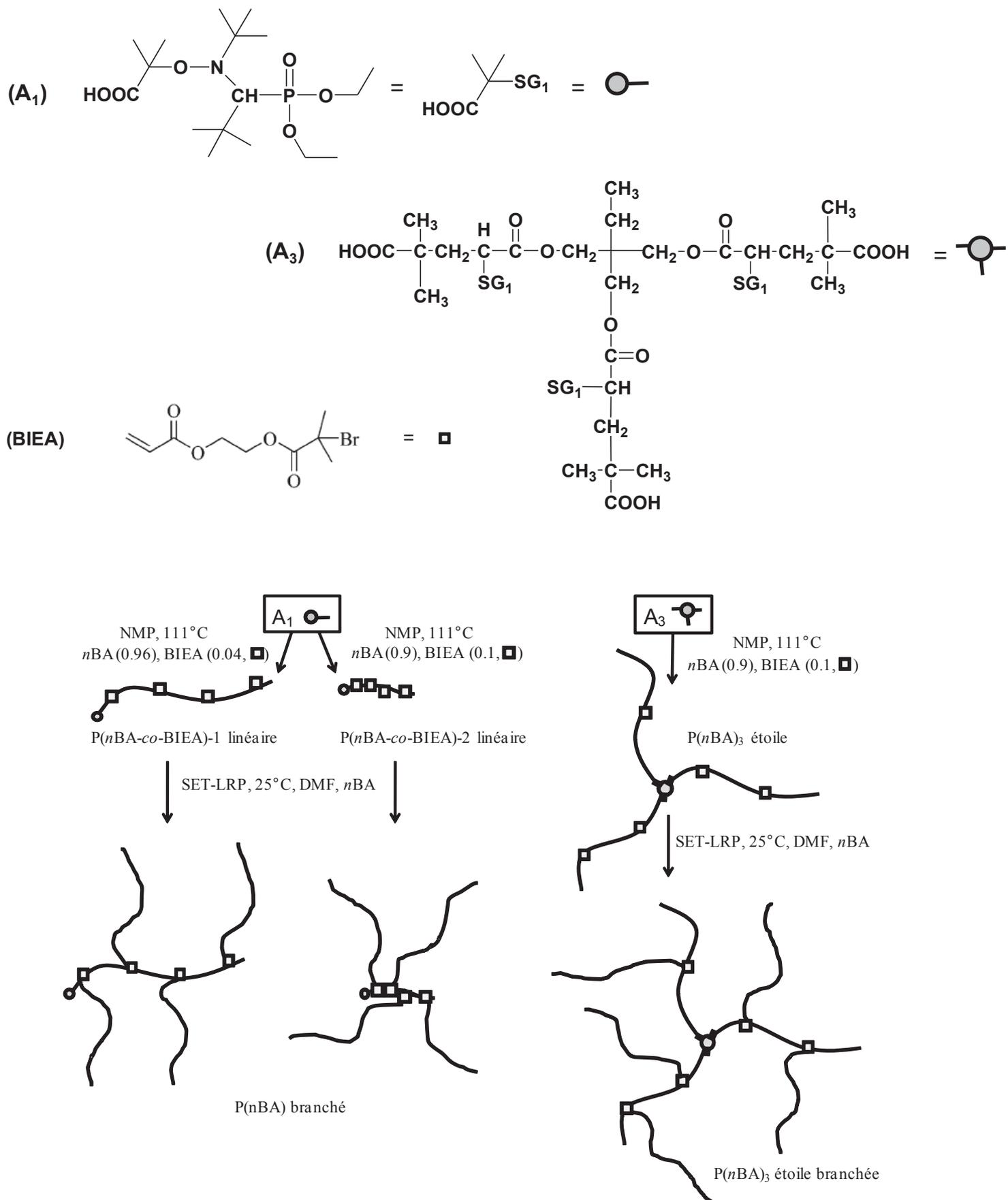


Figure II-1 : Stratégie générale pour la synthèse des PnBA linéaires et ramifiés obtenus à partir de la monoalcoxyamine A1 (à gauche) et des PnBA en étoile et étoile ramifiée synthétisés à partir de la tri-alcoxyamine A3 (à droite).

## **I. Les matériaux de l'étude**

### **I.1. La base polymère**

La base polymère choisie pour nos matériaux est le poly(Acrylate de *n*-Butyle) (*PnBA*) car il fait partie de la famille des polymères acryliques qui possède de nombreux atouts comme :

- une forte potentialité au niveau des propriétés de collant ("tack") en raison de leur faible niveau de module élastique dû à une masse molaire entre enchevêtrements importante,
- la possibilité d'obtenir une large gamme de propriétés physiques et physicochimiques en modifiant le groupement alkyle de l'ester (comme la modification de la  $T_g$ ),
- une plus grande résistance aux UV et à l'oxydation par rapport aux polydiènes.

Le poly(Acrylate de *n*-Butyle) présente une masse entre enchevêtrements élevée (de l'ordre de  $32000 \text{ g.mol}^{-1}$  comparativement à  $2000 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le polybutadiène, souvent utilisé dans les PSA). La valeur de son module de plateau, inversement proportionnelle à la masse entre enchevêtrements, est en conséquence faible, conférant à celui-ci une caractéristique très intéressante au niveau de son application en tant qu'adhésif sensible à la pression : il est collant à température ambiante. Ceci fait donc de lui un très bon candidat pour l'application visée, avec la nécessité de n'utiliser que peu, voire pas, de résine tackifiante. Au-delà des applications, son utilisation pour une étude amont, sans mélange, doit permettre une meilleure analyse des phénomènes.

### **I.2. Stratégie de synthèse des polymères en étoile branchée**

Des synthèses NMP de l'acrylate de *n*-butyle ont été réalisées à partir de l'amorceur monofonctionnel A1 (Figure II-1), afin de synthétiser des *PnBA* linéaires (Tableau II-1) utiles notamment pour la caractérisation des structures ramifiées par SEC, et pour valider le contrôle de la NMP lorsqu'on vise des masses molaires supérieures à la masse molaire entre enchevêtrements. Une polymérisation SET-LRP de l'acrylate de *n*-butyle a également été amorcée par un macro-amorceur linéaire (*P(nBA-co-BIEA)*) (Tableau II-1) afin de modéliser la synthèse possible d'une seconde génération de branches par SET-LRP à partir d'un macro-amorceur *P(nBA-co-BIEA)*. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-3.

Lors de la première étape, la copolymérisation de *nBA* et du monomère bromé BIEA a été effectuée par NMP, en masse, à  $111^\circ\text{C}$ , à partir de l'alcoxyamine monofonctionnelle lors de la synthèse des *PnBA* linéaires, et trifonctionnelle lors de la synthèse d'étoiles (Tableau II-2), pendant environ 8 heures, afin d'atteindre une conversion d'environ 30%. Puis, lors de la seconde étape, la polymérisation de *nBA* par SET-LRP à partir d'un macro-amorceur a été effectuée en solvant polaire (DMF), à température ambiante, pendant environ 48 heures.

Les techniques de polymérisation choisies dans cette stratégie vont être développées afin d'en expliquer leur principe.

Exp	Polymère	$[I]_0$ $mol.L^{-1}$	$[BIEA]_0$ $mol.L^{-1}$	$[M]_0/[I]_0$	$x$ (t) %(h)	DPC	$M_{n,theo}$ $g.mol^{-1}$	$M_{n,RI}(lp)$ $g.mol^{-1}$	$M_{n,LS}$ $g.mol^{-1}$	$N_{BIEA}$
1	PnBA	$3.0 \times 10^{-3}$	0	2420	50(9)	5.9	154 500	103 240(1.36)	126 000	-
2	P(nBA-co-BIEA)-1	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-2}$	2420	49(9)	6.1	152 630	113 940(1.38)	126 500	3.7
3	PnBA	$7.0 \times 10^{-2}$	0	100	38(8)	7.9	5 300	5 800(1.38)	5 790	-
4	P(nBA-co-BIEA)-2	$7.7 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-1}$	100	40(8)	n.a.	5 420	6 330(1.25)	6 420	4.1

**Tableau II-1 : Conditions expérimentales et caractéristiques des poly(acrylate de n-butyle) (PnBA) linéaires et copolymères statistiques poly(acrylate de n-butyle)-co-poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)-ethyl-acrylate (P(nBA-co-BIEA))), préparés à 111°C par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en utilisant la monoalcoxyamine A1 comme amorceur ( $[nBA]_0=7.0 mol.L^{-1}$ ).**

$[I]_0$ ,  $[BIEA]_0$  et  $[M]_0$  correspondent à la concentration initiale en amorceur, en 2-(2-bromoisobutyryloxy)-ethyl-acrylate et en monomères respectivement.

Les masses molaires moyennes en nombre  $M_{n,theo}$  ont été calculées à partir de l'Équation II-1 :

$$M_{n,theo} = M_{n,A} + \frac{[nBA]_0}{[I]_0} \times M_{nBA} \times x_{nBA} + \frac{[BIEA]_0}{[I]_0} \times M_{BIEA} \times x_{BIEA} \quad \text{Équation II-1}$$

avec  $M_{n,A}$  la masse molaire de l'amorceur (ou du macro-amorceur),  $M_{nBA}$  et  $M_{BIEA}$  les masses molaires des monomères nBA et BIEA, et  $x_{nBA}$  et  $x_{BIEA}$  les conversions individuelles.

DPC (pour *Dead Polymer Chains*) est la fraction de chaînes mortes calculée à partir des Équation II-11 et Équation II-12. Pour l'expérience 4, le DPC ne peut être calculé car la fraction molaire de BIEA n'est pas négligeable dans ce cas et la constante d'équilibre de la polymérisation de BIEA n'est pas connue.

Les masses molaires moyennes en nombre  $M_{n,RI}$  et les indices de polymolécularité sont obtenus par CES (dérivés de la calibration PS (détecteur RI)).

Les masses molaires moyennes en nombre  $M_{n,LS}$  ont été obtenues par CES avec un détecteur de diffusion de lumière ( $dn/dc = 0.070$  pour le PnBA dans le THF à 35 °C).

$N_{BIEA}$  correspond au nombre théorique moyen d'unités BIEA par chaîne polymère, calculé à partir de la fraction molaire de BIEA polymérisé et du degré moyen de polymérisation.

$f_{BIEA}$  est la fraction molaire de BIEA incorporée au macro-amorceur P(nBA-co-BIEA), et  $N_{BIEA}$  correspond au nombre moyen de comonomères bromés incorporés par macro-amorceur calculé selon l'Équation II-2 :

$$N_{BIEA} = (f_{BIEA} \times DP_n) \quad \text{Équation II-2}$$

avec  $DP_n$  le degré moyen de polymérisation.

Exp	Polymère	$[nBA]_0/[PX]_0$ $mol\ L^{-1}$	$r$	$[BIEA]_0$ $mol.L^{-1}$	$x$ %	DPC %	$M_{n,theo,star}$ $g.mol^{-1}$	$M_{n,RI(lp)}$ $g.mol^{-1}$	$M_{n,LS}$ $g.mol^{-1}$
1	$(PnBA)_3$	1335	0.12	0	20.3	17	882 270	126 933 (2.08)	248700
2	$(PnBA)_3$	5670	0.12	0	14.9	25.3	325 896	215 931 (2.74)	590 700
3	$P(nBA-co-BIEA)_3$	1345	0.04	$2.7 \times 10^{-2}$	17.7	21.6	97 121	153 443 (2.02)	378 300

**Tableau II-2 : Conditions expérimentales pour la synthèse du poly(*n*-butyl acrylate) en étoile  $((PnBA)_3)$ , et du copolymère statistique poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)-ethyl-acrylate)-co-poly(*n*-butyl acrylate) en étoile,  $(PBIEA-co-PnBA)_3$  préparés à 111°C par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en utilisant la tri-alcoxyamine comme amorceur.**

$[PX]_0$  correspond à la concentration en fonctions alcoxyamines de l'amorceur trifonctionnel.

$$[PX]_0 = 3[I]_0 \quad \text{Équation II-3}$$

$[PX]_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour toutes les expériences sauf pour Exp2 :  $[PX]_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$r$  est le rapport entre le nitroxyde libre additionnel et l'alcoxyamine :  $r = [SG1]_0/[I]_0$ .

$M_{n,theo star}$  la masse molaire moyenne en nombre théorique du polymère en étoile, est donnée par l'Équation II-4 :

$$M_{n,theo star} = \frac{[nBA]_0}{[I]_0} \times M_0 \times x \quad \text{Équation II-4}$$

Exp	Amorceur	$[I]_0$ $mol.L^{-1}$	$M_{n,A,LS(lp)}$ $g.mol^{-1}$	$f_{BIEA}$	$N_{BIEA}$	$x.(t)$ %(h)	$M_{n,theo}^d$ $g.mol^{-1}$	$M_{n,LS(lp)}$ $g.mol^{-1}$
1	EBP	$1.7 \times 10^{-3}$	181	-	-	23(8)	59 900	57 530 (1.3)
2	EBP	$1.7 \times 10^{-3}$	181	-	-	35(48)	90 510	90 950 (1.4)
3	$P(nBA-co-BIEA)-1$	$4.7 \times 10^{-4}$	126 500 (1.4)	0.004	3.7	65(48)	752 520	556 300 (2.4)
4	$P(nBA-co-BIEA)_3$	$1.5 \times 10^{-4}$	378 300 (2.0)	0.004	11.4	48(78)	1 736 790	312 400 (5.5 multimodal)
5	$P(nBA-co-BIEA)_3$	$1.5 \times 10^{-4}$	457600 (4.7)	0.003	11.4	53(72)	2 011 140	780 500 (6.5)

**Tableau II-3 : SET-LRP du *n*BA amorcées soit par l'éthyl-2-bromopropionate (EBP) ou par les macro-amorceurs linéaires PBIEA-co-PnBA ou en étoile  $(PBIEA-co-PnBA)_3$ .**

On rappelle que  $M_{n,A}$  est la masse molaire de l'amorceur ou du macro-amorceur, donc du macro-amorceur pour les espèces présentées dans le Tableau II-3.

### I.3. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC)

#### I.3.1. Présentation générale de la PRC

De toutes les techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire est celle qui est à la fois la plus utilisée au niveau industriel (environ 50% en masse de la production totale de polymères) et la plus étudiée au niveau académique grâce aux nouvelles techniques apparues ces 15 dernières années. Un des principaux avantages de la polymérisation radicalaire est sa facilité de mise en œuvre apportée par sa tolérance d'un point de vue expérimental à l'égard de la pureté des réactifs et des solvants, de l'eau, contrairement aux polymérisations ioniques. Une large gamme de polymères peut ainsi être obtenue facilement tout en respectant les contraintes industrielles. Les conditions de réaction sont en effet peu contraignantes et les polymérisations ont lieu en masse, en solution, en émulsion ou en suspension à des températures de réaction modérées (40 à 150 °C). Seule la présence d'oxygène est proscrite, car il s'agit d'un inhibiteur de radicaux. Cependant, la polymérisation radicalaire classique ne présente pas que des avantages. En effet, l'extrême réactivité des radicaux carbonés entraîne de nombreuses réactions secondaires de terminaison ou de transfert de chaîne. De plus, l'amorçage se fait de manière continue tout au long de la polymérisation. Le principal inconvénient de la polymérisation radicalaire est l'obtention de polymères présentant une grande hétérogénéité tant au niveau des masses molaires que des compositions. L'architecture macromoléculaire des chaînes formées (masse molaire, polymolécularité élevée, extrémités de chaînes inconnues...) reste mal définie et difficilement contrôlable [1].

L'émergence de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) depuis ces 15 dernières années répond à la volonté de pallier ces inconvénients. Ces nouvelles techniques donnent accès à des architectures macromoléculaires bien définies, avec un contrôle sur la masse molaire et la fonctionnalité des extrémités de chaînes, tout en conservant les principaux avantages de la polymérisation radicalaire classique [2].

##### I.3.1.1. Principes de la PRC

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée repose sur un équilibre d'activation-désactivation entre des espèces dormantes et des espèces actives propageantes (radicaux propageants). Cet équilibre, fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, permet de diminuer considérablement l'impact très important des réactions de terminaison et de transfert irréversible sur la structure des chaînes (Figure II-2). De plus, les extrémités de chaînes du polymère, sous leur forme dormante, restent activables à tout moment de la polymérisation.

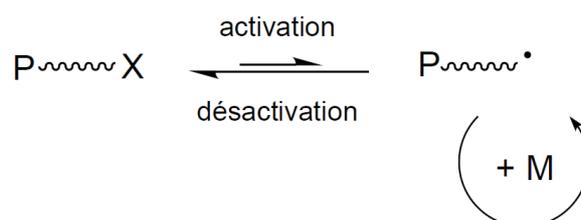


Figure II-2 : Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée.

Deux autres caractéristiques doivent être satisfaites afin que la polymérisation soit qualifiée de "contrôlée" :

- l'amorçage de la polymérisation doit être rapide par rapport à la propagation,
- l'échange dans l'équilibre d'activation-désactivation doit être rapide face à la propagation.

### I.3.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée

En PRC, la concentration en radicaux propageants  $[P\cdot]$  peut être constante, grâce à la quasi-absence de terminaison irréversible couplée à un amorçage rapide qui génère instantanément toutes les chaînes en croissance. Ceci se traduit de manière concrète par une évolution linéaire de la conversion logarithmique avec le temps (Équation II-6), qui correspond à la loi de vitesse (Équation II-5) intégrée.

$$v_p = k_p [P\cdot] [M] = - \frac{d[M]}{dt} \quad \text{Équation II-5}$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = k_p [P\cdot] \times t \quad \text{Équation II-6}$$

avec  $v_p$  la vitesse de polymérisation,  $k_p$  la constante de vitesse de propagation,  $[P\cdot]$  la concentration en radicaux propageants,  $[M]$  la concentration en monomère et  $x$  la conversion.

Cependant, ce critère ne permet pas à lui seul de définir une PRC. En polymérisation radicalaire classique, cette évolution linéaire est aussi observée, grâce à un état d'équilibre quasi-stationnaire entre l'amorçage et la terminaison qui maintient une concentration  $[P\cdot]$  constante dans le milieu réactionnel.

En PRC, l'amorçage est quasi-instantané. Contrairement à une polymérisation radicalaire classique, la croissance des chaînes de polymère est synchronisée et simultanée. Les réactions de transfert irréversible étant négligeables, les masses molaires moyennes en nombre  $M_n$  évoluent linéairement avec la conversion.

$$M_n = DP_n \times M_0 \quad \text{Équation II-7}$$

$$DP_n = x \times \frac{[M]_0}{[\text{nombre de chaînes créées}]_0} \quad \text{Équation II-8}$$

avec  $DP_n$  le degré de polymérisation moyen en nombre,  $M_0$  la masse molaire du monomère,  $x$  la conversion en monomère,  $[M]_0$  la concentration initiale en monomère.

L'échange rapide entre les espèces actives et dormantes permet l'obtention d'une distribution étroite des masses molaires. Cette distribution est caractérisée par l'indice de polymolécularité. L'évolution de la valeur de  $I_p$  obéit à une loi de Poisson et diminue avec la conversion (Équation II-9).

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{DP_n}{(1 + DP_n)^2} \xrightarrow{DP_n \rightarrow \infty} 1 \quad \text{Équation II-9}$$

En PRC, le temps de vie d'une chaîne en croissance (principalement sous forme dormante) peut excéder plusieurs heures, alors qu'elle est de moins d'une seconde pour les radicaux propageants en polymérisation radicalaire conventionnelle. Moins de 10% des chaînes sont généralement terminées de manière irréversible. Ceci permet d'obtenir un bon contrôle sur la nature des extrémités de chaînes, un possible réamorçage, ou encore la synthèse de copolymères à blocs.

Deux stratégies ont été développées pour réaliser le contrôle d'une polymérisation : la terminaison réversible et le transfert réversible. Parmi plusieurs techniques, trois retiennent aujourd'hui l'attention et font l'objet de recherches intensives : la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP pour *Atom Transfer Radical Polymerization*) et la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP pour *Nitroxide-Mediated Polymerization*) reposent sur une terminaison réversible, tandis que la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT pour *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer*) utilise le transfert réversible.

Comme présenté en introduction, nous allons maintenant développer les deux techniques de polymérisation utilisées dans ce travail : la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP).

### 1.3.2. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes repose sur un équilibre de terminaison réversible entre le radical de la chaîne en croissance et un radical nitroxyde [3] (Figure II-3). Les nitroxydes  $(R_1)(R_2)N-O\cdot$  sont des radicaux stables, du fait de la délocalisation de l'électron libre sur l'azote et l'oxygène, donnant naissance à deux formes de mésomères. Les nitroxydes sont ainsi trop stables pour pouvoir se coupler entre eux ou amorcer une polymérisation. Cependant, ils peuvent se coupler avec des radicaux carbonés beaucoup plus réactifs pour former des alcoxyamines. La liaison  $C-O$  de l'alcoxyamine peut se rompre homolytiquement sous l'action de la température.

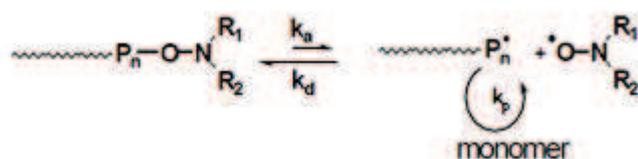


Figure II-3 : Schéma de principe d'une synthèse radicalaire contrôlée par nitroxyde.

A gauche de l'équilibre se situe l'espèce dormante, qui est majoritaire en solution car la constante de désactivation  $k_d$  est supérieure à la constante d'activation  $k_a$ . L'espèce active, à droite, peut réagir avec les monomères présents en solution, et donc amorcer la polymérisation. Les espèces actives ont

une durée de vie très courte en solution (puisque l'équilibre favorise les espèces dormantes), donc le risque de terminaison des chaînes en croissance est diminué.

L'équilibre d'activation-désactivation est caractérisé par la constante d'équilibre  $K_{eq}$ , exprimée en fonction de la concentration en nitroxyde désactivant  $[T\cdot]$ , en radical propageant  $[P\cdot]$  et en espèce alcoxyamine dormante  $[PT]$  ou en fonction des constantes de vitesse (Équation II-10).

$$K_{eq} = \frac{[P\cdot][T\cdot]}{[PT]} = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Équation II-10}$$

L'équipe de Tordo [4, 5] introduisit en 1997 le nitroxyde SG1 (ou DEPN, N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]nitroxyde représenté sur la Figure II-4.

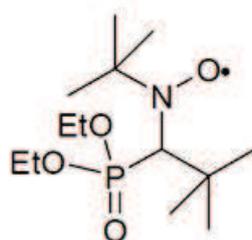


Figure II-4 : Représentation du SG1 : radical nitroxyde.

L'alcoxyamine la plus remarquable est la MAMA, commercialisée ensuite sous le nom de BlocBuilder® par la société Arkema [6] (Figure II-5). Du fait de l'encombrement stérique, la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison C – O – N du BlocBuilder® est faible, car le radical carboné formé lors de la dissociation est tertiaire et stable.

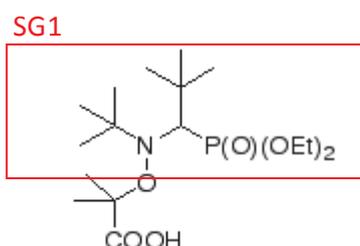


Figure II-5 : L'alcoxyamine MAMA commercialisée sous le nom de BlocBuilder®.

### 1.3.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP)

En ATRP, un catalyseur à base de Cu(I) est oxydé de manière réversible en un composé Cu(II) dans l'équilibre d'activation-désactivation. Néanmoins, des réactions de terminaison de radicaux inévitables rendent le réapprovisionnement en Cu(I) incomplet. Aussi, un taux supplémentaire de catalyseur Cu(I) doit être utilisé pour prévenir son épuisement durant la réaction.

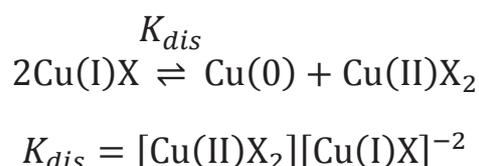
A partir de là, Percec *et al.* [7] ont développé un procédé plus favorable appelé SET-LRP (*Single-Electron Transfer LRP*). Dans cette technique, l'équilibre d'activation-désactivation est légèrement

différent (Figure II-6). Du cuivre élémentaire, Cu(0), active la polymérisation et est converti en un intermédiaire Cu(I) dans le procédé. Une dismutation spontanée de cet intermédiaire, assurée par des solvants polaires, génère ensuite Cu(II), qui est également nécessaire pour conduire le cycle de polymérisation.

Les avantages de la SET-LRP sont que la polymérisation s'effectue à température ambiante ; les réactions secondaires indésirables comme une terminaison de chaîne prématurée sont indétectables et les polymères ayant des masses molaires de plusieurs millions sont accessibles [7-9].

Dans la polymérisation ATRP, un catalyseur Cu(I) est oxydé de façon réversible lorsqu'il convertit un amorceur halogéné ou un polymère ( $P_nX$ ) en un radical ( $P_n^\bullet$ ). Une ou plusieurs unités monomère ( $M$ ) s'ajoutent au radical, augmentant la taille du polymère. Cu(II) désactive le produit radical en un halogénure, complétant le cycle.  $P_n^\bullet$  peut aussi participer à des réactions de terminaison indésirables prématurées.

En SET-LRP (Figure II-6), l'étape d'amorçage est obtenue par un transfert d'électron (*Single Electron Transfert*, SET) provenant de Cu(0). L'espèce Cu(I)X/L ainsi formée est rapidement dismutée en Cu(0) et Cu(II)X<sub>2</sub>/L. Sa dismutation continue en présence de composé "chélatant" (ligand) avec une constante d'équilibre  $K_{dis}$  :



L'espèce Cu(II) naissante, très réactive, générée par la réaction de dismutation, produit la désactivation réversible des radicaux en espèces dormantes halogénures d'alkyle. Cu(0) induit la réactivation des espèces dormantes. Ces deux processus se produisent par un mécanisme de SET.

Le couple ligand/solvant est très important afin de permettre la dissociation de Cu(I)X [7].

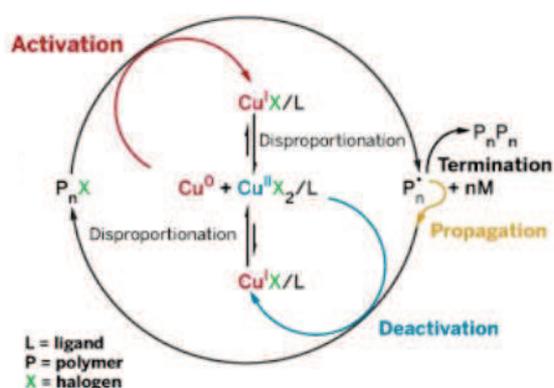


Figure II-6 : Schéma de principe de la SET-LRP.

Les solvants polaires comme l'eau, les alcools, les solvants aprotiques dipolaires, le carbonate d'éthylène et de propylène, et les liquides ioniques dismutent instantanément Cu(I)X en Cu(0) et Cu(II)X<sub>2</sub> en présence de divers ligands contenant de l'azote [7]. Cette dismutation facilite une LRP rapide durant laquelle les radicaux libres sont générés par les espèces formées *in-situ*. Les deux étapes procèdent par un mécanisme de transfert d'un unique électron (SET pour *Single-Electron-Transfer*) d'énergie d'activation faible. Le procédé SET-LRP résultant est activé par une valeur catalytique des espèces donneuses d'électron (Cu(0), Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Te, Cu<sub>2</sub>S ou Cu<sub>2</sub>O), et non pas par Cu(I)X. Ce procédé produit, à température ambiante, une synthèse ultrarapide de polymères de très forte masse molaire à partir de monomères fonctionnels contenant des groupes attracteurs d'électrons comme les acrylates, méthacrylates et chlorure de vinyle, amorcée avec des halogénures d'alkyle, des halogénures de sulfonyle et des N-halogénures [7].

#### **I.4. NMP du nBA : validation du contrôle de la polymérisation en visant des fortes masses molaires**

##### **I.4.1. PnBA et P(nBA-co-BIEA) par NMP amorcée par une mono-alcoxyamine**

La NMP du nBA et sa copolymérisation avec 10%mol de comonomère BIEA a été étudiée en utilisant la mono-alcoxyamine A1 comme amorceur (Exp2 et Exp4, Tableau II-1). La linéarité de  $\ln [M]_0/[M]$  en fonction du temps, ainsi que celle de  $M_n$  en fonction de la conversion (Figure II-7) accompagnée d'un faible indice de polymolécularité ( $M_w/M_n < 1.3$ ) montre un contrôle parfait de la polymérisation en présence du comonomère bromé. De plus, les valeurs expérimentales de  $M_n$  correspondent parfaitement aux valeurs théoriques quand un faible degré de polymérisation est visé ( $DP_n \sim 100$ ) (Figure II-7 b)). La valeur expérimentale de  $M_n$  est légèrement supérieure à sa valeur théorique quand un degré de polymérisation élevé est visé ( $DP_n \sim 2400$  à conversion totale, Exp2 Tableau II-1).

Le taux d'incorporation des deux monomères étant identique, une distribution statistique du comonomère BIEA le long des chaînes polymères est obtenue. Comme reporté dans le Tableau II-1, le nombre moyen de comonomères BIEA par chaîne ( $N_{BIEA}$ ) varie entre 3 et 4 pour les copolymères P(nBA-co-BIEA).

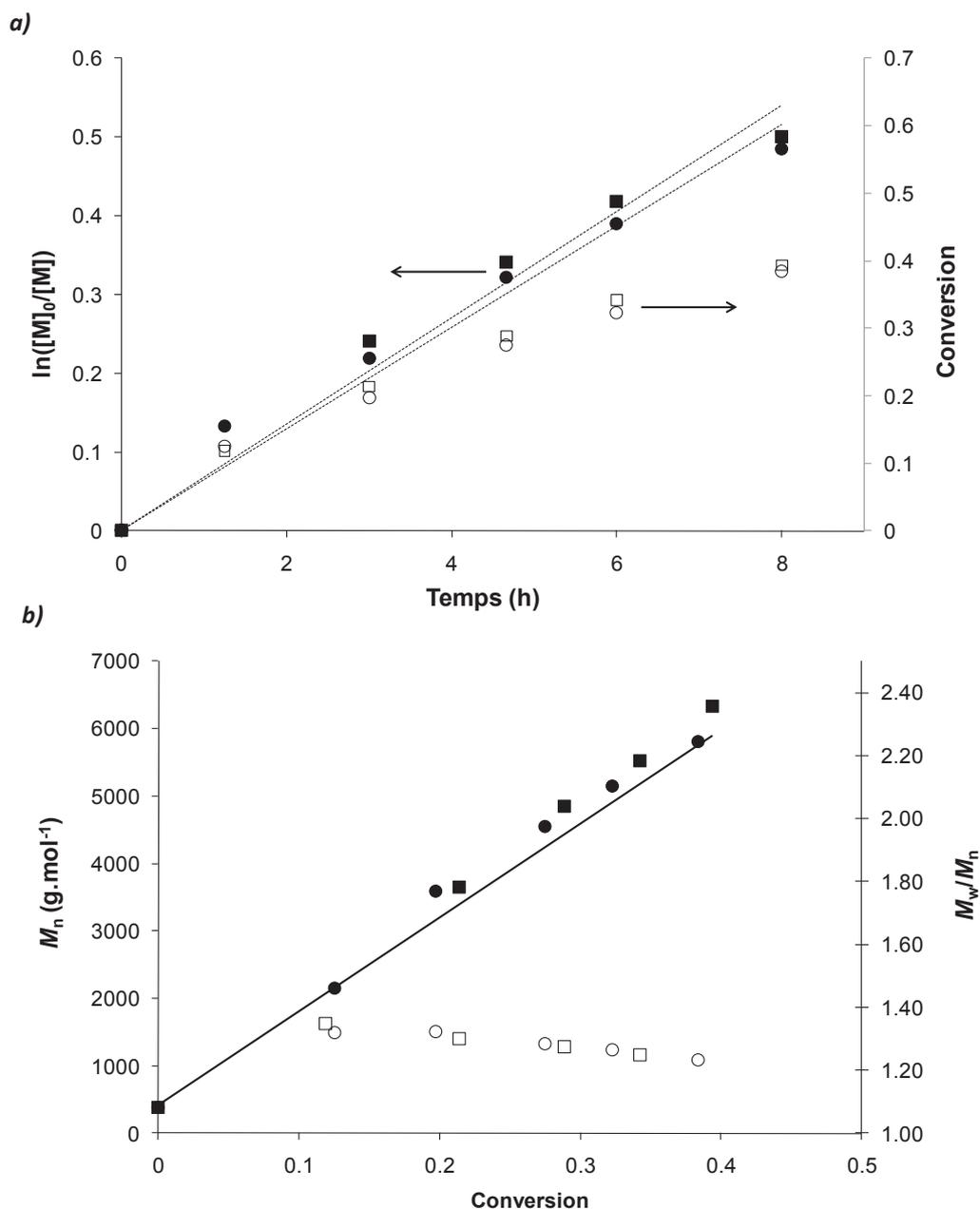
La valeur de la pente de l'évolution linéaire du logarithme de la concentration en monomère en fonction du temps rend possible le calcul de la fraction de chaînes mortes de polymère (DPC) (Équation II-11) par la concentration de SG1 libéré (Équation II-12):

$$DPC = \frac{[SG1]_{libéré}}{[PX]_0} = \frac{[SG1]_{exp} - [SG1]_0}{[PX]_0} \quad \text{Équation II-11}$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p K_{eq} \frac{[PX]_0}{[SG1]_{exp}} t \quad \text{Équation II-12}$$

avec  $k_{p,BA(111^\circ C)} = 77\,920 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [10], et  $K_{BA(111^\circ C)} = 2.95 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [11] respectivement les constantes de vitesse de propagation et d'équilibre.

La proportion de chaînes mortes formées par terminaison de macro-radicaux lors des premières étapes de la polymérisation, l'effet radical persistant (PRE pour *Persistent Radical Effect*)[12], reste limitée et similaire à celle observée pour l'homopolymérisation de nBA [13] (DPC ~ 6 %, Tableau II-1).



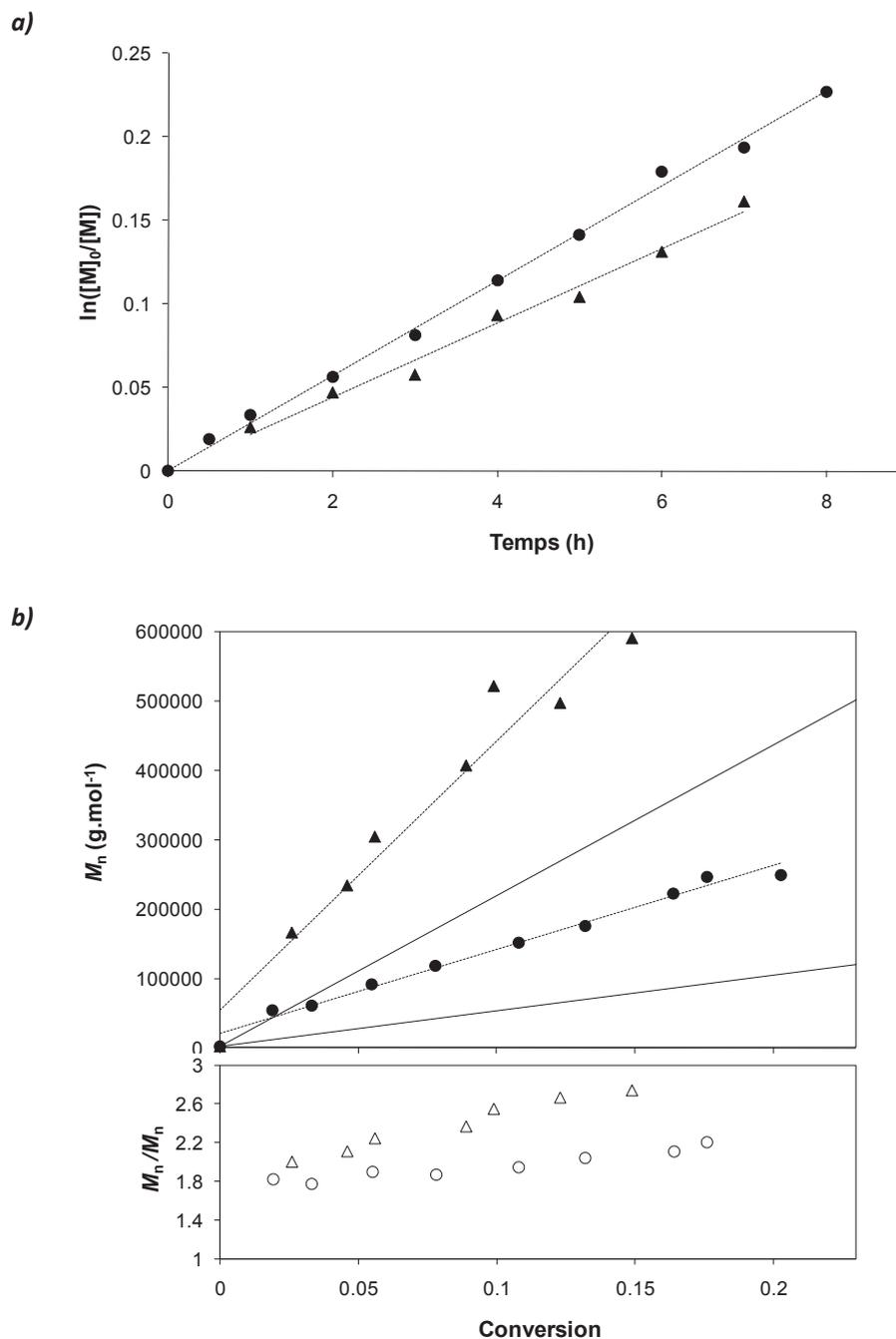
**Figure II-7 :** a) Comparaison des points cinétiques et b) évolution de  $M_n$  (symboles pleins) et  $M_w/M_n$  (symboles vides) en fonction de la conversion pour la polymérisation de nBA (●, Exp3, Tableau II-1) et la copolymérisation de nBA avec BIEA (■, Exp4, Tableau II-1), amorcée par la mono-alcoxyamine en masse à 111 °C. La ligne continue correspond à la  $M_n$  théorique.  $[M]_0/[BlocBuilder]_0 = 100$ ,  $[BIEA]_0/[nBA]_0=0.1$ .

### **I.4.2. [PnBA]<sub>3</sub> et [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub> par NMP amorcée par une tri-alcoxyamine**

Les résultats reportés sur la Figure II-8 montrent que les  $M_n$  expérimentales sont contrôlées par la concentration initiale de l'amorceur alcoxyamine trifonctionnelle. La linéarité des tracés cinétiques et  $M_n$  en fonction de la conversion confirment le contrôle de la polymérisation du *n*BA par le SG1, quand de fortes masses molaires sont visées, à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle. Néanmoins, nous pouvons remarquer une hausse de la distribution des masses molaires avec la conversion pour la synthèse d'étoiles de P*n*BA de hautes masses molaires par NMP (Figure II-8,  $M_w/M_n > 2$  à 20 % de conversion). L'effet des réactions de branchement pour la polymérisation radicalaire contrôlée du *n*BA peut être amplifié durant la synthèse de structures complexes affichant des masses molaires élevées. Pour les NMP du *n*BA amorcées par l'alcoxyamine trifonctionnelle (Figure II-8), les  $M_n$  expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques, montrant une efficacité incomplète de l'amorceur trifonctionnel. En ce qui concerne cette efficacité incomplète, il y a deux possibilités : soit une fraction de l'alcoxyamine trifonctionnelle est non réactive, ou alors il s'agit d'une fraction des groupes alcoxyamine sur l'amorceur trifonctionnel qui ne participe pas à la réaction. Dans ce dernier cas, cela peut aboutir à des structures linéaires, et les analyses SEC et la rhéologie permettront de trancher.

La fraction de chaînes mortes produites par l'effet PRE a été calculée à partir de la pente des tracés cinétiques (voir Équation II-11 et Équation II-12). Le DPC varie entre 17 et 25% (Tableau II-2). Ces réactions de terminaison par recombinaison prématurées de macro-alcoxyamines trifonctionnelles conduisant à la formation de structures complexes peuvent aussi expliquer des masses molaires expérimentales supérieures aux masses molaires théoriques.

Une analyse approfondie des structures complexes de P*n*BA a été menée par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des détecteurs de diffusion de lumière et un viscosimètre en ligne. Elle sera présentée dans le paragraphe I.5.



**Figure II-8 : NMP de nBA amorcée à partir de la tri-alcoxyamine réalisée à 111°C avec différentes concentrations initiales :  $[Tri\text{-}alcoxyamine]_0 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (▲, Exp2 Tableau II-2), et  $[Tri\text{-}alcoxyamine]_0 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (●, Exp1 Tableau II-2). b) : Les lignes continues correspondent aux  $M_{n,theo}$  (les  $M_n$  expérimentales ont été obtenues à partir du détecteur MALLS).**

### **I.4.3. Elaboration de PnBA branché et étoile branchée par SET-LRP amorcés à partir des macro-amorceurs linéaire P(nBA-co-BIEA) et en étoile [P(nBA-co-BIEA)]<sub>3</sub>**

Comme résumé sur la Figure II-1, la stratégie du présent travail pour la conception de polymères en étoile branchée de masse molaire élevée et contenant peu de branches de masse molaire élevée est basée sur une première synthèse d'un copolymère P(nBA-co-BIEA)<sub>3</sub> en étoile, suivie de la SET-LRP de nBA amorcée à partir des groupes BIEA. A cette fin, la synthèse de PnBA de forte masse molaire par SET-LRP amorcée par l'éthyl-2-bromopropionate (Exp1 et Exp2 Tableau II-3) a en premier lieu été étudiée. La polymérisation a été effectuée dans le solvant polaire DMF à température ambiante en utilisant la tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine (Me<sub>6</sub>TREN) comme ligand. Les résultats reportés sur la Figure II-9 sont caractéristiques d'un bon contrôle de la polymérisation pour une valeur de  $M_n$  supérieure à 80000 g.mol<sup>-1</sup> avec une augmentation linéaire de  $M_n$  en fonction de la conversion suivant la tendance théorique et des valeurs d'indice de polymolécularité inférieures à 1.4. L'efficacité de l'amorceur halogéné est incomplète. Les cinétiques mettent en évidence une période d'inhibition d'environ 4 heures et un effet du rapport  $[EBP]_0/[Me_6TREN]_0$  sur la constante de vitesse apparente (pente= $k_p$ <sub>app</sub> =  $k_p[P^*]$ ).

La SET-LRP du nBA à partir du macro-amorceur linéaire P(nBA-co-BIEA) (Exp2 Tableau II-1,  $M_{n,macro-amorceur} \sim 130\ 000$  g.mol<sup>-1</sup>, 0.4 %mol de BIEA par rapport au nBA correspondant à 3-4 unités de BIEA par chaîne polymère) a aussi été étudiée pour modéliser l'étape de réamorçage des longues branches du PnBA étoilé. Les PnBA branchés finaux (Figure II-1 à gauche) possèdent une masse molaire moyenne en nombre de 556 000 g.mol<sup>-1</sup> avec une valeur d'indice de polymolécularité de 2.4 (Exp3 Tableau II-3). La masse molaire moyenne en nombre expérimentale plus faible est en accord avec le décalage incomplet de la trace SEC observée sur la Figure II-10 : une extension de la chaîne a eu lieu et il reste un peu de chaînes linéaires puisqu'une trainée apparaît pour les faibles masses molaires. La déconvolution des courbes conduit à un taux massique de P(nBA-co-BIEA) résiduel égal à 18%.

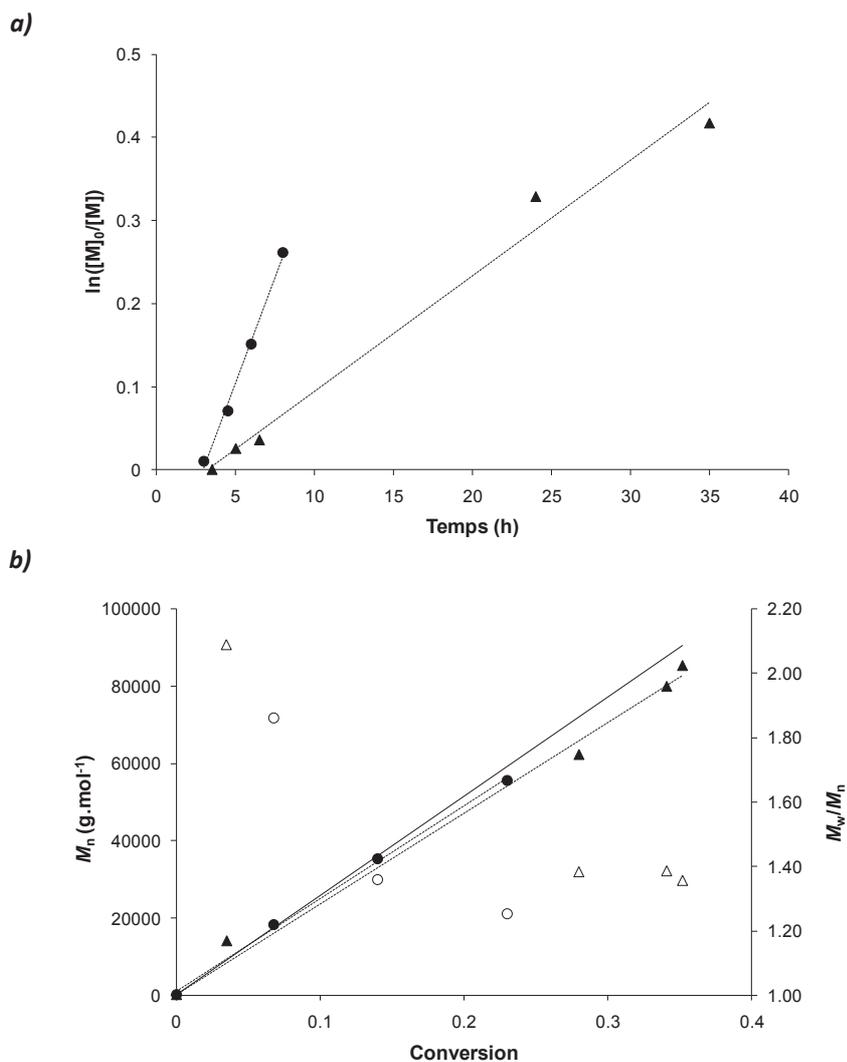
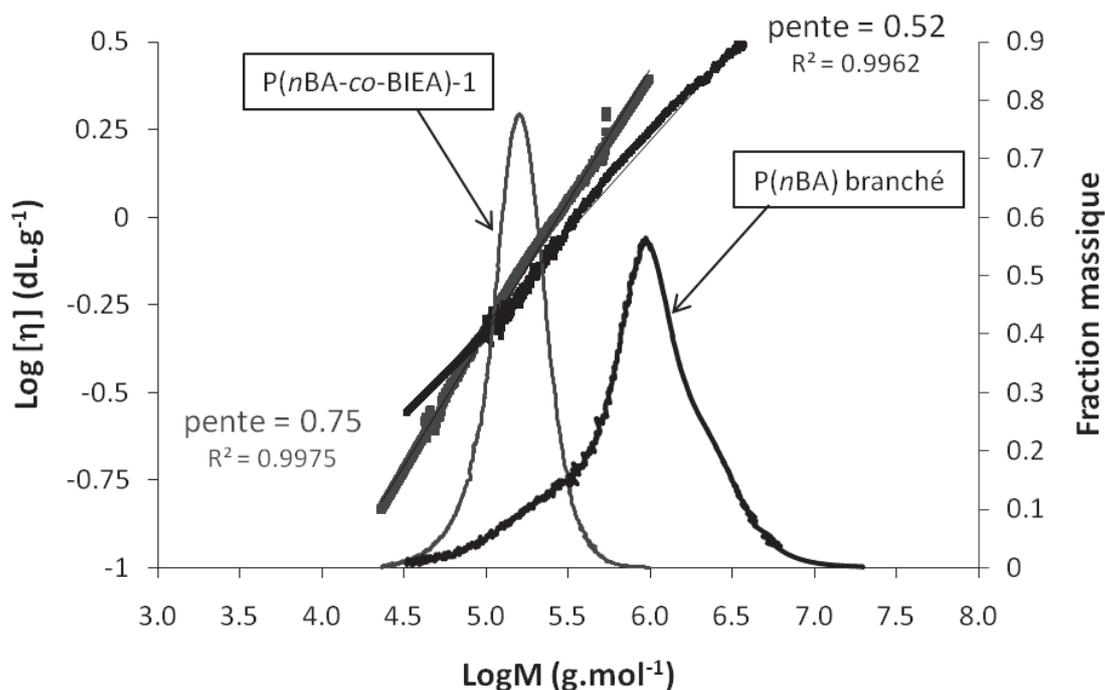


Figure II-9 : a) Conversion logarithmique en fonction du temps et b) évolution de  $M_n$  (symboles pleins, extraites du détecteur LS) et  $M_w/M_n$  (symboles vides) en fonction de la conversion pour la SET-LRP du nBA amorcée par EBP avec deux rapports amorceur/ligand différents :  $[EBP]_0/[Me_6TREN]_0 = 1$  (●, Exp1 Tableau II-3) ;  $[EBP]_0/[Me_6TREN]_0 = 0.5$  (▲, Exp2 Tableau II-3).



**Figure II-10 :** Superposition des traces SEC (fraction massique) en fonction du logarithme de la masse molaire et tracés de Mark-Houwink Sakurada ( $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M)$ ) pour le précurseur P(nBA-co-BIEA)-1 et le PnBA branché final obtenu après la polymérisation SET-LRP du nBA initiée par le macro-amorceur P(nBA-co-BIEA)-1 (Exp3 Tableau II-3). Les masses molaires ont été mesurées à partir du système SEC avec le détecteur de diffusion de lumière. La pente de l'ajustement des tracés MHS correspond au paramètre MHS  $\alpha$ .

### I.5. Caractérisation structurale par SEC

Le tracé de  $[\eta]$  en fonction de  $M$  en double échelle logarithmique exprime la relation de Mark-Houwink qui relie la viscosité intrinsèque d'un polymère en solution dans un solvant à sa masse molaire moyenne en masse. Cette relation est décrite par l'Équation II-13 où les coefficients  $K$  et  $\alpha$  dépendent fortement du polymère considéré, du solvant et de la température. En particulier,  $\alpha$  est caractéristique de la qualité du solvant vis-à-vis de la solvation du polymère. Si  $\alpha = 0.5$ , le solvant est un solvant  $\theta$  pour le polymère considéré. Si  $\alpha < 0.5$ , c'est un mauvais solvant et si  $\alpha > 0.5$  c'est un bon solvant du polymère.

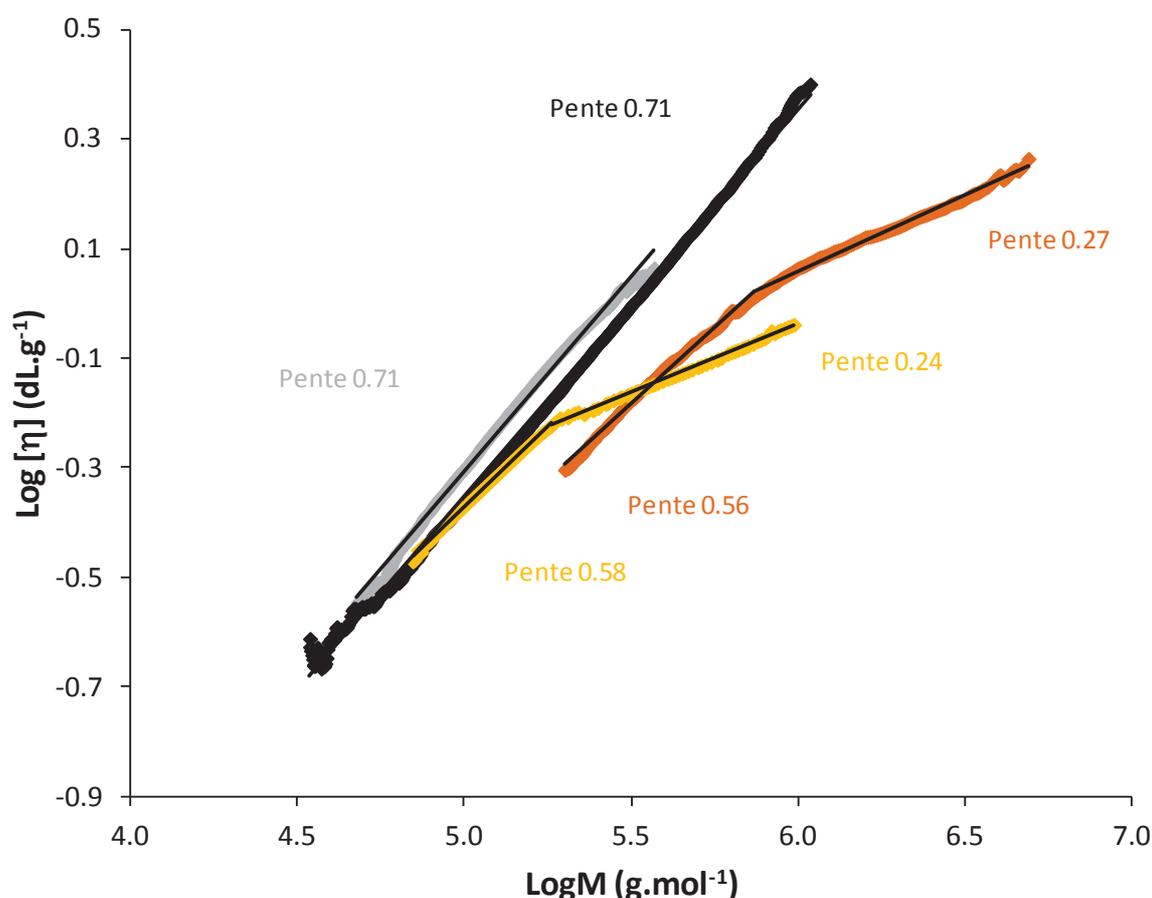
$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad \text{Équation II-13}$$

Les coefficients de Mark-Houwink sont alors déterminés par régression linéaire de la courbe  $\log[\eta]$  en fonction de  $\log M_w$  pour une paire polymère-solvant donnée, et fournissent des informations intéressantes sur la structure macromoléculaire du polymère.

Le déplacement chimique de la trace SEC observée sur la Figure II-10 pour la synthèse de PnBA branché (Exp3 Tableau II-3) par extension de chaîne du précurseur linéaire P(nBA-co-BIEA)-1 (Exp2 Tableau II-1) est étroitement lié à la diminution de l'exposant  $\alpha$  depuis 0.75 jusqu'à 0.52. La viscosité intrinsèque du PnBA branché est inférieure à celle de son analogue linéaire ayant la même masse molaire. Ceci indique une structure plus compacte du PnBA branché par rapport au PnBA linéaire, ce

qui confirme le ré amorçage des branches par SET-LRP à partir des sites de BIEA du précurseur P(*n*BA-co-BIEA)-1.

Il est intéressant de noter que les P*n*BA linéaires de haute masse molaire synthétisés par NMP présentent un exposant  $\alpha$  proche de celui d'un polystyrène linéaire (Figure II-11 :  $\alpha_{PnBA} = \alpha_{PS} = 0.71$ ) comme reporté dans la littérature ( $\alpha_{PS} = 0.716$  [14] et  $\alpha_{PnBA} = 0.700$  [15]). Ces valeurs traduisent que l'extension des branches produites par transfert de chaîne au polymère durant la NMP du *n*BA [16, 17] est inférieure à la détection SEC par viscosimétrie. Il doit être noté que de précédents résultats publiés dans la littérature montraient l'absence de branchements longs pour le P*n*BA synthétisé par polymérisation radicalaire [18] et d'autre études de spectrométrie de masse démontrent que la NMP produit principalement des branchements courts [19], sauf quand de hautes masses molaires sont visées à forte conversion [20].



**Figure II-11 : Comparaison des tracés de Mark-Houwink Sakurada ( $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M)$ ) pour : (◆) un PS linéaire, (◈) P(*n*BA) linéaire (Exp1 Tableau II-1), (◆) étoile P(*n*BA-co-BIEA)<sub>3</sub> (Exp3 Tableau II-2), (◆) étoile branchée P(*n*BA) obtenue après polymérisation SET-LRP de *n*BA initiée par le macro-amorceur P(*n*BA-co-BIEA)<sub>3</sub> (Exp4 Tableau II-3). Toutes les masses molaires ont été calculées à partir des systèmes SEC 1 et 2 en utilisant un détecteur MALLS. La pente de l'ajustement des tracés MHS correspond au paramètre  $\alpha$ . Les paramètres de régression linéaire sont systématiquement supérieurs à 0.99.**

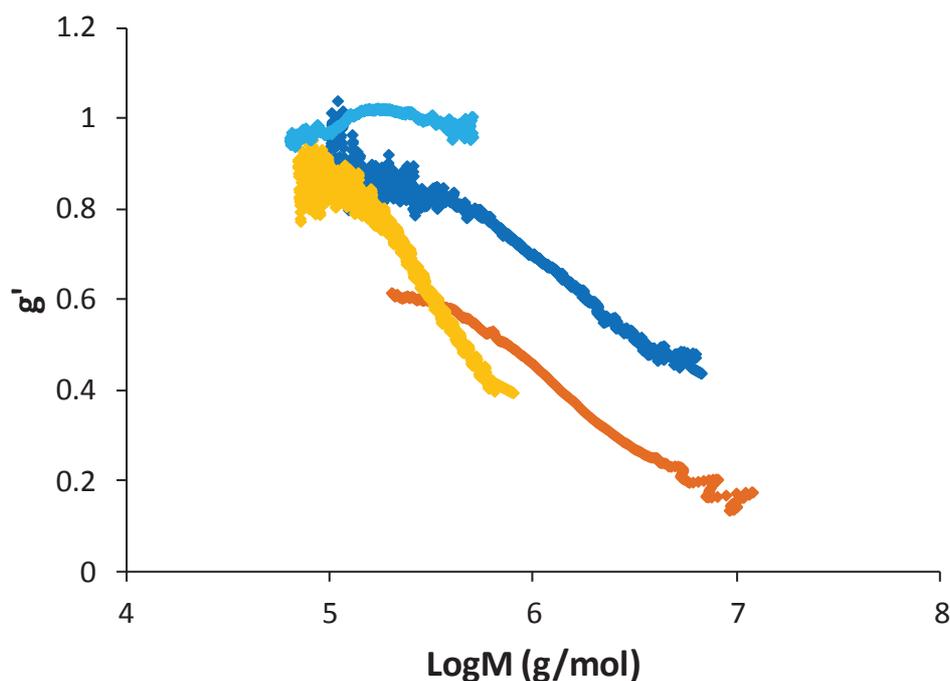
Comme on peut l'observer sur la Figure II-11, la présence de deux pentes pour l'étoile précurseur (jaune) reflète la présence de deux populations. La première pente (population de plus faible masse

molaires) donne pour  $\alpha$  une valeur de 0.58. La diminution d'approximativement 20% de l'exposant  $\alpha$  du  $P(nBA-co-BIEA)_3$  synthétisé à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle en comparaison avec le  $PnBA$  linéaire montre une contraction de la structure caractéristique de la formation d'étoiles. Dans la littérature, une différence de l'exposant  $\alpha$  inférieure à 15% a été observée entre des polymères linéaires et en étoile [21, 22]. La valeur plus faible de la seconde pente ( $\alpha = 0.24$ ) révèle la présence d'une seconde population possédant un degré de branchement plus élevé, probablement dû à la recombinaison d'étoiles par réactions de terminaison irréversible. Comme il a été mentionné plus haut, les terminaisons par recombinaison peuvent être observées à la première étape de la polymérisation (effet PRE [12]) mais les réactions de combinaisons ne sont pas exclues tout au long de la polymérisation [23]. Lorsqu'on part d'un amorceur monofonctionnel, les chaînes polymères produites par terminaison via des recombinaisons sont des chaînes mortes. En revanche, les polymères en étoile couplés peuvent encore croître par les fonctions alcoxyamines restantes présentes sur les structures complexes.

Pour l'étoile ramifiée (Exp4 Tableau II-3) (orange, Figure II-11) issue du précurseur (jaune) précédemment décrit, on observe une augmentation des masses molaires, et donc un réamorçage à partir des fonctions bromées. On retrouve de plus la présence de deux pentes ; l'une d'une valeur de 0.56 qui rejoint la valeur précédemment obtenue pour son précurseur en étoile, et qui indique la contraction de la structure par rapport à un linéaire ; et l'autre de 0.27 qui montre encore la présence d'une structure très ramifiée issue des étoiles recombinaisons présentes dans le précurseur ou de recombinaison au cours de la croissance des branches de la seconde génération .

Le facteur de contraction ( $g' = [\eta]_{branché}/[\eta]_{linéaire}$ ) est un autre moyen d'exprimer la structure compacte des polymères branchés en comparant la viscosité intrinsèque du polymère linéaire et du branché à masse molaire constante [24, 25].

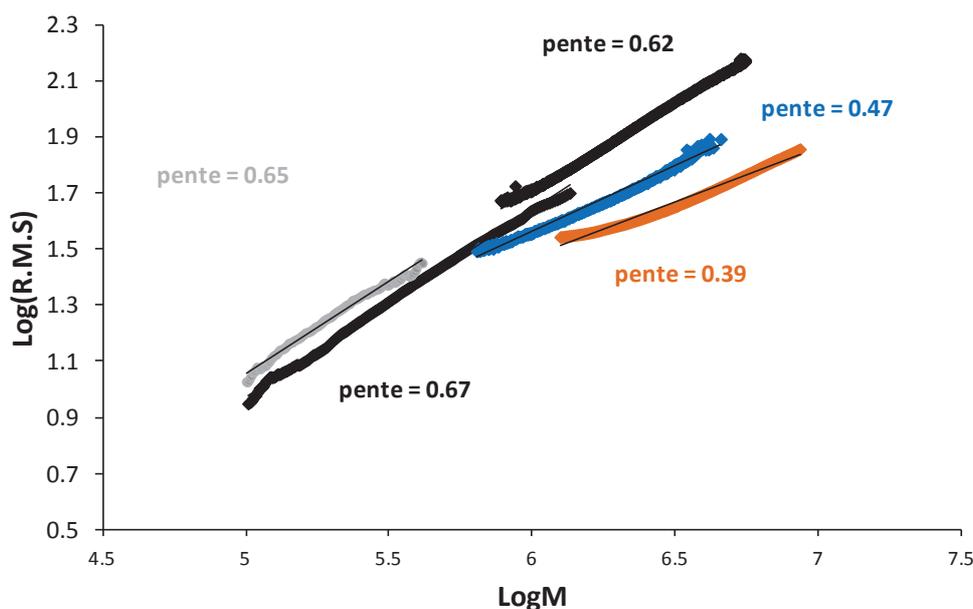
La Figure II-12 montre une réduction du facteur de contraction ( $g'$ ) entre le précurseur linéaire  $P(nBA-co-BIEA)$  et le  $PnBA$  branché (courbes bleu clair et bleu foncé) d'un côté, et entre le précurseur en étoile  $P(nBA-co-BIEA)_3$  et l'étoile branchée  $PnBA$  d'un autre côté (courbes jaune et orange). Ces résultats confirment le réamorçage réussi de la polymérisation de  $nBA$  par SET-LRP à partir, respectivement, des macro-amorceurs  $P(nBA-co-BIEA)$  linéaire et en étoile, offrant donc des structures plus compactes. Le chevauchement des courbes jaune et orange peut être expliqué par la présence d'espèces provenant de recombinaison d'étoiles pour les plus hautes masses molaires du précurseur  $P(nBA-co-BIEA)_3$  ( $5.3 < \text{LogM} < 5.9$ ) qui présentent un plus haut degré de branchement que l'étoile branchée de  $PnBA$  ayant la même masse molaire. Les chaînes des espèces couplées du précurseur  $P(nBA-co-BIEA)_3$  ont été étendues par SET-LRP et produisent des espèces ayant un  $g'$  plus faible que l'étoile branchée de  $PnBA$  ( $6.0 < \text{LogM} < 7.0$ ).



**Figure II-12 : Comparaison du facteur de contraction  $g'$  pour : (◆)  $P(nBA-co-BIEA)$ -1 linéaire (Exp2 Tableau II-1), (◆)  $PnBA$  branché (Exp3 Tableau II-3), (◆)  $P(nBA-co-BIEA)_3$  en étoile (Exp3 Tableau II-2), (◆)  $P(nBA)$  étoile branchée (Exp4 Tableau II-3). Toutes les masses molaires ont été calculées à partir des systèmes SEC 1 et 2 utilisant un détecteur MALLS.**

Pour le  $PnBA$  en étoile, le linéaire branché et l'étoile branchée, la diminution du facteur de contraction avec l'augmentation de la masse molaire est en concordance avec la présence de structures différentes dans l'échantillon (Figure II-12). Comme discuté plus haut pour les deux pentes des tracés MHS, les faibles valeurs de  $g'$  diminuant jusqu'à 0.2 soulignent la présence de structures très branchées pour les plus hautes masses molaires, reliée à la recombinaison des structures en étoile. Ces faibles valeurs du facteur de contraction ( $0.1 < g' < 0.6$ ) ont récemment été reportées par Zhang *et al.* [26] pour des structures polymériques complexes de polymères branchés et en forme d'étoile, et une diminution de  $g'$  (jusqu'à 0.2) avec la masse molaire a été observée par Mori *et al.* [27] pour la synthèse de  $PtBA$  hyperbranchés.

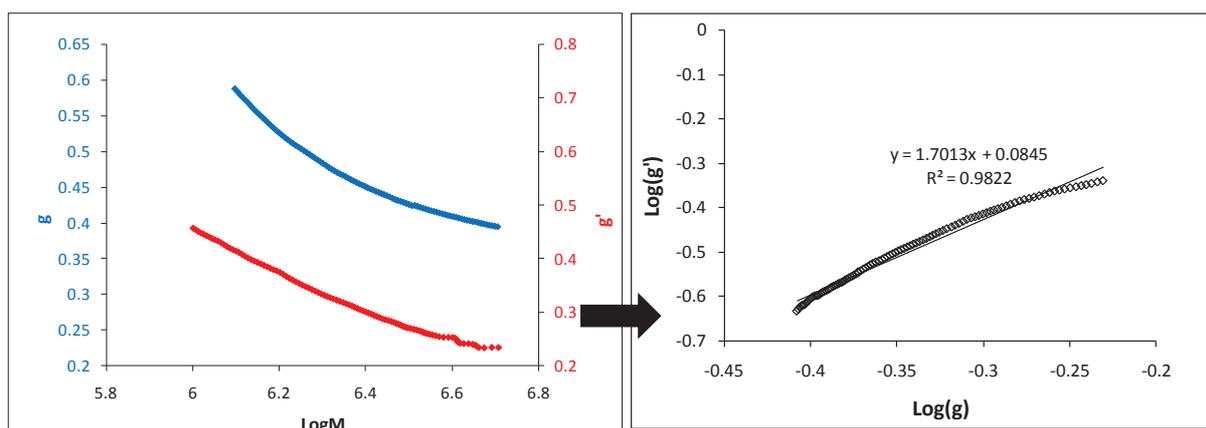
L'évolution du rayon quadratique moyen (RMS) en fonction de la masse molaire ( $M$ ) suit l'équation :  $RMS \propto K'M^a$  avec  $a = (\alpha + 1)/3$ ,  $\alpha$  étant l'exposant MHS. Le tracé du  $\log(RMS)$  en fonction de  $\log(M)$  reporté sur la Figure II-13 pour des PS linéaires, le  $PnBA$  linéaire, le  $PnBA$  branché et en étoile branchée (Exp3 et Exp4 Tableau II-3) confirme la tendance observée pour la relation MHS. En effet, l'exposant est inférieur pour le  $PnBA$  branché ( $a=0.47$ ) et en étoile branchée ( $a=0.39$ ) en comparaison avec les linéaires de  $PnBA$  ( $a=0.65$ ) et PS ( $a=0.62$ ), ce qui indique une structure plus compacte. Une pente aux alentours de 0.5-0.6 est prévue pour une pelote statistique et approximativement 0.33 pour une sphère compacte [28].



**Figure II-13 : Evolution de  $\text{Log}(R.M.S.)$  en fonction de  $\text{Log}M$  pour le PnBA linéaire (◆, Exp1 Tableau II-1), les PS standards commerciaux de différentes masses molaires (◆), le PnBA branché (◆, Exp3 Tableau II-3) et le PnBA en étoile branchée (◆, Exp4 Tableau II-3).**

Le facteur de ramification  $g$ , qui correspond au rapport des rayons quadratiques moyens du polymère branché et du polymère linéaire à masse molaire constante ( $g = (\langle R_g^2 \rangle_{\text{branché}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linéaire}})_M$ ), a été mesuré pour le PnBA en étoile branchée (Exp4 Tableau II-3). Comme pour le facteur de contraction  $g'$ , une diminution de  $g$  avec une augmentation de la masse molaire a également été observée avec des valeurs variant entre 0.6 et 0.4 (Figure II-14). D'après la théorie développée par Zimm *et al.* [24, 25], pour les polymères branchés statistiquement, le nombre de branches par molécule ( $B_n$ ) peut être relié au facteur de ramification  $g$ . La théorie suppose que la chaîne polymère est dans un solvant thêta, même si un bon solvant est recommandé pour la SEC, et que la polymolécularité locale à chaque volume d'éluion (*i.e.* séparation complète en termes de masse molaire) est proche de 1. A cause des limitations de la théorie de Zimm lorsqu'elle est appliquée à la SEC [29], nous ne fournirons pas de valeur numérique du nombre de branches par macromolécule pour les PnBA branchés et en étoile branchée synthétisés par NMP.

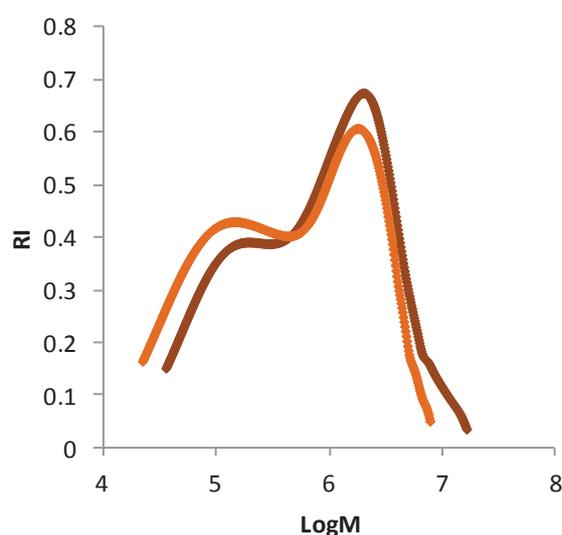
La relation de Flory-Fox entre  $g'$  et  $g$  relie la viscosité intrinsèque au rayon de giration ( $g' = g^\varepsilon$ ). Une valeur expérimentale de  $\varepsilon$  de 1.7 a été observée pour le PnBA en étoile branchée (Exp4 Tableau II-3) (Figure II-14). Zimm et Kilb [25] ont prédit une valeur théorique de 1.5 pour des macromolécules branchées alors que des valeurs expérimentales différentes ( $\varepsilon=1$ ) peuvent être observées pour des polymères spécifiques [29].



**Figure II-14 : Evolution de  $g'$  (rouge) et  $g$  (bleu) avec  $\text{Log}M$  (gauche) et relation de Flory-Fox (droite) pour le PnBA en étoile branchée (Exp4 Tableau II-3).**

Une remarque peut être faite sur le polymère issu de l'expérience 5 du Tableau II-3.

Il s'agit du même type de structure visée que lors de l'expérience 4 présentée dans le même tableau : une étoile ramifiée par réamorçage des sites bromés du macroamorceur en étoile et croissance des branches secondaires par SET-LRP. Le macroamorceur en étoile de l'Exp5 a une masse molaire plus élevée (et un indice de polymolécularité plus important également), que celui de l'exp4 pour des conversions en monomère presque identiques (48 et 53 %). Cette masse molaire moyenne largement plus élevée traduit donc une proportion d'espèces de fortes masses molaires.



**Figure II-15 : Chromatogramme des étoiles branchées Exp 4 (◆) et Exp 5 (◆).**

Le même type d'analyse que présenté précédemment a été effectué sur cet échantillon. L'étude de l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire a permis d'évaluer ses coefficients de Mark-Houwink, comme présenté sur la Figure II-16.

La présence de deux pentes pour cet échantillon reflète également la présence de deux populations. La première pente donne pour  $\alpha$  une valeur de 0.59, très proche de la valeur obtenue pour la première population de l'étoile branchée issue de l'Exp4, nous conforte sur la similarité de leur structure. La valeur plus faible de la seconde pente ( $\alpha = 0.34$ ) révèle de la même manière que pour l'expérience 4, la présence d'une structure très ramifiée issue de l'extension de chaîne des étoiles recombinaison présentes dans le précurseur ou de recombinaison au cours de la croissance des branches de la seconde génération. A la différence de l'échantillon de l'exp 4, nous observons dans cette population très ramifiée (pente 0.34) la présence de structures macromoléculaires de masses molaires plus élevées dans l'échantillon exp5.

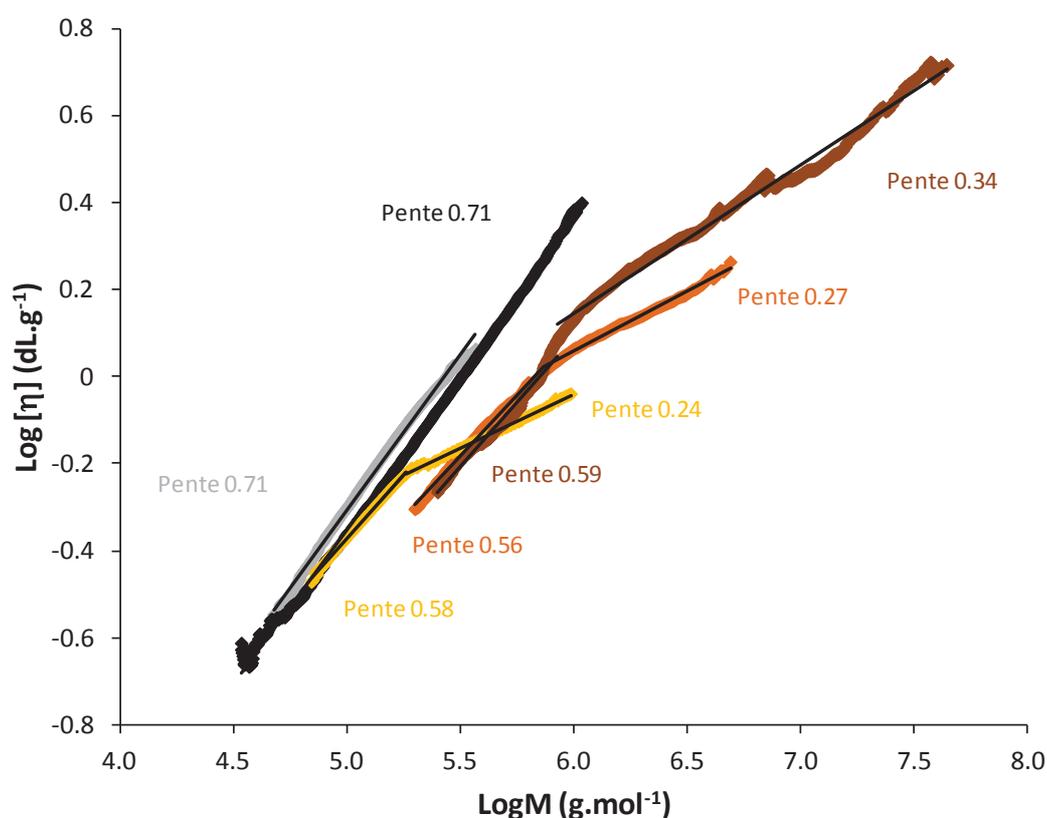


Figure II-16 : Superposition sur la Figure II-11 des tracés de Mark-Houwink Sakurada ( $\text{Log}[\eta] = f(\text{Log}M)$ ) pour l'étoile branchée issue de l'Exp5 Tableau II-3 (◆) (Pour rappel : (◆) un PS linéaire, (◆) P(nBA) linéaire (Exp1 Tableau II-1), (◆) étoile P(nBA-co-BIEA)<sub>3</sub> (Exp3 Tableau II-2), (◆) étoile branchée P(nBA) et la pente de l'ajustement des tracés MHS correspond au paramètre  $\alpha$ ).

## I.6. Nomenclatures et caractéristiques moléculaires des matériaux étudiés

### I.6.1. Copolymère à bloc

Durant ce travail, un copolymère à blocs a été étudié. Il s'agit d'un copolymère tribloc dont la partie centrale est constituée d'un bloc élastomérique de PnBA de  $120\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ , et dont les extrémités vitreuses sont formées par des blocs de poly(méthacrylate de méthyle) (représentant 30% de la masse totale du copolymère). Ce copolymère à blocs a été synthétisé par ARKEMA et fourni dans le cadre d'une précédente thèse effectuée au laboratoire [30].

Le copolymère tribloc (PMMA-PnBA-PMMA) a été noté ATB avec A la valeur arrondie de la masse molaire moyenne en masse (en  $\text{kg.mol}^{-1}$ ) du bloc de PnBA et B le pourcentage massique de la phase vitreuse. Les caractéristiques moléculaires sont reportées dans le Tableau II-4.

Nom	$M_w$ PnBA ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	$I_p$	$w_{\text{PMMA}}$ (%mass.)	$M_{w\text{tribloc}}$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	$I_{p\text{tribloc}}$
120T30	120 000	1.5	30	223 000	2

Tableau II-4 : Nomenclature et caractéristiques moléculaires du copolymère à bloc étudié.

### I.6.2. Homopolymères linéaires

Les homopolymères linéaires de PnBA de cette étude ont été nommés LA avec A la valeur arrondie de la masse molaire moyenne en masse (en  $\text{kg.mol}^{-1}$ ) de l'échantillon considéré et dont les caractéristiques moléculaires sont reportées dans le Tableau II-5.

Nom	$M_w$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	$I_p$
L14	14 120	1.42
L123	123 300	1.44
L240	242 900	1.63
L4600	4 600 000	2

Tableau II-5 : Nomenclature et caractéristiques des homopolymères linéaires.

### I.6.3. Structures complexes

Les polymères à architecture plus complexe, présentés dans la section précédente, ont été nommés de la façon suivante :

- LX est un linéaire bromé (copolymère P(*n*BA-*co*-BIEA)),
- LB est un linéaire branché, donc issu d'un linéaire bromé LX par SET-LRP (le précédent dans le Tableau II-6 (bleu)),
- EX est une étoile bromée (copolymère P(*n*BA-*co*-BIEA)<sub>3</sub>),
- EB est une étoile branchée, donc issue d'une étoile bromée EX par SET-LRP (le précédent dans le Tableau II-6 (jaune ou rouge)),
- E est une étoile simple (P*n*BA)<sub>3</sub>,
- PE est une pseudo-étoile, car issue d'un P(*n*BA-*co*-BIEA)-2 (Figure II-1) donc possédant un petit squelette à partir duquel de grandes branches de P*n*BA ont crû à partir du comonomère bromé BIEA et donc assimilable à une étoile.

Ces notations sont suivies de la valeur arrondie de la masse molaire moyenne en masse (en kg.mol<sup>-1</sup>) de l'échantillon considéré. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau II-6.

Nom	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip
LX140	139 700	1.38
LB790	791 200	2
EX620	621 100	2.02
EB980	976 500	5.56
EX890	893 100	4.71
EB3360	3 360 000	6.5
PE350	355 200	2.3
E1222	1 222 000	2.74

**Tableau II-6 : Nomenclature et caractéristiques des polymères branchés et leur précurseur.**

Il est à noter que la plupart de ces échantillons ont été étudiés de façon approfondie en CES, et présentés dans le paragraphe précédent. Les correspondances sont reportées dans le Tableau II-7 suivant :

LX140	Exp 2, Tableau II-1
LB790	Exp 3, Tableau II-3
EX620	Exp 3, Tableau II-2
EB980	Exp 4, Tableau II-3
EB3360	Exp 5, Tableau II-3
PE350	issu du P( <i>n</i> BA- <i>co</i> -BIEA)-2 correspondant à l'Exp 4, Tableau II-1

**Tableau II-7 : Correspondance entre les différents polymères de l'étude.**

#### **I.6.4. Etudes de mélanges**

Pour chaque mélange, la solubilisation a été faite dans le toluène sous agitation pendant 24 heures au minimum. Les quantités sont à chaque fois calculées en fonction des exigences requises par la technique utilisée (épaisseur finale souhaitée, etc.).

##### **I.6.4.1. Mélanges d'homopolymères de poly(acrylate de *n*-butyle)**

###### **I.6.4.1.1. Mélanges haute masse - basse masse**

Dans cette série, les deux homopolymères L240 et le L14 ont été introduits dans trois proportions différentes (80% - 20%, 50% - 50% et 20% - 80%), donnant lieu à trois mélanges :

- 80% L240+ 20% L14,
- 50% L240 + 50% L14,
- 20% L240 + 80% L14.

###### **I.6.4.1.2. Mélanges avec un homopolymère de très haute masse**

Pour cette série, la matrice est le L240, à laquelle on a ajouté différentes proportions de L4600 (1.78%, 3.16% et 10%), donnant lieu à trois mélanges :

- L240+1.78%L4600,
- L240+3.16%L4600,
- L240+10%L4600.

###### **I.6.4.2. Mélanges copolymère - homopolymère de basse masse**

Au tribloc 120T30 ont été ajoutés différents pourcentages de L14 (15%, 30% et 60%), donnant également lieu à trois mélanges :

- 120T30+15%L14,
- 120T30+30%L14,
- 120T30+60%L14.

### **I.6.5. Préparation des échantillons**

Le protocole de préparation des films minces par évaporation de solvant est le même pour tous les échantillons : le(ou les) (co)polymère(s) est(sont) dissout(s) dans un bon solvant. Le toluène a été choisi pour que l'évaporation soit la plus lente possible (pour favoriser la structuration dans le cas des mélanges contenant le copolymère à bloc [31]).

Le choix du solvant est important car il peut avoir une influence sur la morphologie finale du matériau et sur son état d'équilibre de part (i) sa vitesse d'évaporation et (ii) sa sélectivité par rapport aux blocs. En effet, Qiao *et al.* [32] ont démontré que l'existence d'une solubilisation préférentielle, vis-à-vis d'un des constituants, peut aboutir à des morphologies dans un état d'équilibre métastable et différentes de celles prédites par la thermodynamique aux compositions considérées. Ce phénomène est la conséquence d'une modification de la fraction volumique réelle ou d'une vitrification partielle.

Le recuit est un moyen efficace d'élimination des contraintes internes qui auraient pu se développer lors de la réalisation de l'échantillon. Ceci s'avère être une étape supplémentaire incontournable pour l'obtention de films de copolymères à blocs proches de l'état d'équilibre thermodynamique possédant des morphologies bien définies.

## **II. Techniques expérimentales**

### **II.1. Résonance Magnétique Nucléaire**

La Résonance Magnétique Nucléaire permet d'obtenir des informations sur l'environnement local (symétrie, nature des voisins proches) des noyaux atomiques, dans les solides ou les liquides étudiés. Elle est très utilisée pour la détermination des structures.

Dans ce travail, la RMN a été utilisée pour valider la synthèse des molécules organiques (amorceur trifonctionnel et acrylate bromé), ainsi que pour valider la synthèse des polymères et déterminer leur conversion. Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton et du carbone (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker 400MHz à 25°C en utilisant le chloroforme comme solvant.

### **II.2. 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 technique, appelée initialement chromatographie "par perméation de gel" (GPC), est fondée sur l'utilisation d'une phase stationnaire constituée d'un réseau tridimensionnel organique (qui, pénétré par un solvant, correspond à un gel) et qui permet de séparer les macromolécules selon leur taille suivant leur rétention plus ou moins importante dans des colonnes poreuses (Figure II-17).

Il existe deux valeurs limites de taille de macromolécule 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.

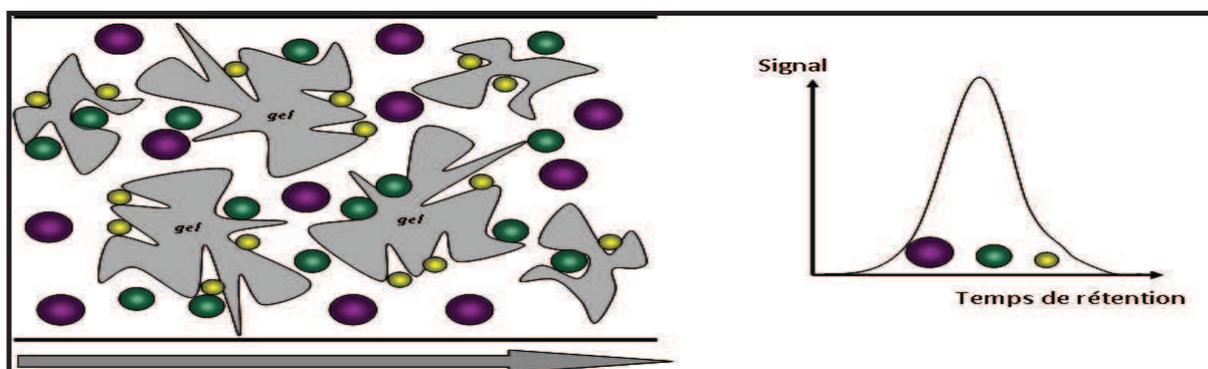


Figure II-17 : Représentation schématique du principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique.

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

### II.2.1. 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  $\partial n/\partial c$ ). La relation entre le volume d'élution et la masse moléculaire du polymère 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 molaire pour un volume d'élution donné.

Lors de cette étude, les masses molaires moyennes relatives ont été établies par rapport au polystyrène. Pour la détermination des masses molaires moyennes relatives PS, la première étape consiste donc en la construction d'une courbe de calibration (ou d'étalonnage) de notre système chromatographique afin d'établir la correspondance entre le volume (ou le temps) d'élution  $V_e$  et la masse molaire de chaînes de polymères étalons de polystyrène.

Pour cela, une dizaine d'étalons de polystyrènes monomoléculaires et possédant des masses molaires moyennes connues est injectée. La courbe  $M=f(V_e)$  représentant l'évolution de la masse des

étalons en fonction du volume d'éluion au maximum du pic d'éluion est alors ajustée à l'aide d'une équation polynomiale du 3<sup>e</sup> ordre.

Les masses molaires obtenues sont dites "relatives PS" car elles sont calculées à l'aide d'une courbe de calibration réalisée à partir d'étalons de PS.

### II.2.2. 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 la masse molaire ( $M$ ) et le rayon de giration ( $R_g$ ) 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  $\theta$  sera reliée aux caractéristiques structurales du polymère par l'Équation II-14 (dans l'hypothèse d'une solution diluée, ce qui est le cas en chromatographie) :

$$\frac{K_\theta C}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2 R_g^2}{3\lambda^2 M} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad \text{Équation II-14}$$

avec  $\Delta R_\theta$  l'intensité diffusée,  $M$  la masse molaire,  $R_g$  le rayon de giration du polymère,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $C$  la concentration, et  $K_\theta$  une constante optique liée à l'incrément d'indice de réfraction.

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 molaire  $M$  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 II-18) (pente 0.5-0.6 pour une pelote statistique et 0.33 pour une sphère compacte (paragraphe I.5)). Cette technique analytique a cependant un certain nombre de limites. Tout d'abord, elle ne peut s'appliquer qu'à des polymères de masse molaire suffisamment importante pour diffuser la lumière (le  $R_g$  doit être au moins égal à  $\lambda/20$ , ce qui correspond à typiquement 20 000 g.mol<sup>-1</sup>). D'autre part, l'Équation II-14 n'est plus exacte si l'on a une distribution du  $\partial n/\partial c$  (cas des copolymères). On mesure alors une masse molaire apparente.

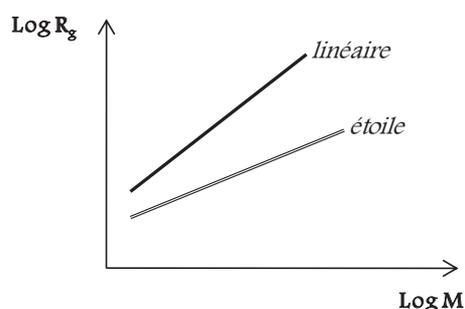


Figure II-18 : Détermination de l'architecture d'un polymère par CES-réfractométrie-diffusion de lumière.

Le couplage en série d'une chromatographie d'exclusion stérique à un détecteur multiangle MALLS et à un détecteur sensible à la concentration, comme un réfractomètre différentiel, permet de remonter à la distribution des masses molaires et aux masses molaires moyennes d'une solution de polymère [28]. Contrairement à la calibration PS, cette méthode permet de déterminer une calibration "interne" de chaque échantillon donnant accès aux masses molaires absolues en PnBA.

### II.2.3. 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 en 1967 [33]. 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 donnée par l'Équation II-15 :

$$M[\eta] = \phi_0 R_H^3 \quad \text{Équation II-15}$$

avec  $[\eta]$  la viscosité intrinsèque et  $\phi_0$  une constante qui ne dépend pas du couple polymère - solvant.

Pour une colonne donnée, le volume d'éluion  $v_e$  d'un polymère ne dépend que du volume hydrodynamique  $R_H^3$ , donc du produit  $M \cdot [\eta]$ . On peut ainsi construire une courbe de calibration (Équation II-16) qui sera vraie quelle que soit la nature et l'architecture du polymère.

$$M[\eta] = f(v_e) \quad \text{Équation II-16}$$

avec

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} \quad \text{Équation II-17}$$

où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque du polymère dans le solvant.  $K$  et  $a$  sont les coefficient de Mark-Houwink du polymère.  $\eta_{SP}$  est la viscosité spécifique.  $\eta$  et  $\eta_0$  sont respectivement les viscosités du polymère en solution et du solvant pur.  $C$  est la concentration du polymère en solution ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

La mesure de  $v_e$  et de  $[\eta]$  permet ainsi de déterminer directement la masse molaire du polymère et d'obtenir des informations sur son architecture. En effet, la masse molaire et la viscosité intrinsèque (Équation II-15) sont reliées au rayon hydrodynamique. Les variations de la viscosité intrinsèque avec la masse vont donc dépendre de l'architecture. On peut alors utiliser un protocole identique à celui présenté plus haut dans la Figure II-18 en traçant  $[\eta]$  en fonction de  $M$  en double échelle logarithmique.

Cette méthode de détection permet de s'affranchir de toutes les limites posées par les méthodes précédemment présentées mais elle n'est valable que si elle est réalisée dans un véritable mode d'exclusion stérique en absence d'interaction avec les colonnes.

Trois types d'appareillages CES ont été utilisés durant cette étude :

- Système 1 : équipé d'une pompe Viscotek, trois colonnes Shodex (KF801, KF802, KF804, KF806), un détecteur d'indice de réfraction ERC 7515-A et un détecteur de diffusion de la lumière multi angles Wyatt Dawn-DSP (MALLS,  $\lambda=632.8$  nm, 18 angles). Les masses molaires moyennes ont été dérivées de la courbe de calibration (polystyrènes standards ayant des masses allant de  $10^{-2}$  à  $3.10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, logiciel OmniSEC) ou directement calculées à partir du signal de diffusion de la lumière (MALLS) en utilisant le logiciel Astra et la valeur de 0.070 pour l'incrément d'indice de réfraction du PnBA dans le THF à 30°C. Le débit de l'éluant THF est de 1 mL.min<sup>-1</sup> et les échantillons (concentration comprise entre 0.5 et 5 g.L<sup>-1</sup>) ont été filtrés à travers des filtres de PVDF de 0.45  $\mu$ m,
- Système 2 : équipé d'une pompe Viscotek, trois colonnes Shodex (KF801, KF802, KF804, KF806), le réfractomètre différentiel Wyatt Optilab T-rEX, le viscosimètre Wyatt Viscostar II et le détecteur MALLS Wyatt Dawn Heleos II ( $\lambda=658$  nm, 18 angles),
- Système 3 : équipé d'une pompe Viscotek VE 1121, un dégazeur à solvant Viscotek VE 7510, et un triple détecteur (TDA, modèle 302 de Viscotek) incluant un détecteur d'indice de réfraction, un viscosimètre en ligne et un détecteur de diffusion de lumière deux angles (LALS,  $\theta=7^\circ$ , RALS,  $\theta=90^\circ$ , laser  $\lambda=670$  nm). Trois colonnes Polymer Laboratories Mixed C (5  $\mu$ m) thermostatées à 40°C ont été utilisées. Les masses molaires moyennes ont été calculées à partir de la courbe de calibration universelle (basée sur des polystyrènes standards dont les masses varient de  $5.8.10^2$  à  $2.57.10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) avec le logiciel OmniSec. Le débit de l'éluant THF est de 1 mL.min<sup>-1</sup> et les échantillons (concentration comprise entre 1 et 4 g.L<sup>-1</sup>) n'ont pas été filtrés.

### **II.3. Microscopie à Force Atomique**

La microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) consiste à sonder la surface d'un échantillon avec une pointe micrométrique présentant un rayon de courbure en extrémité d'environ 20 nanomètres. L'objectif est de cartographier la topographie de la surface, mais aussi son module élastique, ses propriétés tribologiques et/ou adhésives.

Lors de cette étude, nous avons utilisé la microscopie à force atomique en mode contact intermittent (mode "*tapping*"). Ce mode permet d'observer la surface d'échantillons polymères sans la dégrader en réduisant les forces latérales. Deux types d'images ont été exploités : les images en topographie et les images en contraste de phase. Ces dernières permettent de cartographier la dissipation, dans l'échantillon, de l'énergie mécanique de la pointe. Ceci peut être relié aux propriétés mécaniques des différents domaines qui constituent la surface. Ainsi, des domaines présentant des modules aussi différents que le PnBA et le PMMA peuvent être facilement identifiés.

## **II.4. Caractérisation rhéologique**

On peut utiliser les données de la viscoélasticité linéaire comme une caractérisation rhéologique pure ou bien comme une caractérisation physicochimique, les paramètres rhéologiques étant directement liés à la microstructure mais aussi à l'architecture du polymère. Les paramètres viscoélastiques sont également directement liés aux propriétés de mise en œuvre et propriétés d'usage des matériaux. En outre, la viscoélasticité linéaire et la viscoélasticité non linéaire ne sont pas des domaines distincts qui pourraient être déconnectés : une fonction viscoélastique linéaire (fonction de relaxation, fonction mémoire ou distribution des temps de relaxation) est le noyau des équations constitutives non linéaires, que ce soit sous forme intégrale ou différentielle.

### **II.4.1. Rhéologie linéaire : analyses thermomécanique et spectromécanique**

Les propriétés rhéologiques des polymères de notre étude ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre rotatif dynamique (AR 2000, TA Instrument) à contrainte imposée et équipé d'un capteur de force normale.

Afin de minimiser les effets de complaisance liés à l'appareillage et d'éviter tout glissement de l'échantillon à la température d'étude, plusieurs géométries ont été utilisées :

- une géométrie de torsion rectangulaire (pour les échantillons les plus rigides) possédant des pinces et des espaceurs de différentes épaisseurs afin de s'adapter aux dimensions du barreau étudié,
- une géométrie à disques parallèles striés de 8 mm de diamètre,
- une géométrie à disques parallèles de 25 mm de diamètre, et de 40 mm pour les échantillons les plus liquides.

Le module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  (en Pa) a été mesuré en fonction de la pulsation  $\omega$  (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) ou de la température ( $T$ ). Avant chaque expérience, un balayage en contrainte est réalisé afin d'évaluer le domaine linéaire où la réponse du matériau, à la température d'étude, est indépendante de la contrainte appliquée.

#### **II.4.1.1. Analyses thermomécaniques**

Des analyses thermomécaniques ont été réalisées afin d'évaluer le comportement mécanique en température de nos échantillons, et en particulier, de déterminer les températures de transition vitreuse mécaniques ( $T_\alpha$ ) (relaxation  $\alpha$ ), mesurées au maximum du module de perte. Pour ce type d'analyse, on soumet l'échantillon à une rampe en température ( $1^\circ\text{C.min}^{-1}$ ) à fréquence angulaire fixe ( $1 \text{ rad.s}^{-1}$ ). On mesure alors les variations du module de cisaillement complexe  $G^*$  en fonction de la température (Figure II-19). Durant l'expérience, on ajuste la contrainte appliquée afin de rester dans les limites de sensibilité du capteur ainsi que dans le domaine linéaire de l'échantillon à caractériser.

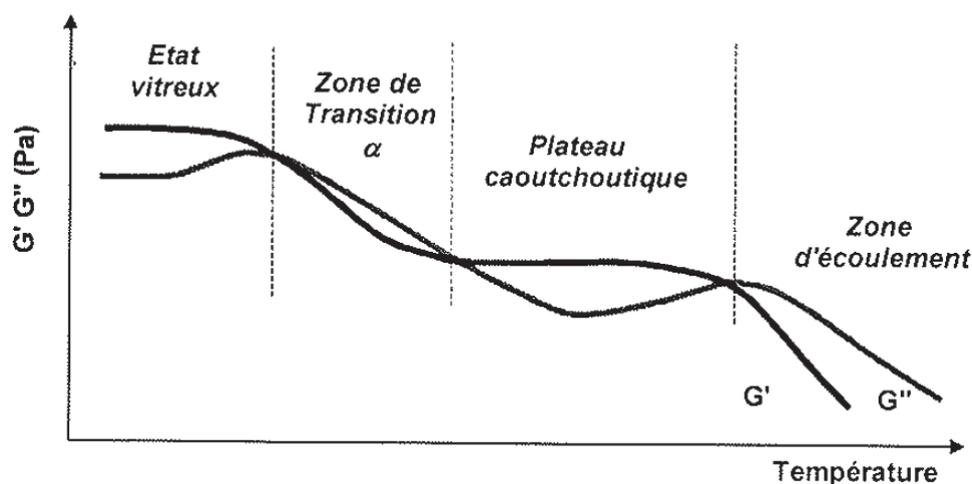


Figure II-19 : Allure générale d'une courbe d'analyse thermomécanique d'un polymère amorphe.

Pour déterminer la température de transition vitreuse thermodynamique, on utilise la calorimétrie différentielle à balayage.

#### II.4.1.2. Analyses spectromécaniques

La mesure des propriétés viscoélastiques linéaires est la caractérisation rhéologique de référence des polymères fondus. Ces propriétés peuvent être évaluées dans le domaine temporel (principalement avec des expériences de fluage et relaxation) ou dans le domaine fréquentiel : dans ce cas, on parlera de spectroscopie mécanique, où l'échantillon subit une excitation harmonique (contrainte ou déformation).

Les expériences spectromécaniques consistent à évaluer le comportement mécanique sous cisaillement en fonction de la fréquence de sollicitation. Pour une température donnée, l'échantillon est soumis à une contrainte constante en faisant varier la fréquence angulaire de sollicitation. La déformation appliquée se situe dans le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Les expériences ont été menées sur une gamme de fréquences comprises entre 100 et  $10^{-4}$  rad.s<sup>-1</sup> à différentes températures entre -60 et 110°C ; dans des domaines où l'équivalence temps-température est respectée afin de couvrir une large fenêtre de fréquences. Les courbes maîtresses sont alors construites à la température de référence de 20°C.

#### II.4.1.3. Préparation des échantillons

Pour les mesures de rhéologie linéaire, les proportions de la solution de polymère(s) sont calculées afin de respecter une concentration de 10% en masse de polymère(s) dans le toluène, ainsi qu'une épaisseur finale du film après évaporation totale du solvant de l'ordre de 2 mm. Une fois qu'une bonne solubilisation est obtenue grâce à l'agitation de la solution pendant plusieurs heures, celle-ci est versée dans un moule en téflon présentant l'avantage de limiter au maximum l'adhésion entre

l'échantillon de polymère et le moule dans lequel se forme le film. Les moules vont ensuite subir différentes étapes afin de mener à bien l'évaporation du toluène : évaporation sous hotte à température ambiante pendant 10 jours, puis sous vide à 40°C pendant 3.5 jours. Pour les échantillons contenant des copolymères, nous avons fait des recuits des films en les plaçant dans une étuve sous vide à 180°C pendant 24 h. Les films après recuit sont supposés être à l'équilibre thermodynamique comme démontré dans de précédents travaux [30].

## II.4.2. Rhéologie non linéaire - élongation

### II.4.2.1. Présentation de l'appareillage

Nous avons effectué des expérimentations d'élongation sur un rhéomètre rotatif Anton Paar muni de l'équipage SER (Figure II-20) au Laboratoire de Rhéologie de l'Université Jean Monnet (Saint-Etienne).

Cet appareillage présente de nombreux avantages. Il permet en particulier d'utiliser une faible quantité de matière, d'effectuer des mesures isothermes, de travailler à une vitesse de déformation définie et d'atteindre de grandes déformations.

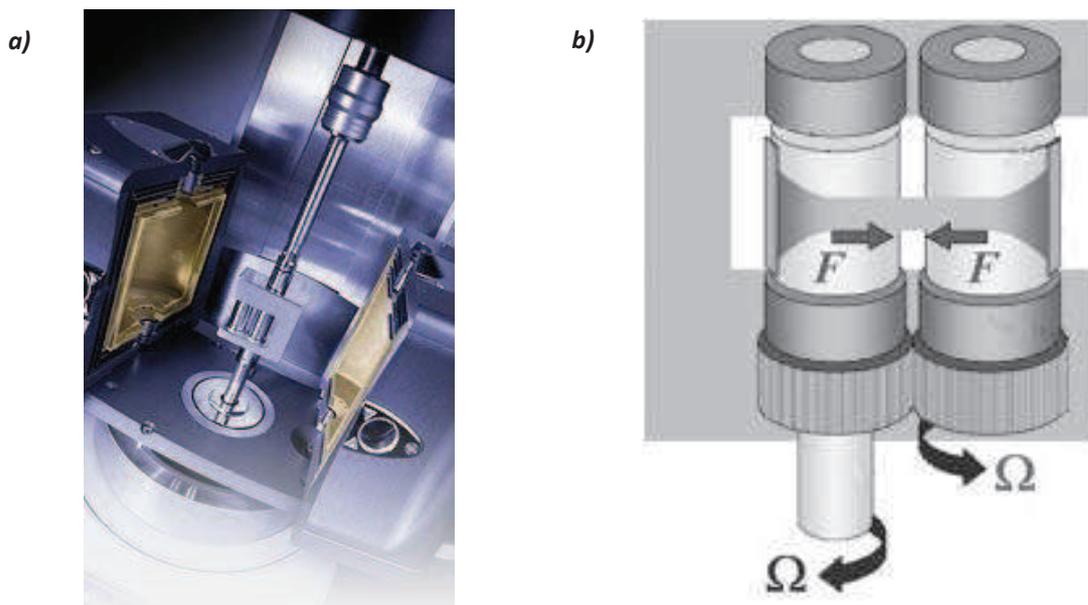


Figure II-20 : a) Rhéomètre Anton Paar muni de l'équipage d'élongation et b) sa représentation schématique.

Le dispositif expérimental est constitué de deux rouleaux contra-rotatifs qui imposent une vitesse de déformation contrôlée à l'échantillon fixé à l'aide de mors. On mesure le couple en fonction du temps  $T(t)$ , duquel on peut déduire la viscosité élongationnelle  $\eta_E$  en fonction du temps ou de la déformation (Équation II-18).

$$\eta_E = \frac{T(t) - T_{offset}}{2R\dot{\epsilon}_H W_0 e_0 \exp(-\dot{\epsilon}_H t)} \quad \text{Équation II-18}$$

avec  $R$  la rayon du rouleau,  $R=5.156$  mm,  
 $\dot{\epsilon}_H$  la vitesse de déformation de Hencky appliquée,  
 $W_0$  la largeur de l'éprouvette,  
 $e_0$  l'épaisseur de l'éprouvette.

Une caméra placée face aux rouleaux permet de suivre l'évolution de la largeur de l'éprouvette au cours du temps (Équation II-19 et Équation II-20).

$$W(t) = W_0 \exp\left(\frac{-\dot{\epsilon}}{2} t\right) \quad \text{Équation II-19}$$

soit 
$$-2 \ln\left(\frac{W(t)}{W_0}\right) = \dot{\epsilon} t \quad \text{Équation II-20}$$

La pente de la courbe représentant  $-2 \ln\left(\frac{W(t)}{W_0}\right)$  en fonction de  $t$  (Figure II-21) permet de vérifier que nous sommes dans les bonnes conditions expérimentales, et si la valeur imposée de  $\dot{\epsilon}$  est la bonne. Ce film nous a également permis de visualiser la rupture et de noter le temps d'arrêt.

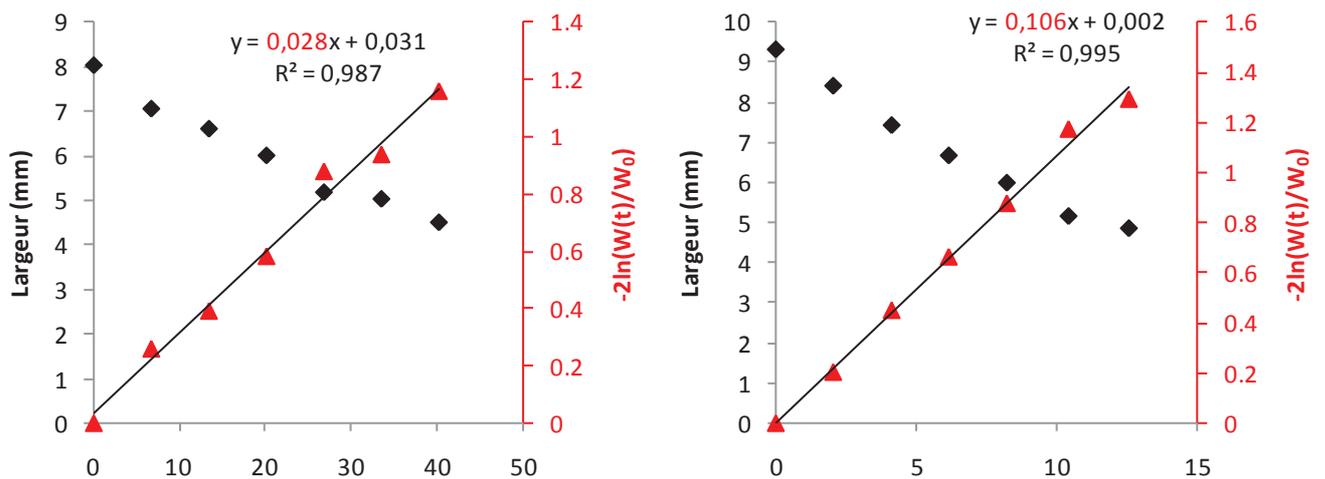


Figure II-21 : Evolution de la largeur au cours du temps et vérification de la vitesse de déformation réellement imposée à l'échantillon pour une valeur de  $\dot{\epsilon}$  de  $0.03 \text{ s}^{-1}$  (à gauche) et  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (à droite).

Les expériences ont été réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique.

### II.4.2.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons est similaire à celle de la rhéologie linéaire à l'exception de l'épaisseur finale visée pour le film après évaporation totale du toluène. On cherche ici à avoir des films beaucoup plus fins afin de s'affranchir de l'effet de la gravité, en visant une épaisseur aux alentours de 150  $\mu\text{m}$ . Ces films sont ensuite démoulés puis découpés en éprouvettes rectangulaires ayant une largeur comprise entre 7 et 9 mm.

Ces éprouvettes sont installées sur les rouleaux puis fixées à l'aide de mors.

## II.5. Probe tack

### II.5.1. Présentation de l'appareillage

Les tests de tack ont été réalisés sur un pégosimètre construit par la cellule "instrumentation et mesure" du CRPP disponible au laboratoire.

La géométrie utilisée est celle du probe-tack à indenteur plat (Figure II-22). Elle est constituée de deux surfaces rigides, planes et parallèles : un indenteur cylindrique en inox de surface plane, et une pastille de verre sur laquelle le matériau est déposé. Alors que la pastille, support du matériau, est immobile (et fixée à l'aide d'une bague vissée pour la retenir lors du décollement), un moteur permet le déplacement vertical de l'indenteur. Ce dernier est relié à un capteur de force de 100 N fixé à une traverse mobile. Le capteur de force ainsi qu'un capteur de position donnent accès à chaque instant  $t$  à la force  $F(t)$  et à la position de la traverse  $l(t)$ .

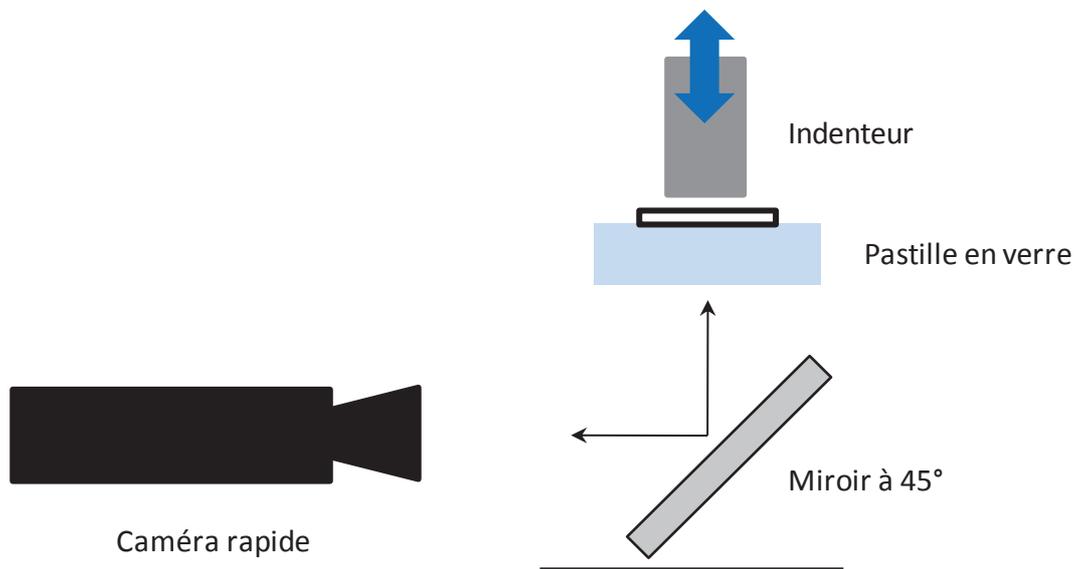


Figure II-22 : Principe du pégosimètre et son montage optique.

Cet appareil offre la possibilité d'observer le matériau dans son volume grâce à un dispositif optique très largement inspiré du montage mis en place par Creton *et al.* [34], qui permet lors d'une

expérience de corrélérer des données mécaniques à un enregistrement vidéo. Ce dispositif permet de visualiser le matériau sur toute sa profondeur.

Le montage optique est muni d'une source de lumière blanche. Un miroir, orienté à 45° par rapport à la surface de la pastille de verre support du matériau, permet de déporter l'observation. L'observation et l'enregistrement vidéo sont effectués par une caméra rapide (fréquence d'acquisition : 500 images.s<sup>-1</sup>), qui permet de suivre très précisément les différentes étapes du décollement.

Les caractéristiques du système mécanique sont reportées dans le Tableau II-8.

Fréquence d'acquisition	10 - 1000 Hz
Gamme de vitesse	0.02 - 2 mm.s <sup>-1</sup>
Précision sur la force	± 0.1 N
Précision sur le déplacement de la traverse	± 1 µm

**Tableau II-8 : Descriptif des caractéristiques du pégosimètre.**

### **II.5.2. Préparation des échantillons**

L'épaisseur des films visée après évaporation totale du toluène est, comme en élongation, d'environ 150 µm. La concentration en polymère y est en revanche plus élevée et varie entre 20 et 45% en masse. On prévoit en effet une concentration plus élevée, afin d'avoir une viscosité plus importante lors du dépôt des gouttes de solution au centre des pastilles de verre, support du film lors des tests de tack. Le but de cette manipulation est que la solution ne s'étale pas jusqu'aux bords de la pastille afin de s'affranchir des effets de bord lors de l'évaporation du solvant.

L'évaporation des gouttes sur les pastilles de verre a lieu d'abord à température ambiante sous hotte pendant 2 jours, puis à 40°C sous vide durant également 2 jours. Un recuit à 180°C durant 24 heures a également été effectué pour les échantillons contenant du copolymère à blocs.

### **II.5.3. Protocole expérimental**

#### **II.5.3.1. Déroulement**

Toutes nos expériences ont été réalisées à température ambiante et pression atmosphérique.

Avant chaque série d'expérimentations, l'initialisation de l'appareillage doit être effectuée : elle consiste en une initialisation en butée haute, suivie de celle de l'épaisseur nulle durant laquelle l'indenteur est mis en contact avec une pastille de verre sans film polymère.

La Figure II-23 montre les données brutes de force et de déplacement obtenues à l'issue d'un test, en fonction du temps.

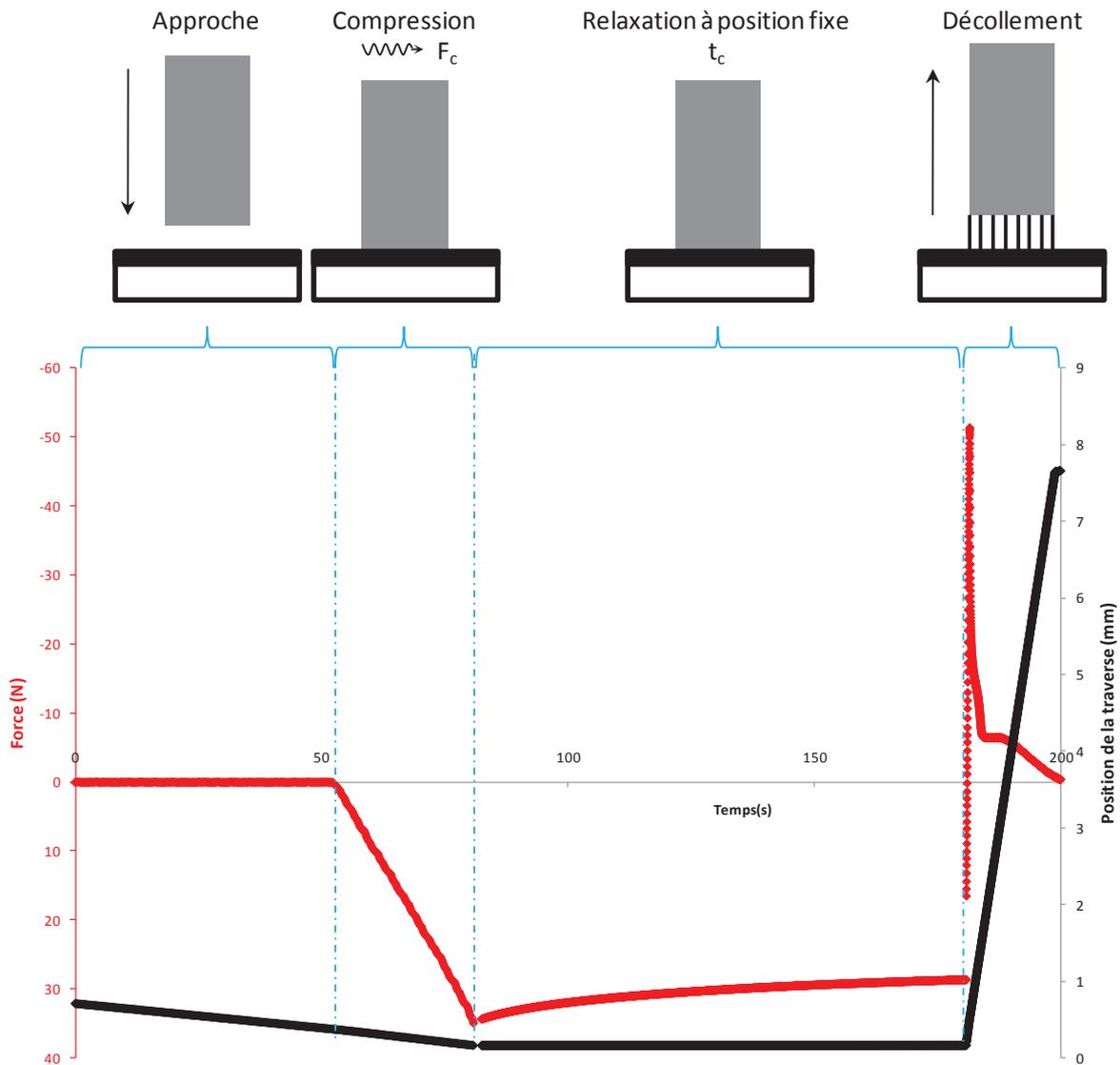


Figure II-23 : Evolution de la force et de la position de la traverse au cours du temps lors d'un test de probe-tack réalisé avec le pégosimètre.

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 pastille. Au contact, on a une brusque augmentation de la force. Lorsque celle-ci atteint 35 N ( $F_c$ ), la traverse stoppe, et la phase de contact commence (temps de contact  $t_c=100$ s, épaisseur constante). On observe alors une relaxation de la force. Après cette phase de contact, le poinçon est décollé de la couche de polymère à une vitesse  $v$  contrôlée et constante, que l'on va faire varier.

Durant ces différentes étapes, on mesure la force  $F(t)$  et la position de la traverse  $l(t)$  au cours du temps ; ces données sont ensuite traitées pour obtenir une courbe contrainte-déformation.

L'origine de la courbe de tack est fixée par le point correspondant à la force nulle (début de la traction).

### II.5.3.2. Complaisance du montage

La complaisance du montage a un effet direct et non négligeable sur les mécanismes de décollement [35]. Le montage expérimental se déforme durant le test : durant la traction correspondant à la phase de décollement, le montage subit une élongation.

La position de l'indenteur correspond à la distance  $h(t)$  séparant, à chaque instant  $t$ , la surface de la pastille sur laquelle repose le matériau de celle de l'indenteur. Elle reflète la déformation réelle subie par l'échantillon lors de la traction et doit, du fait de la complaisance du montage, être distinguée de la position  $l(t)$  de la traverse mesurée expérimentalement.

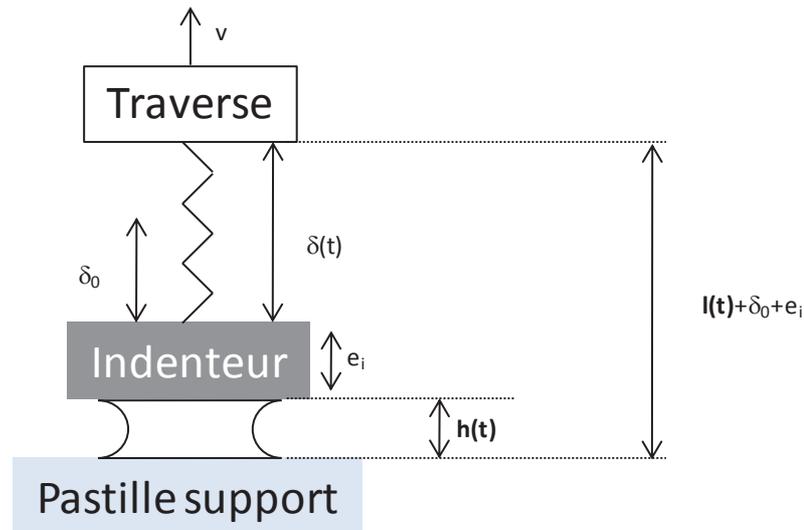


Figure II-24 : Représentation schématique de la complaisance du pégosimètre.

L'indenteur, la traverse et la plaque sont supposés indéformables et nous admettrons que le capteur de force se comporte comme un ressort élastique de raideur  $K$ . L'origine de la position de la traverse est déterminée par le contact indenteur/plaque en l'absence d'échantillon et choisie telle que  $l(t) = h(t) = 0$  lorsque la force est nulle.

Comme l'indique la Figure II-24, le déplacement imposé à la traverse lors de la traction implique en fait une déformation du système [échantillon/capteur de force]. On a ainsi :

$$l(t) + e_i + \delta_0 = h(t) + e_i + \delta(t) \quad \text{Équation II-21}$$

$$l(t) - h(t) = \delta(t) - \delta_0 \quad \text{Équation II-22}$$

avec  $e_i$  l'épaisseur de l'indenteur,

$\delta_0$  la longueur du capteur au repos,

$\delta(t)$  la longueur du capteur à l'instant  $t$ .

Le capteur de force étant assimilé à un ressort élastique de raideur  $K$  ( $1/K$  est la complaisance), on a alors :

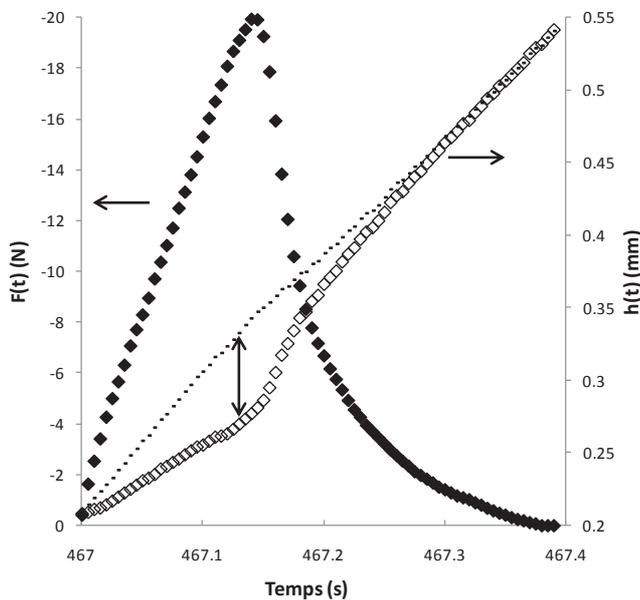
$$F(t) = K \times (\delta(t) - \delta_0) = K \times (l(t) - h(t)) \quad \text{Équation II-23}$$

soit 
$$h(t) = l(t) - \frac{F(t)}{K} \quad \text{Équation II-24}$$

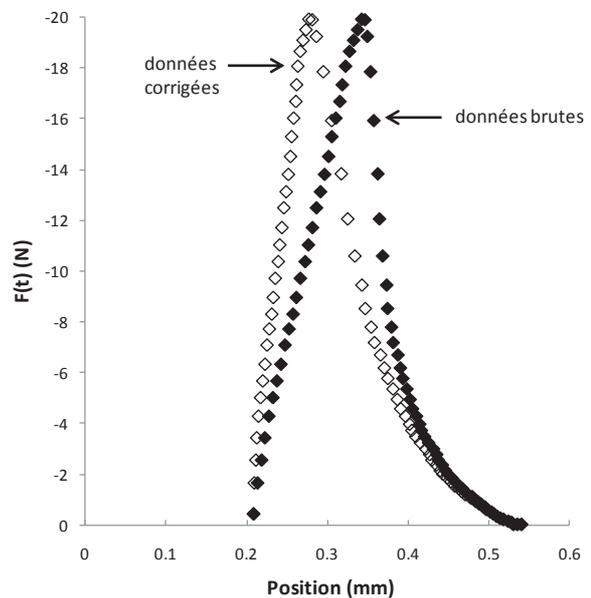
La raideur en traction du pégosimètre a été déterminée en mesurant la pente initiale de la courbe  $F(l)$ .

L'Équation II-24 indique que la position effective de l'indenteur sera d'autant plus éloignée de celle de la traverse que les forces sont grandes (Figure II-25) et/ou que la machine est complaisante.

La correction apportée par la prise en compte de la complaisance se remarque surtout au niveau du pic de force, ce dernier ayant lieu pour un déplacement réel de l'échantillon beaucoup plus faible que celui de la traverse (Figure II-26).



**Figure II-25 :** Evolution de la force et de la position de l'indenteur au cours de la traction. La ligne pointillée correspond à la position de la traverse, et l'écart entre ces courbes représente l'extension de l'appareil.



**Figure II-26 :** Allure des courbes de force en fonction de la position de la traverse (données brutes) et de l'indenteur (données corrigées).

### II.5.3.3. Construction des courbes

L'aire sous la courbe contrainte-déplacement (Figure II-27) donne accès à l'énergie d'adhésion  $W_{adh}$  ( $J.m^{-2}$ ).

La représentation choisie pour la courbe de tack, à savoir celle de la contrainte en fonction de la déformation (Figure II-28) (paramètres renormalisés) permet une comparaison plus aisée entre les différents échantillons.

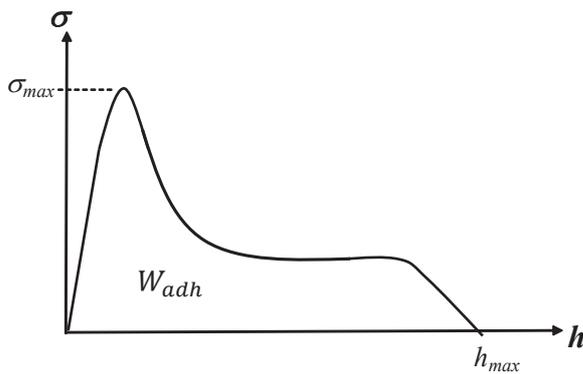
La déformation  $\varepsilon$  de la couche de polymère est calculée par l'équation suivante :

$$\varepsilon(t) = \frac{h(t) - h_0}{h_0} \quad \text{Équation II-25}$$

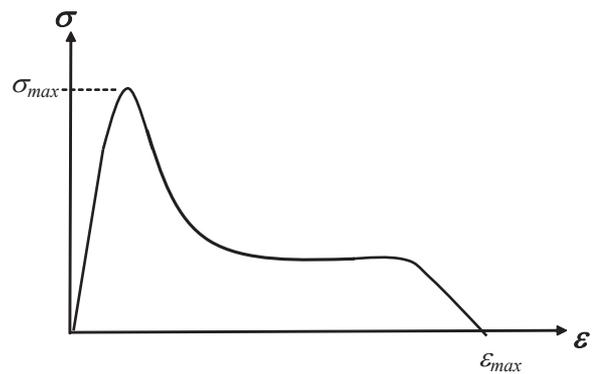
avec  $h_0$  l'épaisseur du film au début de la traction et  $h(t)$  l'épaisseur au temps  $t$ .

La contrainte est ensuite calculée en divisant la force par l'aire effective de contact (Équation II-26) mesurée à l'aide du système d'acquisition vidéo décrit plus haut.

$$\sigma(Pa) = \frac{F(N)}{S(m^2)} \quad \text{Équation II-26}$$



**Figure II-27 : Courbe contrainte-déplacement, permettant de calculer l'énergie d'adhésion.**



**Figure II-28 : Courbe contrainte-déformation.**

Cette courbe de tack donne de nombreuses informations comme le maximum de contrainte lors du décollement, mais également la déformation à la rupture.

## Références bibliographiques

- [1] Moad G, Solomon DH. The chemistry of radical polymerization: Elsevier; 2006.
- [2] Braunecker WA, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*. 2007;32(1):93-146.
- [3] Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*. 2001;101(12):3661-3688.
- [4] Grimaldi S, Le Moigne F, Finet JP, Tordo P, Nicol P, Plechot M. Polymerisation in the presence of a .Beta.-substituted nitroxide radical. Brevet WO96/24620; 1996.
- [5] Grimaldi S, Finet J-P, Le Moigne F, Zeghdaoui A, Tordo P, Benoit D, Fontanille M, Gnanou Y. Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for "Living"/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*. 2000;33(4):1141-1147.
- [6] Couturier JL, Guerret O, Bertin D, Gignes D, Marque S, Tordo P, Chauvin F, Dufils PE. WO/2004/014926. 2004.
- [7] Percec V, Guliashvili T, Ladislav JS, Wistrand A, Stjerndahl A, Sienkowska MJ, Monteiro MJ, Sahoo S. Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(43):14156-14165.
- [8] Rosen BM, Percec V. Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization. *Chemical Reviews*. 2009;109(11):5069-5119.
- [9] Lligadas G, Rosen BM, Bell CA, Monteiro MJ, Percec V. Effect of Cu(0) Particle Size on the Kinetics of SET-LRP in DMSO and Cu-Mediated Radical Polymerization in MeCN at 25°C. *Macromolecules*. 2008;41(22):8365-8371.
- [10] Beuermann S, Buback M. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science*. 2002;27(2):191-254.
- [11] Lacroix-Desmazes P, Lutz J-Fo, Chauvin F, Severac R, Boutevin B. Living Radical Polymerization: Use of an Excess of Nitroxide as a Rate Moderator. *Macromolecules*. 2001;34(26):8866-8871.
- [12] Fischer H. The persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*. 2001;101(12):3581-3610.
- [13] Benoit D, Grimaldi S, Robin S, Finet J-P, Tordo P, Gnanou Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxide. *Journal of the American Chemical Society*. 2000;122(25):5929-5939.
- [14] Strazielle C, Benoit H, Vogl O. Preparation et caractérisation des polymères tête-à-tête--VI. Propriétés physicochimiques du polystyrène tête-à-tête en solution diluée. Comparaison avec des polystyrènes de structure différente. *European Polymer Journal*. 1978;14(5):331-334.
- [15] Beuermann S, Paquet DA, McMinn JH, Hutchinson RA. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromolecules*. 1996;29(12):4206-4215.
- [16] Ahmad NM, Charleux B, Farcet C, Ferguson CJ, Gaynor SG, Hawker BS, Heatley F, Klumperman B, Konkolewicz D, Lovell PA, Matyjaszewski K, Venkatesh R. Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerizations of n-Butyl Acrylate. *Macromol Rapid Commun*. 2009;30(23):2002-2021.

- [17] Reyes Y, Asua JM. Revisiting Chain Transfer to Polymer and Branching in Controlled Radical Polymerization of Butyl Acrylate. *Macromol Rapid Commun.* 2011;32(1):63-67.
- [18] Castignolles P, Graf R, Parkinson M, Wilhelm M, Gaborieau M. Detection and quantification of branching in polyacrylates by size-exclusion chromatography (SEC) and melt-state (<sup>13</sup>C) NMR spectroscopy. *Polymer.* 2009;50(11):2373-2383.
- [19] Farcet C, Bellenev J, Charleux B, Pirri R. Structural characterization of nitroxide-terminated poly(n-butyl acrylate) prepared in bulk and miniemulsion polymerizations. *Macromolecules.* 2002;35(13):4912-4918.
- [20] Gaborieau M, Nicolas J, Save M, Charleux B, Vairon J-P, Gilbert RG, Castignolles P. Separation of complex branched polymers by size-exclusion chromatography probed with multiple detection. *Journal of Chromatography A.* 2008;1190(1-2):215-223.
- [21] Kharchenko SB, Kannan RM, Cernohous JJ, Venkataramani S. Role of architecture on the conformation, rheology, and orientation behavior of linear, star, and hyperbranched polymer melts. 1. Synthesis and molecular characterization. *Macromolecules.* 2003;36(2):399-406.
- [22] Hull DL, Kennedy JP. Synthesis, characterization, and crosslinking of novel stars comprising eight poly(isobutylene-azeotropic-styrene) copolymer arms with allyl or hydroxyl termini. II. Stars of eight isobutylene/styrene azeotropic copolymer arms emanating from a calix 8 arene core. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry.* 2001;39(9):1525-1532.
- [23] Nese A, Mosnàček J, Juhari A, Yoon JA, Koynov K, Kowalewski T, Matyjaszewski K. Synthesis, Characterization, and Properties of Starlike Poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) Block Copolymers. *Macromolecules.* 2009;43(3):1227-1235.
- [24] Zimm BH, Kilb RW. Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry.* 1959;37:19-42.
- [25] Zimm BH, Stockmayer WH. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *The Journal of Chemical Physics.* 1949;17(12):1301-1314.
- [26] Zhang CB, Zhou YA, Liu QA, Li SX, Perrier S, Zhao YL. Facile Synthesis of Hyperbranched and Star-Shaped Polymers by RAFT Polymerization Based on a Polymerizable Trithiocarbonate. *Macromolecules.* 2011;44(7):2034-2049.
- [27] Mori H, Seng DC, Lechner H, Zhang MF, Muller AHE. Synthesis and characterization of branched polyelectrolytes. 1. Preparation of hyperbranched poly(acrylic acid) via self-condensing atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules.* 2002;35(25):9270-9281.
- [28] Wyatt PJ. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules. *Analytica Chimica Acta.* 1993;272(1):1-40.
- [29] Gaborieau M, Castignolles P. Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides. *Anal Bioanal Chem.* 2011;399(4):1413-1423.
- [30] Jullian N. Etude expérimentale de la relation entre rhéologie et structure de copolymères à blocs à base d'acrylate. Apport pour la formulation des auto-adhésifs. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009.
- [31] Shibayama M, Hashimoto T, Hasegawa H, Kawai H. Ordered structure in block polymer solutions. 3. Concentration dependence of microdomains in nonselective solvents. *Macromolecules.* 1983;16(9):1427-1433.
- [32] Qiao L, Leibig C, Hahn SF, Winey KI. Isolating the Effects of Morphology and Chain Architecture on the Mechanical Properties of Triblock Copolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2006;45(16):5598-5602.

- [33] Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1967;5(9):753-759.
- [34] Lakrouit H, Sergot P, Creton C. Direct Observation of Cavitation and Fibrillation in a Probe Tack Experiment on Model Acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives. *The Journal of Adhesion*. 1999;69(3):307 - 359.
- [35] Poivet S. Adhésion instantanée de deux systèmes modèles : liquides simples et copolymères à blocs. Université de Bordeaux I, 2003.

## Chapitre III : Résultats et discussion

<b>I. Caractérisation des matériaux - rhéologie linéaire</b> .....	<b>167</b>
<b>I.1. Analyse thermomécanique</b> .....	<b>167</b>
<b>I.2. Analyse spectromécanique</b> .....	<b>170</b>
<b>I.2.1. Homopolymères linéaires</b> .....	<b>170</b>
I.2.1.1. Courbes maîtresses .....	170
I.2.1.2. Modélisation des propriétés viscoélastiques du PnBA .....	172
I.2.1.2.1. Processus de relaxation aux hautes fréquences .....	172
I.2.1.2.2. Processus de relaxation A et B aux fréquences intermédiaires .....	172
I.2.1.2.3. Processus de relaxation C aux basses fréquences.....	173
I.2.1.2.4. Prise en compte de la population de chaînes non enchevêtrées .....	173
I.2.1.3. Confrontation du modèle avec les courbes expérimentales et discussion.....	175
<b>I.2.2. Mélanges d'homopolymères</b> .....	<b>177</b>
<b>I.2.3. Structures complexes</b> .....	<b>180</b>
I.2.3.1. Linéaire branché.....	180
I.2.3.2. Étoiles et étoiles ramifiées .....	181
I.2.3.3. Discussion sur le profil des étoiles.....	184
<b>I.2.4. Facteurs de translation</b> .....	<b>186</b>
<b>I.2.5. Copolymères à blocs</b> .....	<b>187</b>
<b>II. Rhéologie non linéaire - élongation</b> .....	<b>191</b>
<b>II.1. Mélanges avec le copolymère à bloc</b> .....	<b>191</b>
<b>II.2. Mélanges avec un polymère de très haute masse molaire</b> .....	<b>194</b>
<b>III. Adhésion</b> .....	<b>197</b>
<b>III.1. Homopolymères linéaires</b> .....	<b>197</b>
<b>III.2. Mélanges entre le L240 et le L14</b> .....	<b>201</b>
<b>III.3. Structures complexes</b> .....	<b>205</b>
<b>III.4. Mélanges avec la HMM</b> .....	<b>213</b>
<b>III.5. Mélanges à base de copolymère à bloc</b> .....	<b>219</b>
<b>III.6. Taille finale des cavités</b> .....	<b>224</b>
<b>III.7. Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction des paramètres</b> .....	<b>225</b>
<b>IV. Discussion (Mise en parallèle rhéologie/adhésion)</b> .....	<b>227</b>
<b>IV.1. Comparaison étoile/linéaire</b> .....	<b>227</b>

IV.1.1. Même comportement en rhéologie linéaire.....	227
IV.1.2. Comportement légèrement différent en rhéologie linéaire .....	231
IV.2. Comparaison entre étoiles .....	232
IV.3. Mélanges avec la HMM .....	233
IV.4. Mélanges avec le copolymère à bloc .....	234
IV.5. Forme des cavités.....	234
IV.6. Bilan sur les tests d'adhésion .....	235
<i>Références bibliographiques .....</i>	<i>237</i>

Nous avons reporté, dans ce chapitre, l'ensemble des propriétés physiques mesurées sur les matériaux décrits précédemment. Les techniques ont été décrites au chapitre 2. Nous présenterons tout d'abord les propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire. Point de départ ou noyau des propriétés non-linéaires, celles-ci restent incontournables pour mieux identifier la structure des échantillons de ce travail. Nous discuterons donc les résultats au regard des caractérisations physico-chimiques obtenues par ailleurs. Ensuite, nous exposerons les propriétés non-linéaires de certains échantillons. Pour les raisons que nous expliciterons, tous les échantillons n'ont pu être testés. Enfin, nous décrirons les propriétés d'adhésion obtenues sur ces échantillons non-formulés. Finalement nous discuterons l'ensemble de ces résultats. L'objectif de cette discussion sera de dégager des corrélations entre les structures et les propriétés.

## **I. Caractérisation des matériaux - rhéologie linéaire**

### **I.1. Analyse thermomécanique**

L'intérêt de ce type d'analyse est de mesurer les températures caractéristiques des échantillons puis de faire le lien avec leur comportement en service. En particulier, on peut identifier la température de transition alpha (notée  $T_\alpha$ ) qui est l'image mécanique de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Les courbes obtenues sont représentées sur les Figure III-1 pour les homopolymères linéaires, Figure III-2 pour les mélanges haute masse - basse masse, Figure III-3 pour les structures complexes et leur précurseur, et Figure III-4 pour les mélanges tribloc - homopolymère de basse masse.

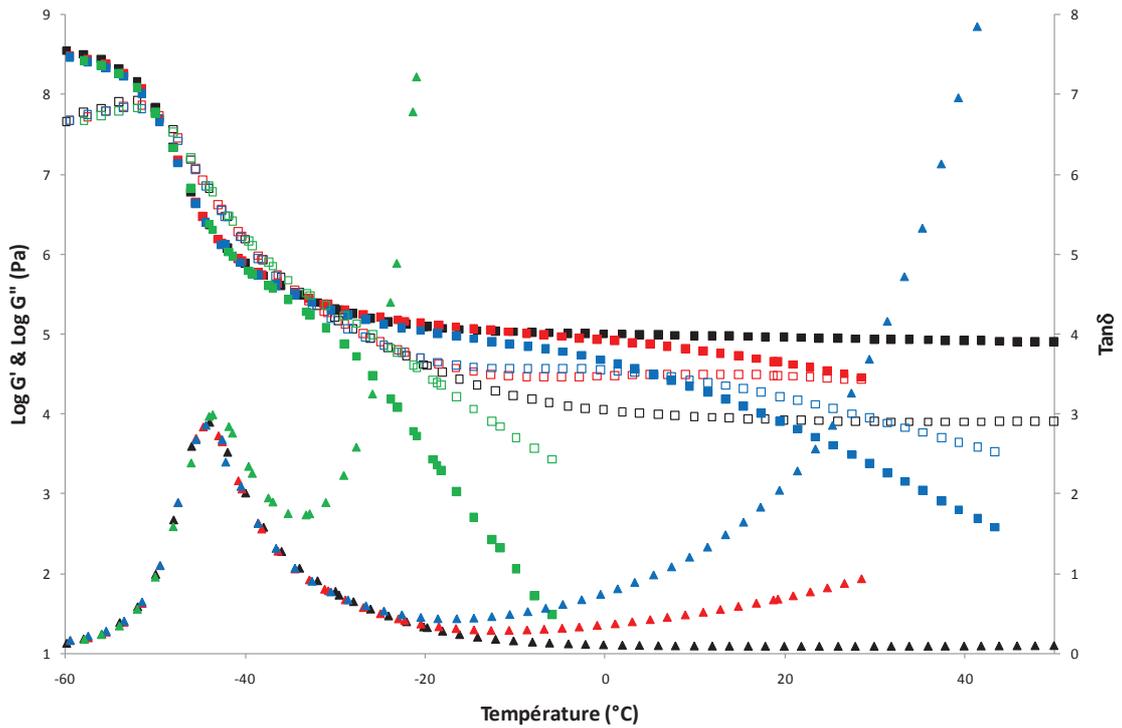


Figure III-1 : Evolution du module élastique ( $G'$ , ■), du module visqueux ( $G''$ , □) et du facteur de perte ( $\tan\delta$ , ▲) en fonction de la température pour le L4600(■), L240(■), L123(■), L14(■).

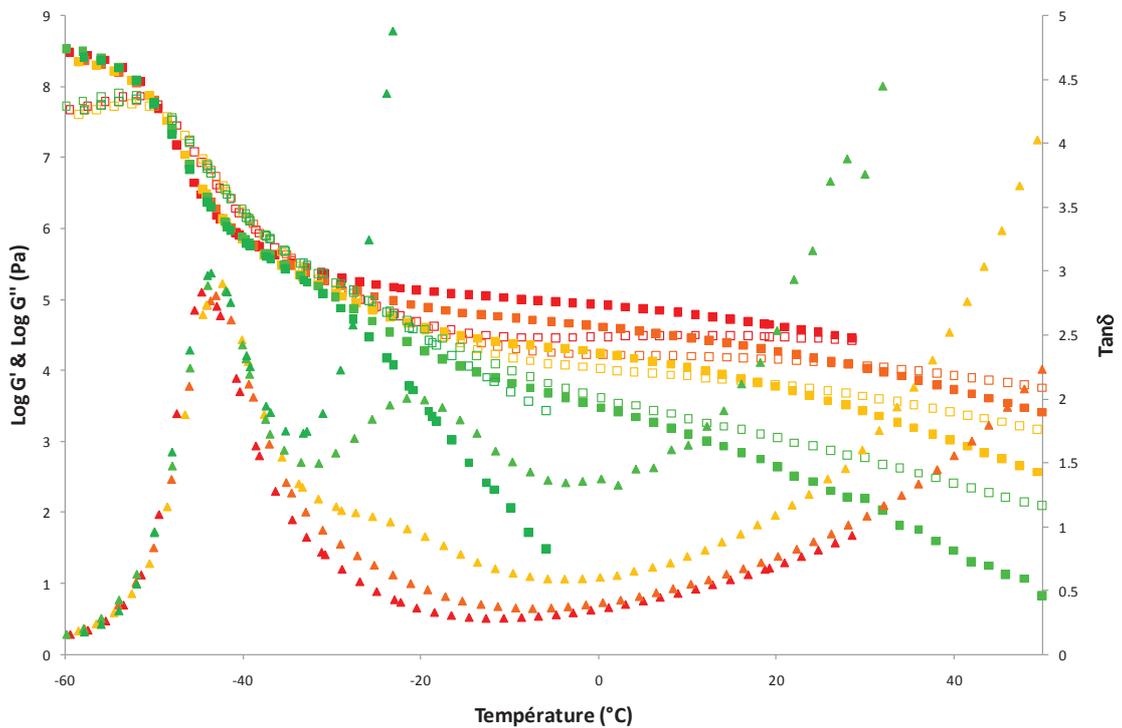


Figure III-2 : Evolution du module élastique ( $G'$ , ■), du module visqueux ( $G''$ , □) et du facteur de perte ( $\tan\delta$ , ▲) en fonction de la température pour le L240(■), 80%L240K-20%L14(■), 50%L240-50%L14(■), 20%L240-80L14(■), L14(■).

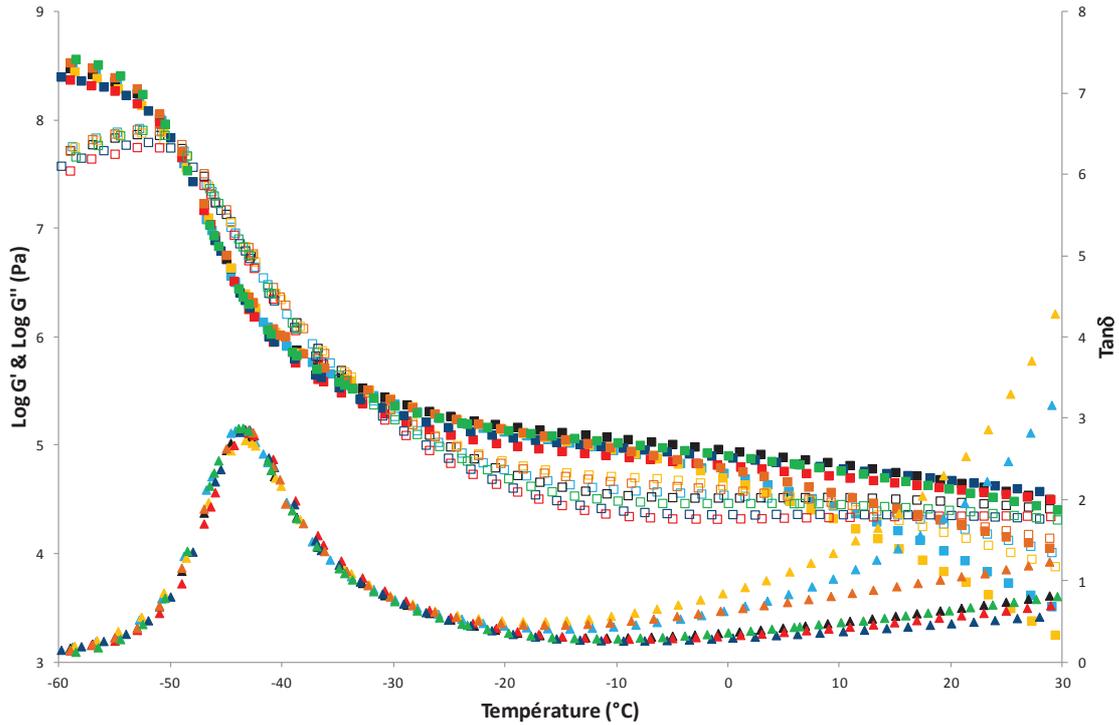


Figure III-3 : Evolution du module élastique ( $G'$ , ■), du module visqueux ( $G''$ , □) et du facteur de perte ( $\text{Tan } \delta$ , ▲) en fonction de la température pour le LX140 (■), LB790 (■), EX620 (■), EB980 (■), EX890 (■), PE350 (■), et E1222 (■).

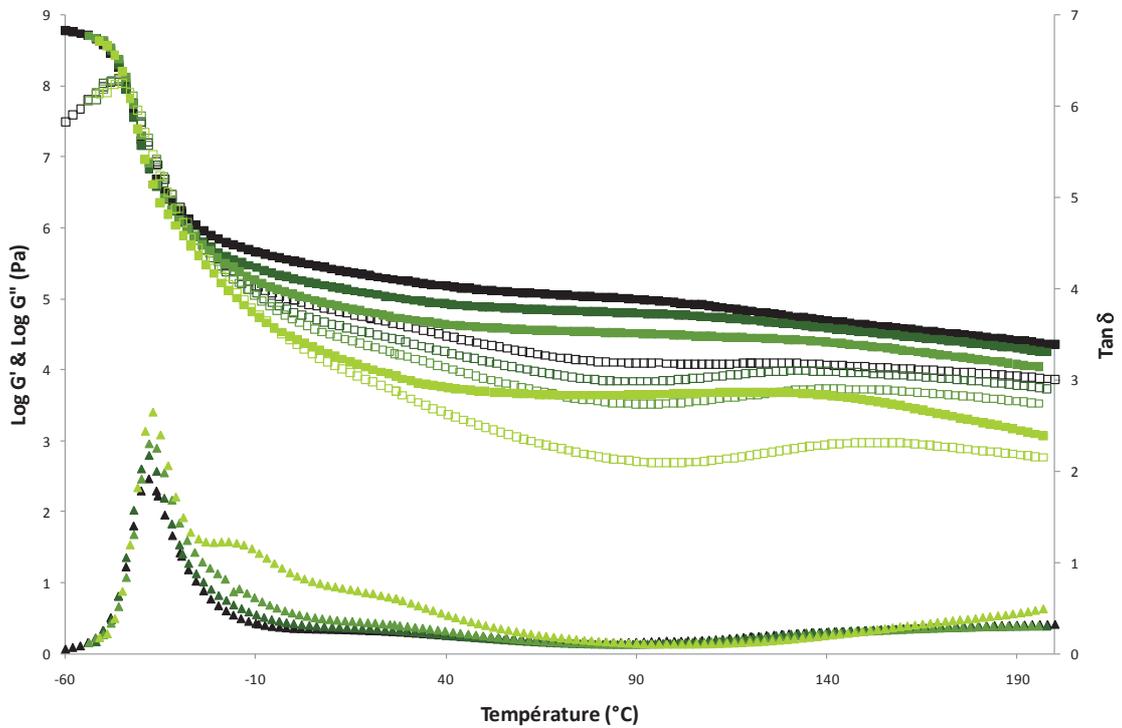


Figure III-4 : Evolution du module élastique ( $G'$ , ■), du module visqueux ( $G''$ , □) et du facteur de perte ( $\text{Tan } \delta$ , ▲) en fonction de la température pour le 120T30 (■), 120T30+15%L14 (■), 120T30+30%L14 (■), 120T30+60%L14 (■).

La valeur moyenne de la température de transition  $\alpha$  des homopolymères de PnBA est de  $-52\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Vandermaesen *et al.* [1] ont montré que la température de transition vitreuse mesurée par DSC et la température de transition mécanique mesurée par analyse thermomécanique n'avaient pas forcément la même valeur, mais présentaient toutefois des variations équivalentes. Des mesures de température de transition vitreuse par DSC ( $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs aux alentours de  $-48\text{ °C}$ , en accord avec les valeurs obtenues par Liu *et al.* [2] ( $-48.6\text{ °C}$ ) et Lakrouit *et al.* [3] ( $-49\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ ).

On peut observer sur la Figure III-4 que pour les échantillons contenant le copolymère tribloc, les modules diminuent brutalement après la transition alpha du bloc PnBA pour atteindre un module élastique faible. En effet, la phase continue du tribloc est la phase élastomérique PnBA (comme nous le montrerons plus tard) qui impose son comportement après le passage de la transition alpha. Plus précisément, il correspond au module de cette phase PnBA chargée par la phase dure [4], et sera de plus en plus faible avec l'ajout de l'homopolymère de basse masse. Le plateau très marqué s'étend jusqu'à des températures très importantes, conférant au matériau une viscosité très importante même à très haute température. Sur ce type de copolymère, N. Jullian [5] a montré que la zone d'écoulement est rejetée à des températures très élevées voire qu'elle est inexistante pour des raisons non élucidées à ce jour.

L'ajout de l'homopolymère peut avoir un effet important sur la microséparation de phase par la modification de la morphologie. Cette morphologie est fonction de la fraction et de la taille (degré de polymérisation) de l'homopolymère ajouté, et cet ajout a pour conséquence de diminuer la fraction volumique (ou massique) de PMMA se traduisant par un déplacement horizontal sur le diagramme de phases (chapitre I, paragraphe I.2.5.4.3.).

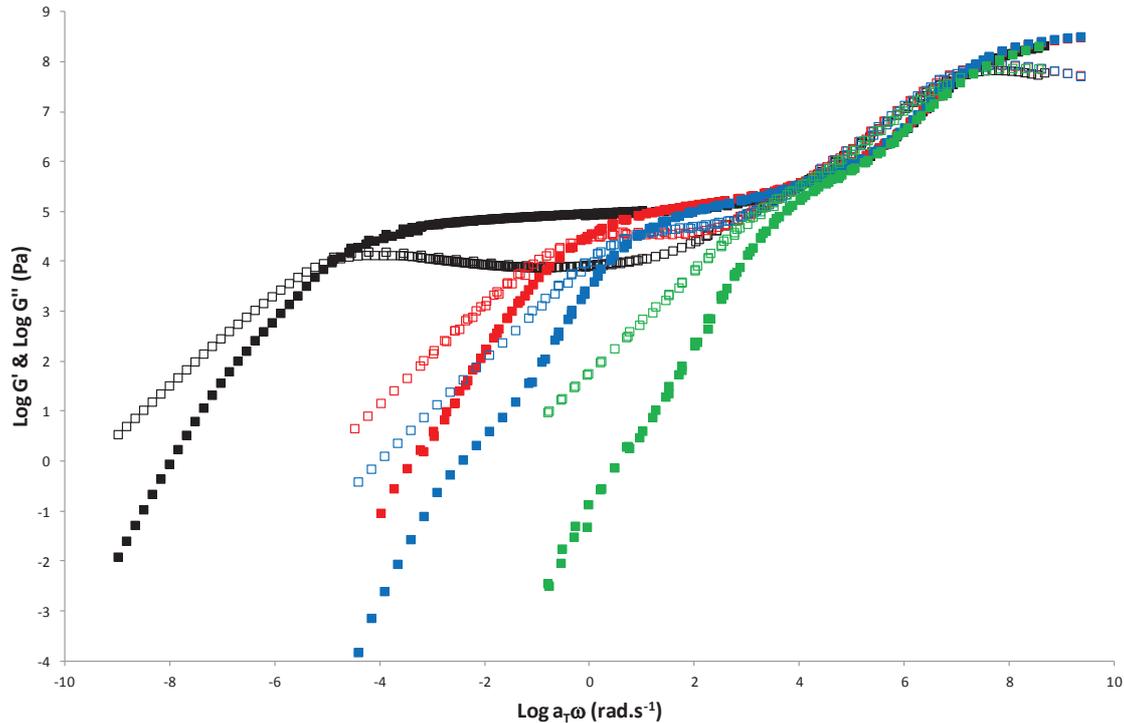
## **I.2. Analyse spectromécanique**

### **I.2.1. Homopolymères linéaires**

#### **I.2.1.1. Courbes maîtresses**

Les courbes maîtresses des échantillons de l'étude vont être présentées dans ce paragraphe. Elles ont été construites à  $20\text{ °C}$  à partir du balayage d'une gamme de fréquences accessibles expérimentalement, à plusieurs températures.

La Figure III-5 représente les courbes maîtresses des homopolymères linéaires de notre étude.



**Figure III-5 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation, en double échelle logarithmique, pour le L4600 (■), L240 (■), L123 (■), L14 (■).**

On remarque que ces homopolymères présentent comme attendu les domaines de relaxation usuels (chapitre I, paragraphe I.2.4) :

- un domaine vitreux aux plus hautes fréquences,
- une transition vitreuse (vers un plateau caoutchoutique pour les polymères enchevêtrés),
- un plateau caoutchoutique aux fréquences intermédiaires pour les polymères enchevêtrés,
- un domaine où le polymère est liquide pour les plus faibles fréquences.

On constate que le L14 n'a pas une masse molaire suffisamment importante pour être enchevêtré. Sa masse molaire est inférieure à la masse entre enchevêtrements du PnBA. Il s'agit d'un oligomère, et donc le module visqueux  $G''$  est toujours supérieur au module élastique  $G'$  pour des fréquences inférieures à celles du domaine vitreux. Pour les autres polymères, la masse molaire est suffisamment importante (plus de trois fois la masse entre enchevêtrements) pour observer l'apparition d'un plateau caoutchoutique. La largeur de ce plateau augmente avec la masse molaire de l'échantillon.

Le comportement viscoélastique linéaire de chaque échantillon peut être prédit grâce à un modèle mis en place au laboratoire [6]. Celui-ci permet une bonne prédiction des propriétés viscoélastiques linéaires des échantillons de PnBA et va être explicité dans le paragraphe suivant.

### I.2.1.2. Modélisation des propriétés viscoélastiques du PnBA

Comme présenté dans le chapitre I, chaque zone de la courbe maîtresse d'un polymère correspond à l'observation des mouvements de la macromolécule à différentes échelles (de quelques monomères aux hautes fréquences à l'ensemble de la chaîne dans la zone terminale). Ces différentes relaxations peuvent alors être décrites par des équations constitutives élaborées à partir de la dynamique moléculaire.

Le module de relaxation est la somme de plusieurs contributions qui correspondent à différents processus de relaxation (Équation III-1) :

$$G(t) = G_{hf}(t) + G_A(t) + G_B(t) + G_C(t) + G_{NE}(t) \quad \text{Équation III-1}$$

Le module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  est alors décrit par l'Équation III-2 :

$$G^*(\omega) = G_{hf}^*(\omega) + G_A^*(\omega) + G_B^*(\omega) + G_C^*(\omega) + G_{NE}^*(\omega) \quad \text{Équation III-2}$$

Le processus  $hf$  désigne le processus de relaxation aux hautes fréquences. Aux temps courts, le processus  $A$ , similaire à un processus de Rouse pour les chaînes entre points d'enchevêtrements, est indépendant de la masse molaire. Dans le processus  $B$ , la chaîne retrouve son équilibre en densité de monomère par échange entre segments voisins [7]. Le processus  $C$  correspond à la zone de relaxation terminale de la chaîne par reptation et fluctuation de la longueur du tube. On tient compte aussi de la population de chaînes non enchevêtrées ( $NE$ ) ( $M < 2M_e$ ) par un processus de Rouse.

#### I.2.1.2.1. Processus de relaxation aux hautes fréquences

Le module de cisaillement complexe aux hautes fréquences s'exprime selon le processus de relaxation de type Davidson-Cole:

$$G_{hf}^*(\omega) = G_\infty \left( 1 - \frac{1}{(1 + i\omega\tau_{hf})^\beta} \right) \quad \text{Équation III-3}$$

où  $G_\infty$  est le module du plateau vitreux,  $\tau_{hf}$  est le temps de relaxation aux hautes fréquences et  $\beta$  est le paramètre de dispersion caractéristique de la largeur de la relaxation  $\alpha$  du polymère considéré. Ce paramètre est ajusté ; il est directement relié à la rigidité de la chaîne du polymère (cas du PB) ou à l'encombrement des groupes pendants (cas du PMMA) [8].

#### I.2.1.2.2. Processus de relaxation A et B aux fréquences intermédiaires

Le processus de Rouse  $A$  est associé à la relaxation de la chaîne entre deux points d'enchevêtrements considérés comme fixes. L'expression de la fonction de relaxation est donnée par :

$$G_A(t) = \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^{M_e/M_0} \exp\left(\frac{-M_0^2 t p^2}{M_e^2 \tau_0/6}\right) \quad \text{Équation III-4}$$

où  $M_0=128.2 \text{ g mol}^{-1}$  est la masse molaire du monomère de PnBA.

Lors du processus de Rouse  $B$ , la chaîne récupère sa densité monomérique d'équilibre par un échange de monomères entre segments voisins [9]. La fonction de relaxation se met sous la forme :

$$G_B(t) = \frac{4}{5} G_N^0 \sum_{p=1}^{M/M_e} \frac{M_e}{M} \exp\left(\frac{-M_0^2 t p^2}{M^2 \tau_0/3}\right) \quad \text{Équation III-5}$$

Ce processus  $B$  est pondéré linéairement par rapport à la distribution des masses molaires pour tenir compte du renouvellement du tube. Les processus  $A$  et  $hf$  qui sont indépendants de la masse ne sont pas affectés et restent donc inchangés. L'expression de la fonction de relaxation devient :

$$G_B(t) = \int_{\ln 2M_e}^{+\infty} P(\ln M) G_B(t, M) d\ln M \quad \text{Équation III-6}$$

$P(\ln M)$  désigne la Distribution des Masses Molaires (DMM) obtenue par les mesures de GPC.

Dans les processus  $A$  et  $B$ , le terme  $4/5$  est lié au tenseur d'orientation de la chaîne et exprime le fait que la chaîne n'est pas dans une configuration d'équilibre mais est étirée sur sa longueur.

#### 1.2.1.2.3. Processus de relaxation $C$ aux basses fréquences

Lors de ce processus, c'est le mouvement de l'ensemble de la chaîne qui est observé. Il est décrit par le processus de relaxation  $C$  dont la fonction de relaxation se met sous la forme :

$$G_c(t) = \left[ \int_{\ln 2M_e}^{+\infty} P(\ln M) [G_c(t, M, P(\ln M))]^{1/2} d\ln M \right]^2 \quad \text{Équation III-7}$$

où  $P(\ln M)$  caractérise la distribution des masses molaires du polymère polymoléculaire et  $G_c(t, M, P(\ln M))$  correspond au module de relaxation associé à une chaîne de masse  $M$  qui relaxe dans cet environnement polymoléculaire.

#### 1.2.1.2.4. Prise en compte de la population de chaînes non enchevêtrées

Le modèle décrit ci-dessus a l'avantage de prendre en compte l'effet de renouvellement du tube et de décrire les propriétés viscoélastiques de polymères possédant une distribution de masses continue. Néanmoins, ce modèle n'est valable que pour des polymères dont les chaînes sont encore fortement enchevêtrés ( $M > 2M_e$ ).

Majesté *et al.* [10] ont alors proposé une fonction de relaxation décrivant le comportement viscoélastique d'un polymère polymoléculaire et permettant d'unifier les modèles décrivant les deux régimes et leur transition ; définie par la relation suivante :

$$G_{Rouse}^{NE}(t) = \rho RT \int_{-\infty}^{\ln 2M_e} \left( \sum_{p=1}^{M/M_0} \exp\left(\frac{-M_0^2 t p^2}{M^2 \tau_0 / 6}\right) \right) \frac{P(\ln M)}{M} d \ln M \quad \text{Équation III-8}$$

Pour les échantillons non enchevêtrés, un bon ajustement est obtenu en augmentant légèrement le temps de relaxation à hautes fréquences  $\tau_{hf}$ . Ceci est en cohérence avec la faible variation de la température de transition vitreuse du PnBA avec la masse molaire [11].

Tous ces processus dépendent d'un seul temps de relaxation caractéristique  $\tau_0$  qui est fonction de la température et de la nature du monomère :

$$\tau_0 = \frac{b^2 \xi_0}{\pi^2 k_B T} \quad \text{Équation III-9}$$

où  $\xi_0$  est le coefficient de friction monomérique,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue.

L'ajustement optimal a été identifié pour  $\tau_0 = 5.10^{-7}$  s,  $\tau_{hf} = 1.5.10^{-7}$  s,  $\beta = 0.13$  et  $M_e = 23$  kg.mol<sup>-1</sup>.

Comme il a été précisé auparavant (chapitre I, paragraphe I.2.4.3.), la valeur du module de plateau  $G_N^0$  est prise au minimum de la tangente de l'angle de perte  $\tan \delta$ . Cette valeur a été établie comme étant de  $7.8.10^4$  Pa à 20°C [11, 12], en accord avec la fourchette donnée par Former *et al.* [13] (entre 7 et  $9.10^4$  Pa).

La relation de Ferry, donnée à l'équation I.28 (chapitre I, paragraphe I.2.4.3.), permet de remonter à une valeur de masse entre enchevêtrements de 32 kg.mol<sup>-1</sup>. Il est à remarquer que cette valeur (32 kg.mol<sup>-1</sup>) déduite de la valeur du module de plateau est différente de celle obtenue avec le modèle (23 kg.mol<sup>-1</sup>).

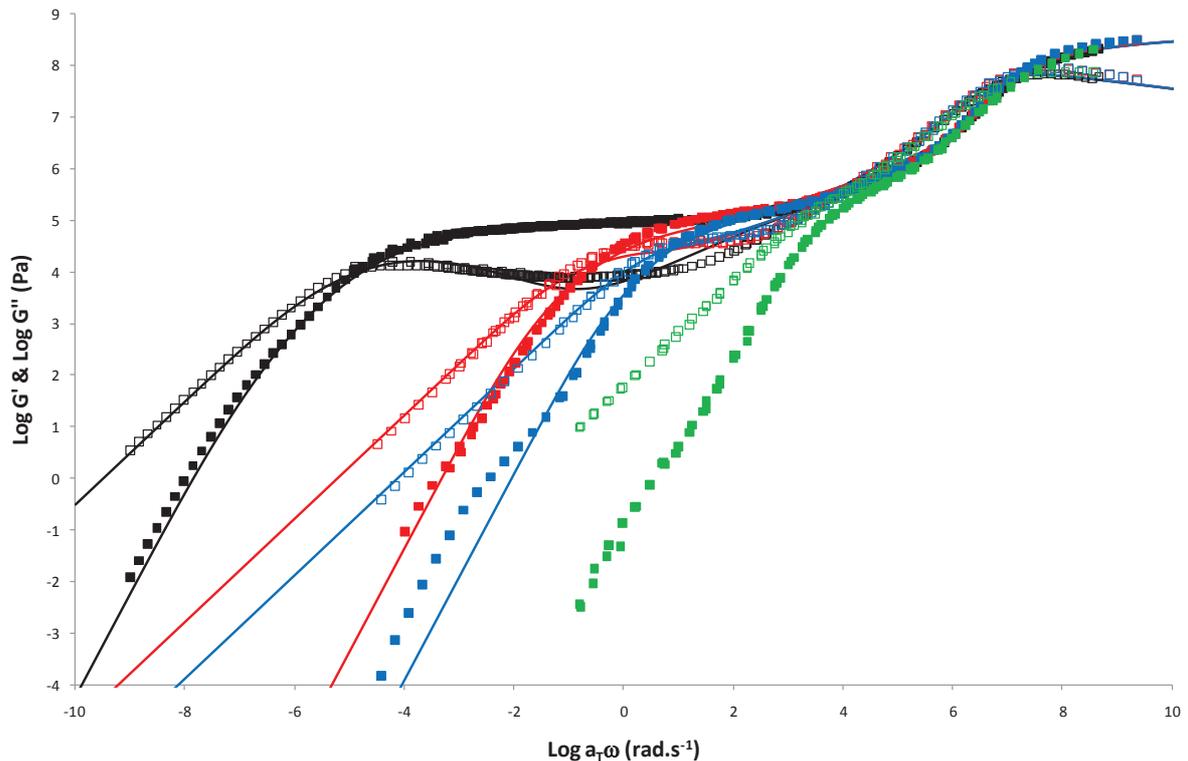
Dans le modèle original, une corrélation entre  $M_e$  et  $G_N^0$  avait donné de bons résultats sur de nombreux polymères linéaires (PE, PP, PDMS, PS, PMMA...)[14, 15]. Dans le cas du PnBA, ces deux termes ont dû être considérés comme indépendants, comme montré par Likhtman [16] dans le cas du polybutadiène. Probablement à cause de la rigidité importante de la chaîne de PnBA due à la longueur du groupe pendant, la relation de Ferry devient :

$$M_e = \frac{5 \rho RT}{7 G_N^0} \quad \text{Équation III-10}$$

Pour aller plus loin, et notamment pour explorer l'intérêt de ce polymère dans des applications adhésives, il conviendra de mieux comprendre les effets d'une grande masse entre enchevêtrements, qui interviennent dans les calculs et la physique du système.

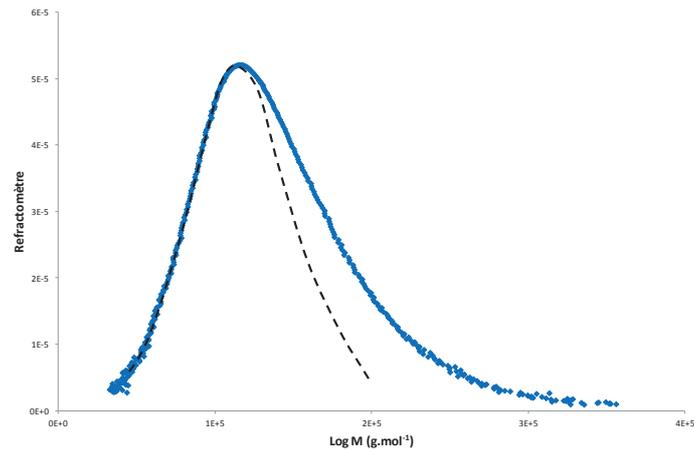
### I.2.1.3. Confrontation du modèle avec les courbes expérimentales et discussion

La Figure III-6 montre bien que le modèle est bien établi pour les homopolymères linéaires de PnBA et décrit bien leur comportement viscoélastique linéaire sur toute la gamme de fréquences. L'ajustement un peu moins bien réalisé au niveau du plateau caoutchoutique, surtout marqué pour le L4600, montre que les relaxations B et C sont moins découplées que prévu et remet partiellement en cause l'hypothèse d'indépendance de celles-ci pour les échantillons de masse molaire élevée.



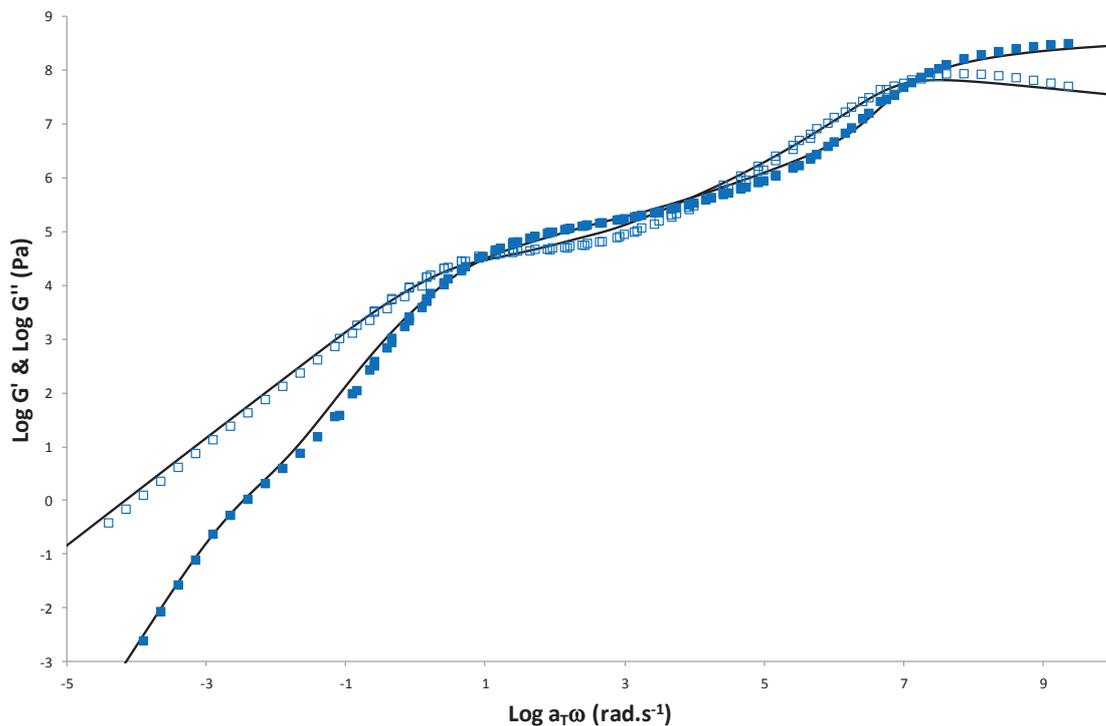
**Figure III-6 : Courbes maîtresses de la Figure III-5 ( $G'$ , ■) ( $G''$ , □) pour le L4600 (■), L240 (■), L123 (■), L14 (■), accompagnées de la prédiction théorique prévue par le modèle (courbes continues).**

Une queue de hautes masses molaires peut être remarquée sur le chromatogramme du L123 (Figure III-7). La présence de cette queue de hautes masses molaires engendre un surcroît d'élasticité dans la zone terminale (Figure III-6). On peut en effet observer que l'effet est peu marqué voire indétectable sur la viscosité, mais que c'est sur l'élasticité que l'influence est la plus grande. Ceci correspond à un comportement classique en rhéologie. La viscosité est un paramètre qui mesure des effets globaux et qui a l'incapacité de différencier certaines variations de structures ou de composition. L'élasticité par contre est extrêmement sensible à toutes ces variations et devient le paramètre à explorer en priorité.



**Figure III-7 : Signal GPC du L123(♦). La ligne pointillée correspond à une gaussienne, mettant en évidence la présence de hautes masses molaires dans cet échantillon.**

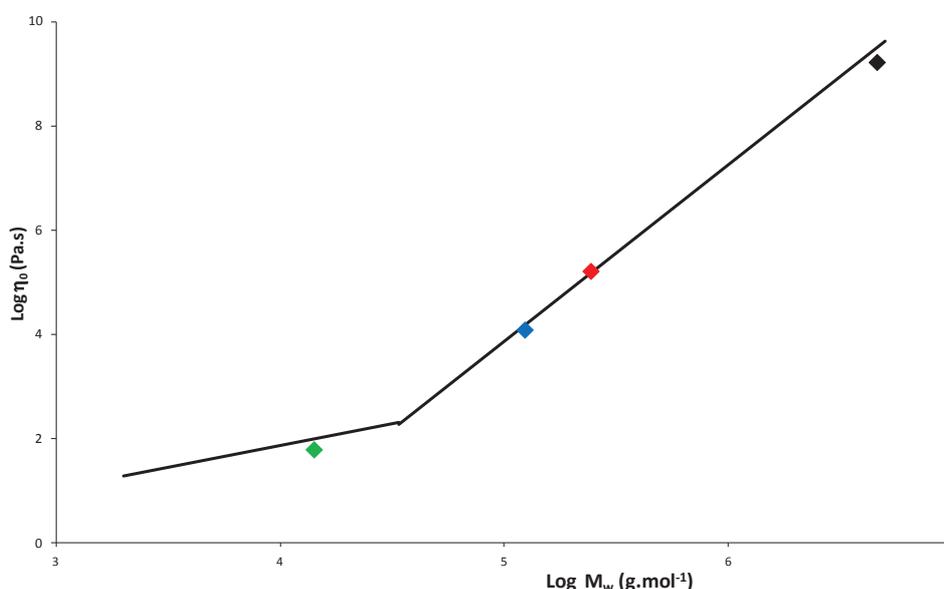
Si l'on procède à un ajustement de la courbe maîtresse de l'homopolymère linéaire L123 à l'aide du modèle précédemment décrit, on en déduit que ce polymère se comporte comme s'il contenait 0.85% de PnBA de masse molaire  $2\,000\text{ kg.mol}^{-1}$ . La Figure III-8 montre le bon ajustement entre cette modélisation et la courbe maîtresse du L123. Ceci confirme que même un faible pourcentage de haute masse molaire est aisément détectable en rhéologie linéaire sur la composante élastique dans la zone terminale.



**Figure III-8 : Courbe maîtresse de l'homopolymère linéaire L123. Les lignes continues correspondent à la modélisation du comportement d'un polymère ayant la matrice du L123, avec 0.85% de PnBA de masse molaire  $2\,000\text{ kg.mol}^{-1}$ .**

Des paramètres limites peuvent être déduits de ces courbes de viscoélasticité linéaire, comme la viscosité limite  $\eta_0$ . La Figure III-9 représente l'évolution du logarithme de cette viscosité limite en fonction du logarithme de la masse molaire de l'échantillon de PnBA considéré. Sur cette figure, les lignes continues correspondent aux valeurs prédites par le modèle. On peut observer qu'il existe deux pentes, une première correspondant aux polymères non enchevêtrés, et une seconde correspondant aux polymères enchevêtrés. Comme introduit dans le chapitre I (paragraphe I.2.5.2.1.1.), la première pente a une valeur proche de l'unité, tandis que la deuxième a une valeur comprise entre 3.3 et 3.4.

Nos échantillons se placent relativement bien sur cette courbe théorique, sur laquelle on retrouve le fait que le L14 n'est pas enchevêtré (sur la première partie de la courbe), et que les L123, L240 et L4600 sont enchevêtrés (sur la deuxième partie de la courbe et bien après la transition).



**Figure III-9 : Evolution de la viscosité limite en fonction de la masse molaire, en double échelle logarithmique. L14(◇), L123(◇), L240(◇), L4600(◇). Les lignes continues représentent les valeurs théoriques prévues par le modèle.**

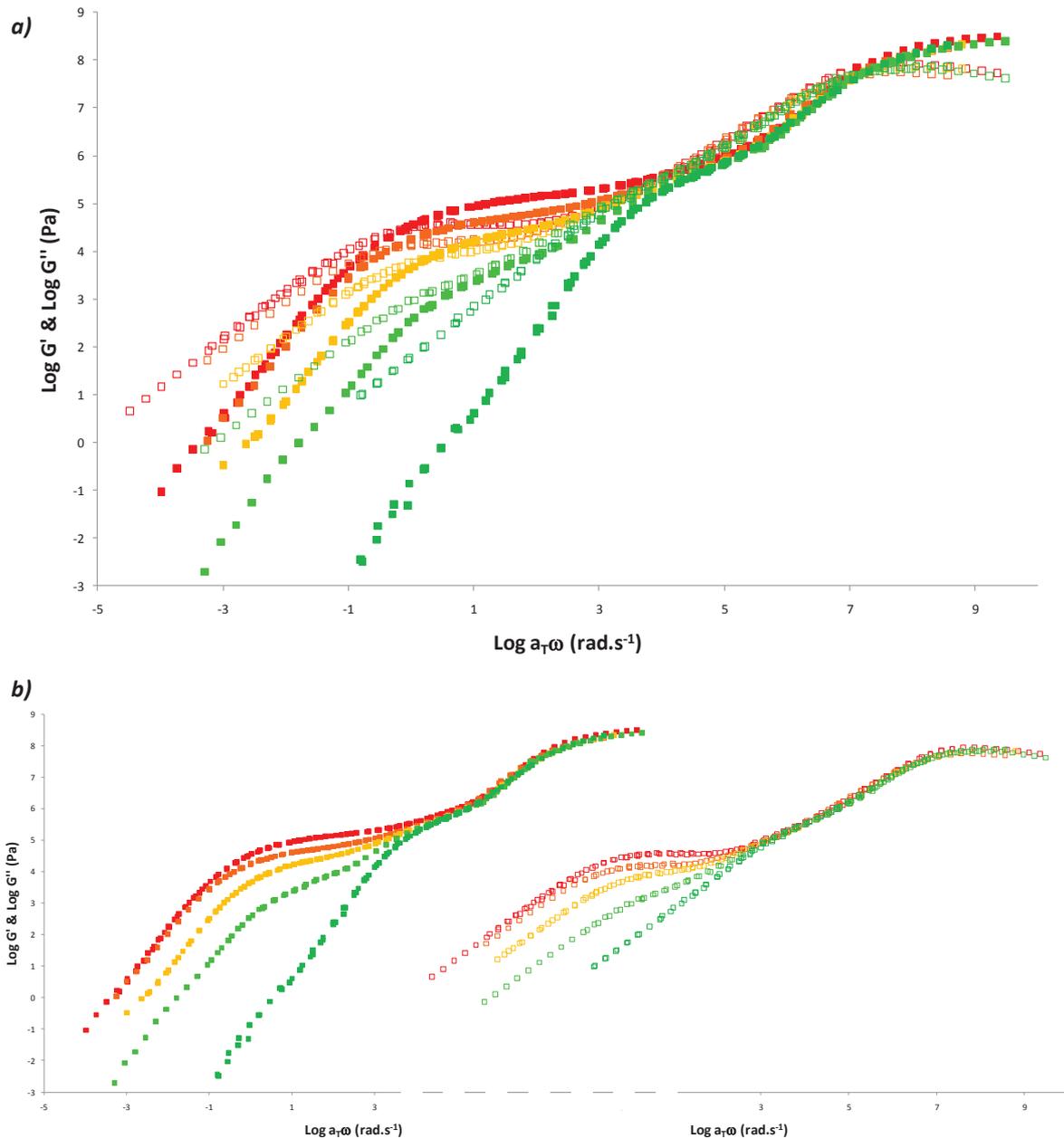
### **I.2.2. Mélanges d'homopolymères**

Des mélanges ont été préparés entre le L240 et le L14, en différentes proportions (80%-20%, 50%-50%, 20%-80%). La Figure III-10 a) représente le comportement viscoélastique linéaire de ces différents mélanges, ainsi que celui des homopolymères de base. La Figure III-10 b) permet, par translation des modules sur l'échelle des abscisses, de mieux différencier le module visqueux du module élastique.

On observe que plus la proportion de L14 augmente, plus les modules sont faibles à partir de  $10^4$  rad.s<sup>-1</sup> (fin de la zone de transition), et plus la zone terminale intervient à des hautes fréquences. Les mélanges 80%L240+20%L14 et 50%L240+50%L14 sont enchevêtrés, alors que le mélange 20%L240+80%L14 est à la limite de l'enchevêtrement (Figure III-11). A partir du domaine vitreux ( $10^7$

rad.s<sup>-1</sup>), les modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  de ce mélange ne croisent pas, et  $G''$  reste toujours supérieur à  $G'$ . Son comportement reste tout de même différent de celui de l'homopolymère de faible masse molaire seul (L14) et on peut identifier la relaxation du deuxième homopolymère (L240), repoussant la zone terminale de ce mélange vers des fréquences plus faibles.

Ce mélange apparaît tout de même sur la deuxième partie de la courbe représentant l'évolution de la viscosité limitée en fonction de la masse molaire (Figure III-12). Il se situe en fait dans la zone de transition (pointillés bleus) entre le domaine des polymères non enchevêtrés et des polymères enchevêtrés, et présente en effet le comportement limite présenté Figure III-11.



**Figure III-10 :** Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le L240 (■), 80%L240K-20%L14 (■), 50%L240K-50%L14 (■), 20%L240K-80%L14 (■), et le L14 (■).

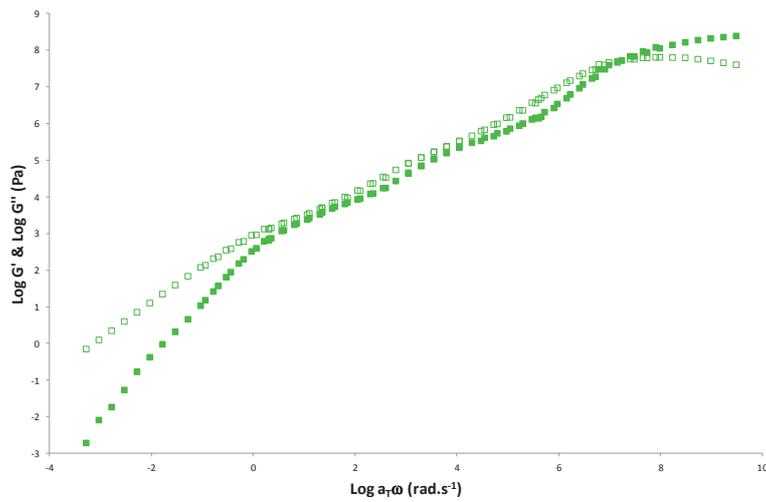


Figure III-11 : Courbe maîtresse du mélange 20%L240+80%L14 qui est à la limite de l'enchevêtrement.

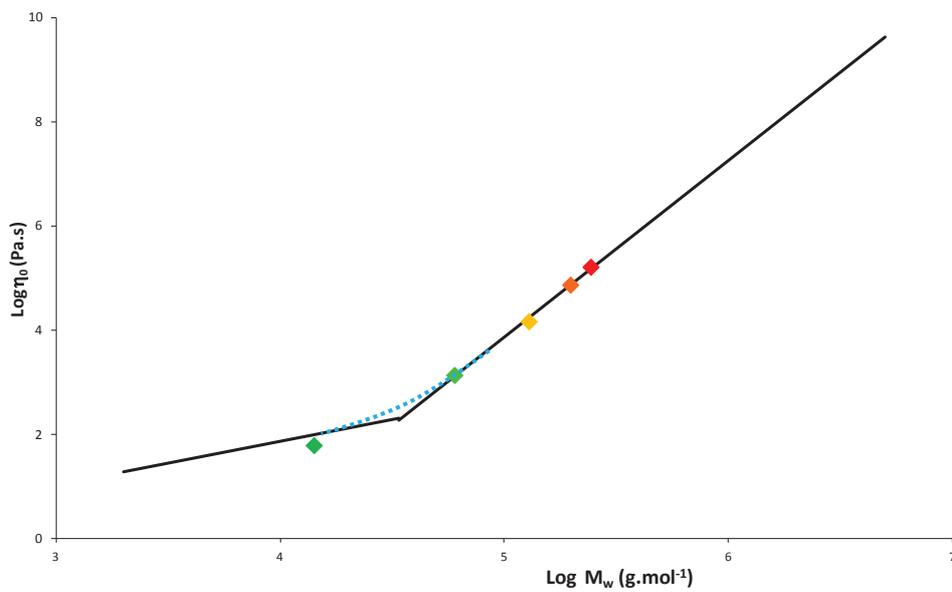


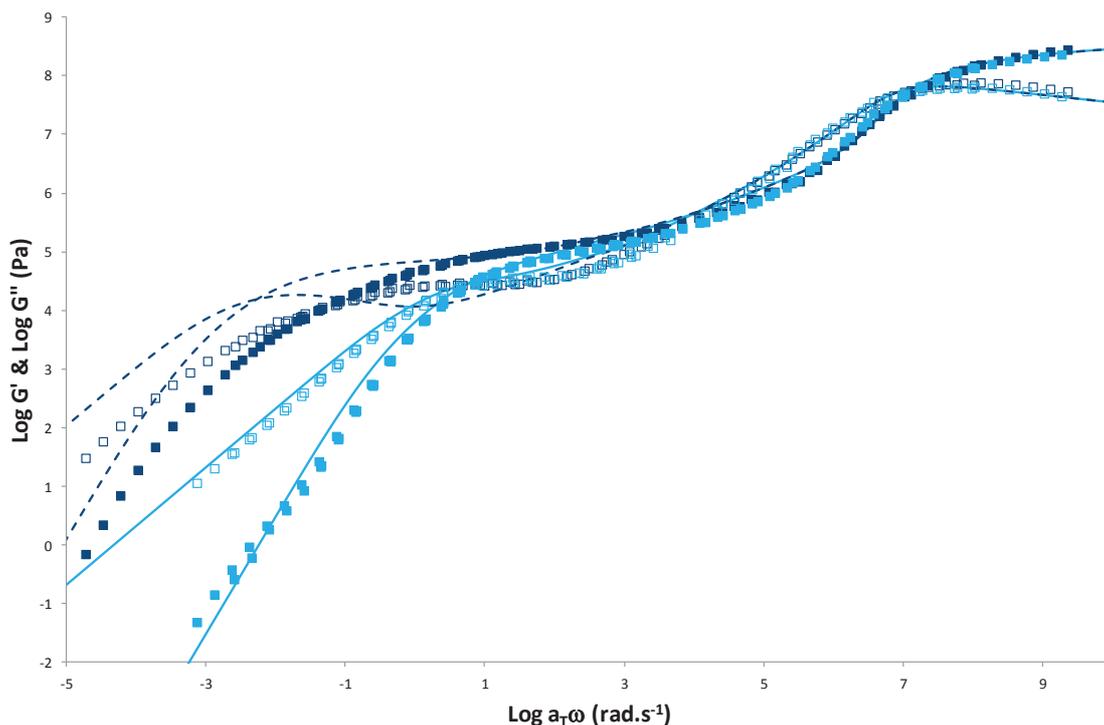
Figure III-12 : Courbe viscosité - masse molaire, en double échelle logarithmique. 80%L240+20%L14 (◆), 50%L240+50%L14 (◆), 20%L240+80%L14 (◆), ainsi que leurs précurseurs L240 (◆) et L14 (◆).

### I.2.3. Structures complexes

#### I.2.3.1. Linéaire branché

La Figure III-13 présente la courbe maîtresse du linéaire branché LB790, ainsi que celle de son précurseur linéaire LX140. Ce dernier est accompagné de la modélisation de son comportement viscoélastique linéaire. On peut remarquer que, malgré la présence du comonomère bromé permettant la polymérisation des branches, et donc l'obtention du linéaire branché, la prédiction est relativement satisfaisante, les comonomères étant en proportion infime, étant donné le nombre limité de branchements souhaités. Sur cette figure apparaît également le comportement viscoélastique linéaire de l'équivalent linéaire du LB790, c'est-à-dire celui d'un homopolymère de PnBA linéaire ayant la même masse molaire totale.

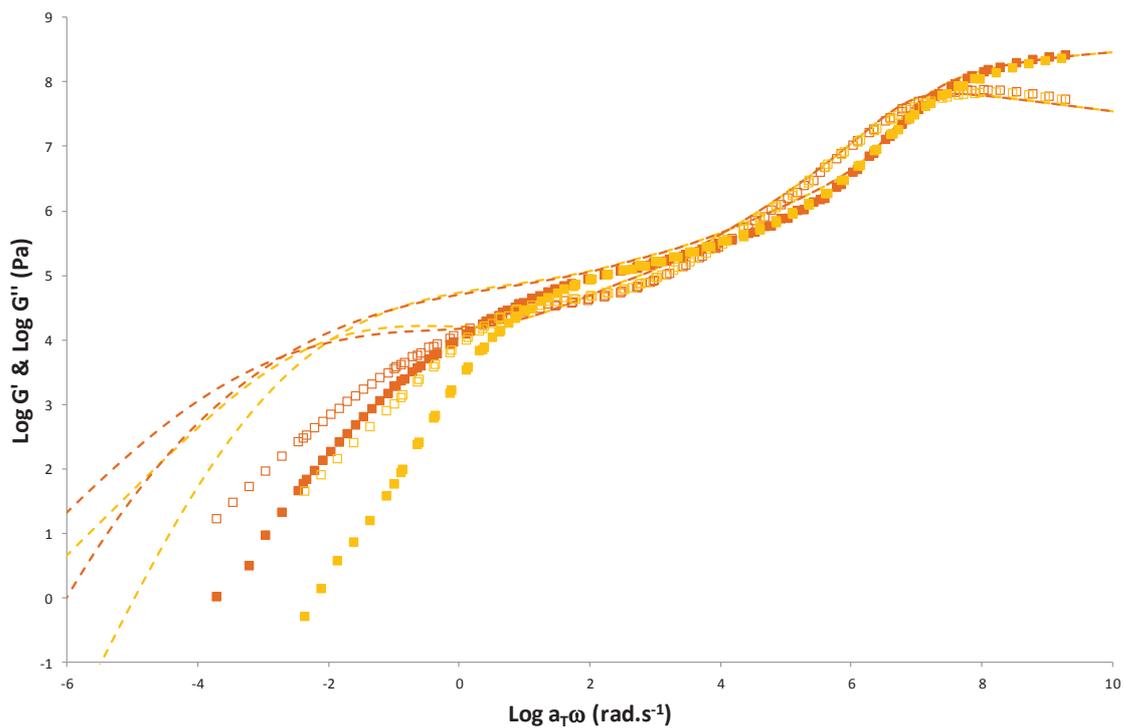
Le réamorçage des acrylates bromés, et la croissance des branches à partir de ceux-ci sont mis en évidence sur la même Figure III-13. On met en évidence un plateau caoutchoutique plus étendu pour le LB790, et donc d'une part une zone terminale intervenant à des fréquences plus basses que le précurseur, et d'autre part un comportement bien différent de son équivalent linéaire (ligne pointillée).



**Figure III-13 :** Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le LB790 (■), et son précurseur, le LX140 (□). Les lignes continues correspondent à la modélisation du LX140, et les lignes pointillées à l'équivalent linéaire du LB790.

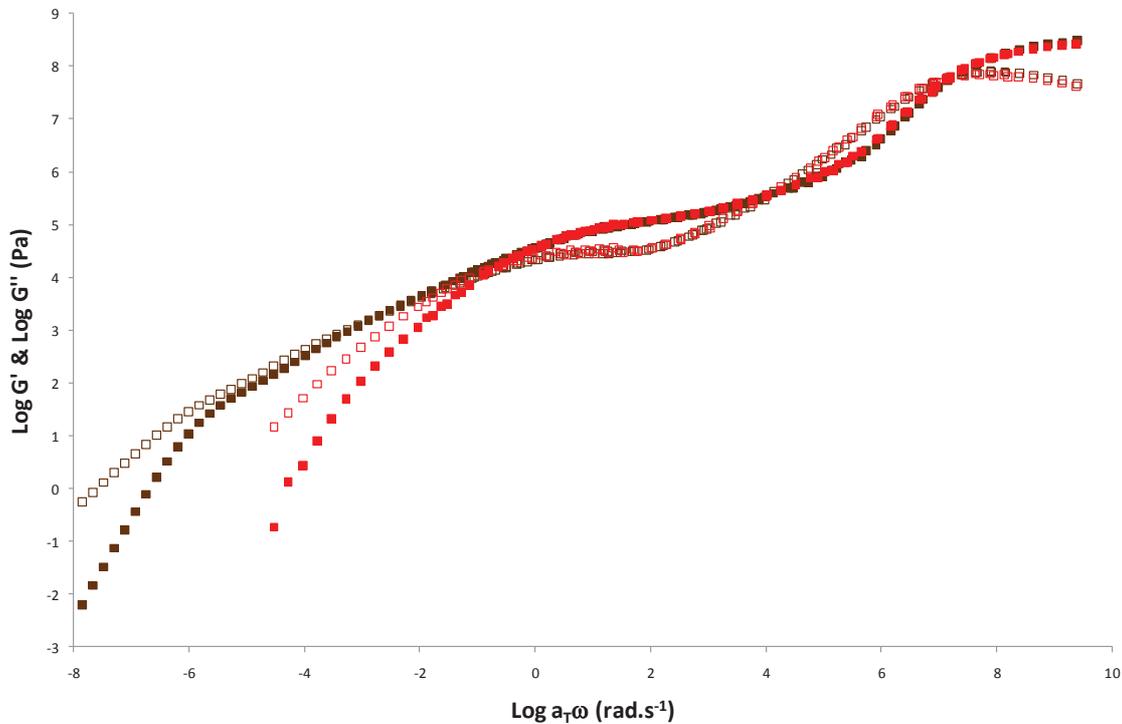
### I.2.3.2. Etoiles et étoiles ramifiées

La Figure III-14 représente les courbes maîtresses de l'étoile branchée EB980 et son précurseur en étoile EX620. Les lignes pointillées représentent la modélisation du comportement viscoélastique linéaire de l'équivalent linéaire de chaque échantillon, c'est-à-dire l'homopolymère de PnBA ayant la même masse molaire totale, donc respectivement  $620\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $980\,000\text{ g.mol}^{-1}$  pour l'étoile bromée EX620, et l'étoile branchée EB980. Ceci permet de confirmer que la structure de ces deux échantillons est bien différente de celle des homopolymères linéaires équivalents, et correspondent bien à des structures complexes, comme cela a été démontré dans le chapitre précédent (paragraphe I.5.).



**Figure III-14 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le EB980 (■), et son précurseur, le EX620 (■). Les lignes pointillées correspondent à la modélisation du comportement viscoélastique linéaire de l'équivalent linéaire du EX620 (—) et EB980 (—).**

Les courbes maîtresses de l'étoile branchée EB3360 et de son précurseur EX890 sont reportées sur la Figure III-15. On remarque le comportement de gel de l'EB3360 sur plusieurs décades. En effet, pour ce matériau, les modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  sont égaux de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  rad.s<sup>-1</sup>, et décroissent lentement avec une valeur de la pente évaluée à 0.506.



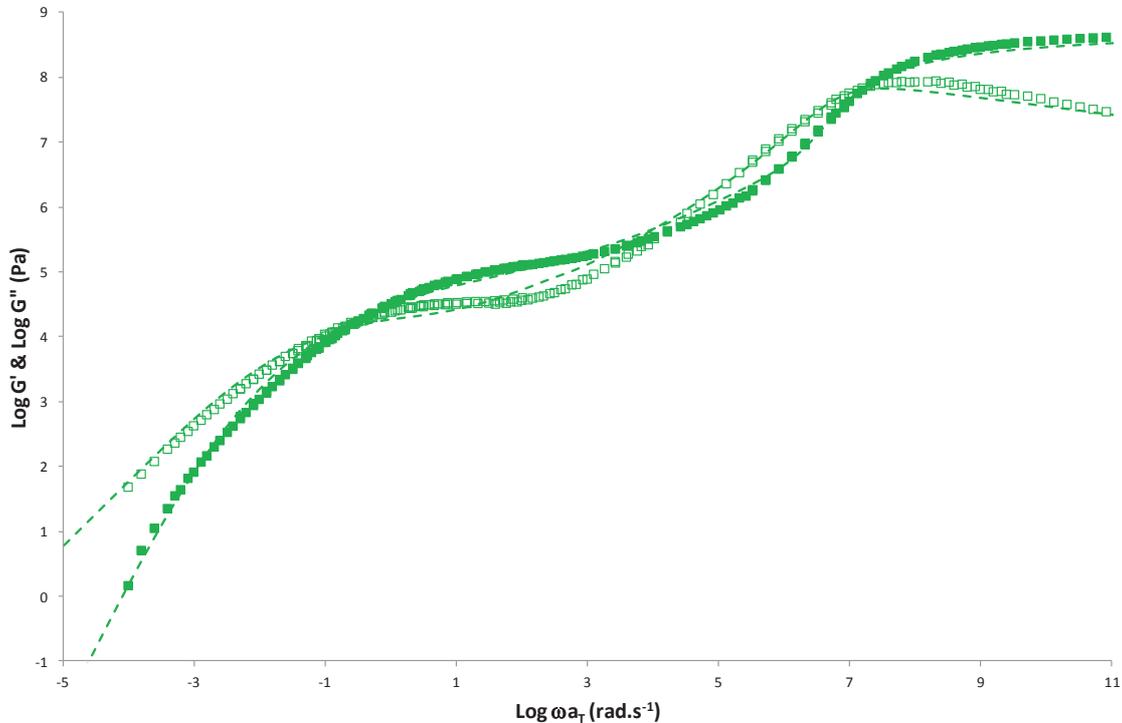
**Figure III-15 :** Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le EB3360 (■), et son précurseur, le EX890 (■).

On peut tenter de quantifier (moyennant une approximation étant donnée la composition de nos matériaux, et la difficulté d'avoir une polymolécularité réduite) la taille des branches secondaires de l'EB3360. En prenant en compte les masses molaires de l'EB33600 ( $3\,360\,000$  g.mol<sup>-1</sup>), celle de son précurseur EX890 ( $893\,100$  g.mol<sup>-1</sup>), ainsi que le nombre de comonomères bromés sur la chaîne polymère, et donc le nombre de branches (11), on peut évaluer la masse molaire des branches secondaires à  $224$  kg.mol<sup>-1</sup>.

Le prochain échantillon présenté est le PE350. Cet échantillon a été synthétisé à partir du macro-amorceur  $P(n\text{BA-co-BIEA})\text{-2}$ . On rappelle que ce macro-amorceur est un linéaire bromé de faible masse molaire et contenant un nombre plus important de sites bromés par chaîne polymère (Exp4, Tableau II.1). Le but était, lors de la deuxième étape, de réamorcer ces sites pour polymériser par SET-LRP de longues branches sur ce petit squelette. Le résultat escompté aurait été d'obtenir une

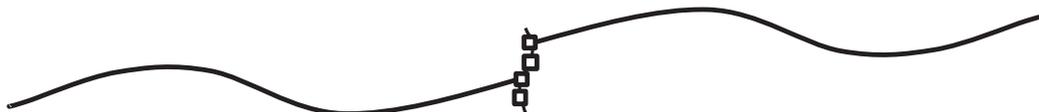
pseudo-étoile : de très longues branches partant d'un squelette de très faible masse molaire ( $6\ 420\ \text{g.mol}^{-1}$  pour  $355\ 200\ \text{g.mol}^{-1}$ ) assimilable à un cœur, d'où le terme de pseudo étoile.

La Figure III-16 représente la courbe maîtresse de cet échantillon, accompagnée de la modélisation du comportement qu'aurait un homopolymère linéaire de même masse molaire.



**Figure III-16 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le PE350. Les lignes pointillées correspondent à la modélisation du comportement viscoélastique de son équivalent linéaire.**

On remarque que la modélisation de l'équivalent linéaire suit bien les variations de l'échantillon étudié. La rhéologie nous permet de nous rendre compte qu'il s'agirait en fait d'un polymère linéaire. Ceci peut être expliqué par la gêne stérique au niveau du macroamorceur de petite taille lors de la croissance des branches secondaires à partir des sites bromés. Seuls deux sites ont dû conduire à de longues ramifications, donnant lieu à un polymère assimilable à un linéaire (Figure III-17).

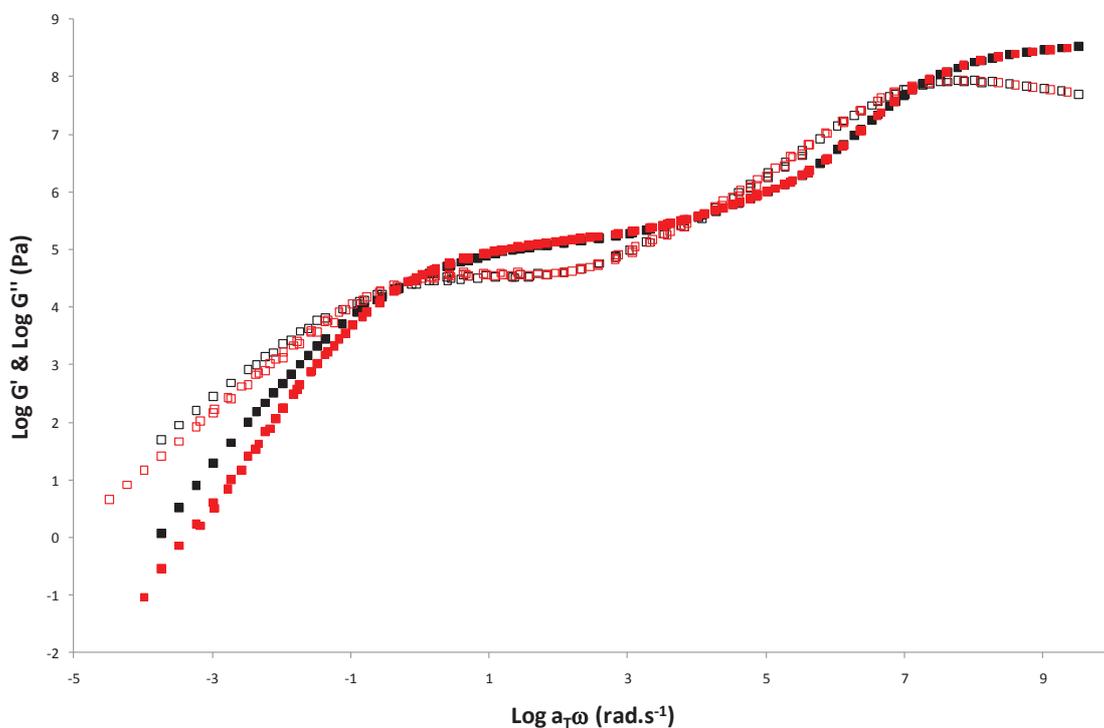


**Figure III-17 : Représentation de la structure du PE350 après conclusion de l'étude viscoélastique linéaire.**

### I.2.3.3. Discussion sur le profil des étoiles

La Figure III-18 compare le comportement en viscoélasticité linéaire de l'homopolymère linéaire L240, et celui de l'étoile E1222.

On remarque que ces deux échantillons ont pratiquement le même comportement viscoélastique linéaire, alors que l'on s'attendrait à ce que E1222, étant une étoile de forte masse molaire ( $1\,222\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ), présente le comportement typique d'une étoile très enchevêtrée, comme présenté au chapitre I, paragraphe I.2.5.2.2.1 Le comportement de cet échantillon ressemble en effet à celui d'un polymère linéaire, puisqu'il ne présente pas le maximum de  $G''$  à des fréquences bien supérieures à celles du cross-over précédant la zone terminale, et que la position du cross-over à proximité de la zone terminale n'est pas décalée vers de plus faibles fréquences, comme on aurait pu s'y attendre avec une telle masse molaire.



**Figure III-18 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le L240 (■), et le E1222 (□).**

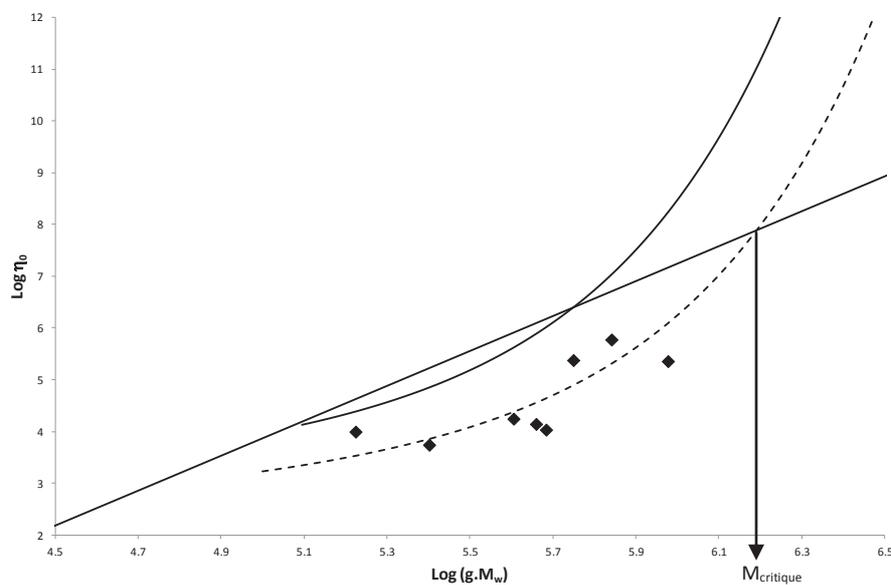
Il a également été précisé au paragraphe I.2.5.3.1. (chapitre I) que lorsqu'on reporte, en double échelle logarithmique, la viscosité limite en fonction de la masse molaire réduite (permettant de comparer différentes sortes d'espèces, et de s'affranchir du nombre de branches), la viscosité de l'étoile est dans un premier temps inférieure à celle du linéaire, jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle la viscosité de l'étoile augmente exponentiellement avec la masse molaire de la branche.

On peut voir sur la Figure III-19, les valeurs de viscosités limites de nos étoiles, l'évolution théorique de la viscosité du PnBA linéaire (modèle du paragraphe I.2.1.2 de ce chapitre), ainsi que la variation théorique de cette viscosité pour les étoiles de PnBA. Cette dernière variation a été calculée à partir de l'Équation III-11.

$$\eta_0 = \frac{4 \times G_N^0 \times \tau_0 \times M_e^{3/2} \times \pi^{1/2}}{9 \times \nu'^{3/2} \times M_0^2} \times M_a^{1/2} \times \exp\left(\nu' \times \frac{M_a}{M_e}\right) \quad \text{Équation III-11}$$

où  $\nu'$  est un paramètre numérique dont la valeur moyenne a été estimée à 0.55 pour toutes les espèces chimiques [17], et  $M_a$  est la masse molaire de la branche de l'étoile.

On remarque tout d'abord que nos points sont situés dans le premier cas décrit précédemment : nos échantillons en étoile ont une viscosité limite inférieure à celle de linéaires ayant la même masse molaire réduite. Ils n'ont donc pas une masse molaire suffisante pour que leur viscosité varie exponentiellement avec la masse molaire de la branche, comme ce serait le cas pour une étoile très enchevêtrée.



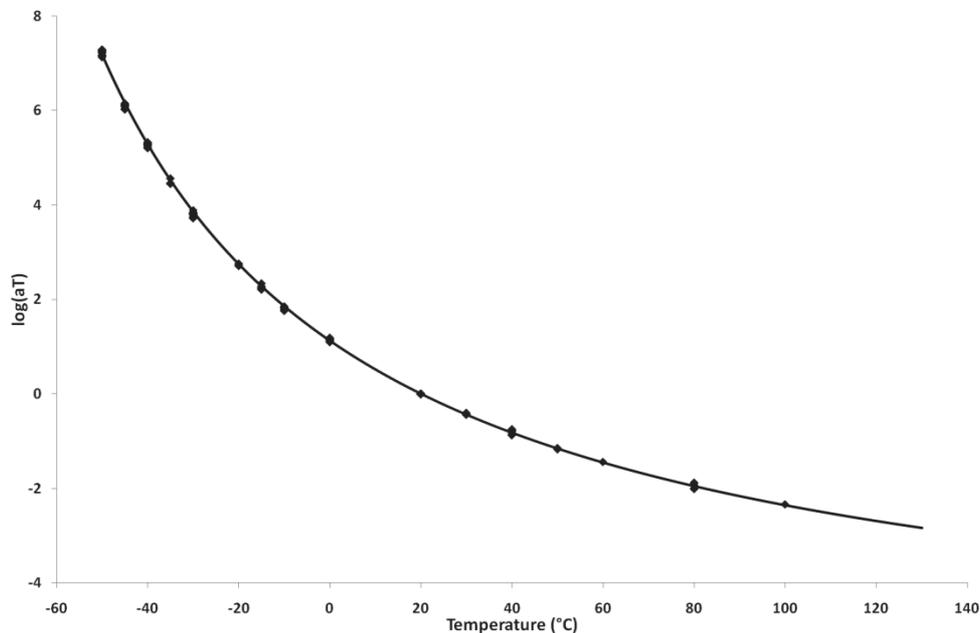
**Figure III-19 : Viscosité limite en fonction de la masse molaire réduite, en double échelle logarithmique. La ligne droite continue correspond aux valeurs théoriques pour le PnBA linéaire, la courbe continue correspond aux valeurs théoriques pour le PnBA en étoile, la courbe pointillée correspond à l'ajustement passant par nos points expérimentaux (◆) pour les PnBA en étoile.**

On peut ensuite observer que les points expérimentaux ne se situent pas du tout sur la courbe théorique. Pour expliquer cela, on peut émettre l'hypothèse que des chaînes linéaires non enchevêtrées diluent les étoiles, et provoquent une diminution de la valeur de la viscosité limite. Mais, il a été précisé (chapitre II, paragraphe I.5.) que les potentielles chaînes linéaires libres dans ces échantillons seraient des chaînes enchevêtrées, cette hypothèse n'est donc pas valable et ne permet pas d'expliquer la non correspondance entre les valeurs théoriques et expérimentales. On peut alors se tourner vers le fait que nos échantillons ne sont pas monomoléculaires, et n'ont donc pas une distribution de structure et de taille permettant de correspondre à la théorie établie sans prise en compte de cette polymolécularité.

La ligne pointillée de la Figure III-19, qui correspond à la tendance de nos points expérimentaux, nous permet de remonter à une masse critique, à partir de laquelle nos étoiles pourraient avoir le comportement typique d'étoiles très enchevêtrées. Pour des étoiles à trois branches, la masse molaire critique de la branche serait de  $680 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , soit une masse molaire totale d'environ  $2\,000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui n'est pas raisonnablement réalisable avec la technique de polymérisation choisie.

#### I.2.4. Facteurs de translation

Afin d'obtenir les courbes maîtresses à  $20^\circ\text{C}$ , représentant le comportement viscoélastique sur 15 à 20 décades, les portions de courbes à chaque température, résultantes des balayages en fréquence, ont été translattées. La Figure III-20 présente l'évolution du facteur de translation horizontal en fonction de la température.

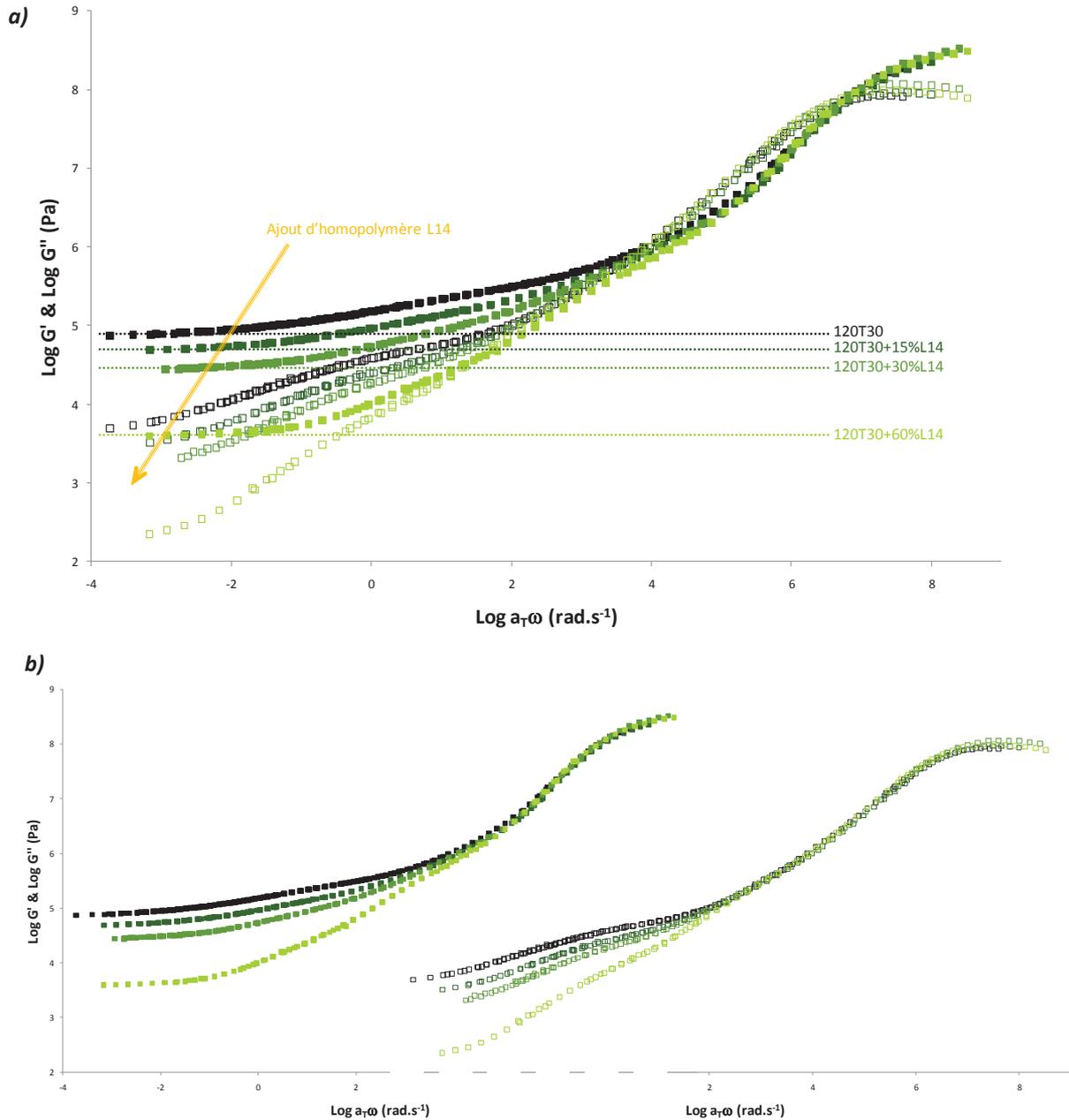


**Figure III-20 : Evolution du logarithme du facteur de glissement horizontal  $a_T$  en fonction de la température pour tous les homopolymères de PnBA. La ligne continue est un ajustement obtenu avec l'équation WLF.**

L'évolution du facteur de translation horizontal en fonction de la température est la même pour tous nos échantillons de PnBA, et celle-ci nous permet, grâce à l'équation WLF (Chapitre I, paragraphe I.2.3.2., équation I.24) de remonter à des valeurs moyennes des coefficients  $C_1$  et  $C_2$ , respectivement de  $6.15$  et  $139.46^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans des études portant sur ce polymère ou des polymères proches [3, 11].

### I.2.5. Copolymères à blocs

La Figure III-21 a) représente l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence, du copolymère tribloc, auquel on a ajouté différents pourcentages d'homopolymère de basse masse molaire L14. La Figure III-21 b) permet, par translation des modules sur l'échelle des abscisses, de mieux différencier le module visqueux du module élastique.



**Figure III-21 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le 120T30 (■), 120T30+15%L14 (■), 120T30+30%L14 (■), 120T30+60%L14 (■).**

Tous ces échantillons sont des solides viscoélastiques car ils présentent un plateau élastique aux basses fréquences. Ce caractère solide est dû à une séparation de phase entre les deux types de polymères comme on peut le constater sur les images AFM présentées sur la Figure III-22. Cette particularité a été longuement discutée pour des copolymères de type SIS+SI [4] et appelée plateau secondaire.

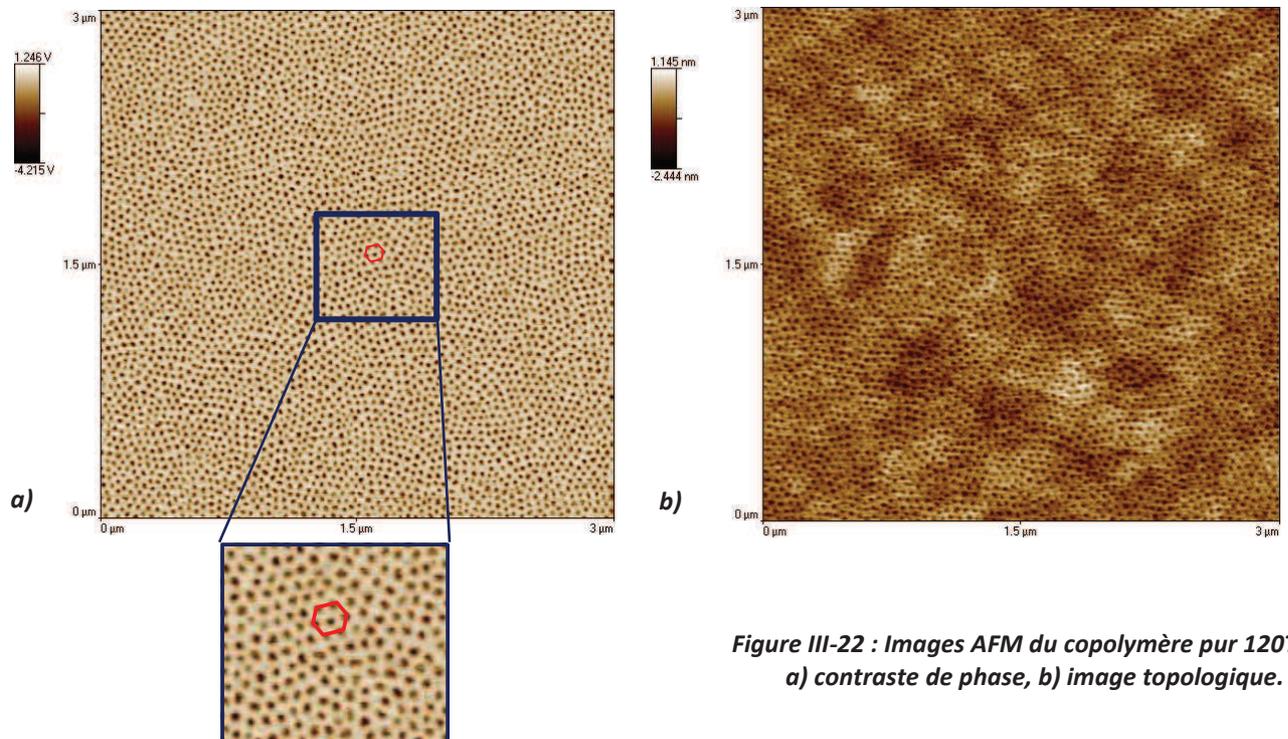


Figure III-22 : Images AFM du copolymère pur 120T30 : a) contraste de phase, b) image topologique.

Connaissant la composition du copolymère à blocs ( $PnBA$  est la phase majoritaire), il est possible d'identifier les domaines représentés en clair sur l'image de contraste de phase comme étant la phase continue de  $PnBA$  ; et inversement, les domaines foncés comme étant les domaines isolés de  $PMMA$ .

On observe un arrangement hexagonal compact à l'échelle de quelques centaines de nanomètres (zoom de la Figure III-22 a)), ce qui est en accord avec le diagramme de phase théorique qui prévoit, dans ces proportions, la présence de cylindres de  $PMMA$  dans une matrice de  $PnBA$ .

Pour confirmer cela, cette étude pourra être complétée par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS pour *Small Angle Neutron Scattering*).

Comme il a été mis en évidence sur la Figure III-21, la valeur du module de plateau élastique secondaire diminue avec le taux d'homopolymère de basse masse molaire ajouté. Cette valeur est reportée dans le Tableau III-1, ainsi que la valeur de la fraction volumique (ou massique) de la phase "dure" contenue dans chaque échantillon.

Echantillon	Log $G''$	$\Phi$
120T30	4.88	0.7
120T30+15%L14	4.69	0.609
120T30+30%L14	4.45	0.538
120T30+60%L14	3.6	0.438

**Tableau III-1 : Valeurs du logarithme du module de plateau secondaire et de la fraction volumique (ou massique) de polymère vitreux contenu dans chaque échantillon, pour les mélanges tribloc - homopolymère de basse masse.**

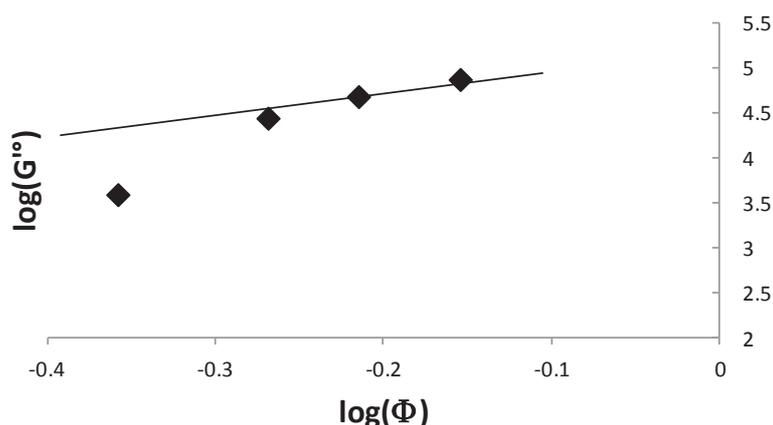
Ce module de plateau secondaire varie en fonction de la fraction volumique (ou massique)  $\phi$  de la phase molle dans le tribloc, selon l'Équation III-12 :

$$G''_{mlg} = \phi^\alpha G''_{3B} \quad \text{Équation III-12}$$

avec  $G''_{mlg}$  le module de plateau secondaire du mélange,  $\phi$  la fraction volumique (ou massique) de la phase molle dans le tribloc, et  $G''_{3B}$  le module de plateau secondaire du tribloc pur.

La pente du tracé de  $\log(G''_{mlg})$  en fonction de  $\log(\phi)$  permet d'obtenir la valeur de l'exposant  $\alpha$ . Il a été observé que la valeur obtenue pour cet exposant se situe aux alentours de 2.3 dans le cas du gonflement d'un réseau d'enchevêtrements par un oligomère ou une résine tackifiante, totalement compatible [4, 18].

La Figure III-23 permet d'observer que nos mélanges suivent dans un premier temps la variation classique, puis la valeur du module de plateau secondaire chute de façon plus brutale.

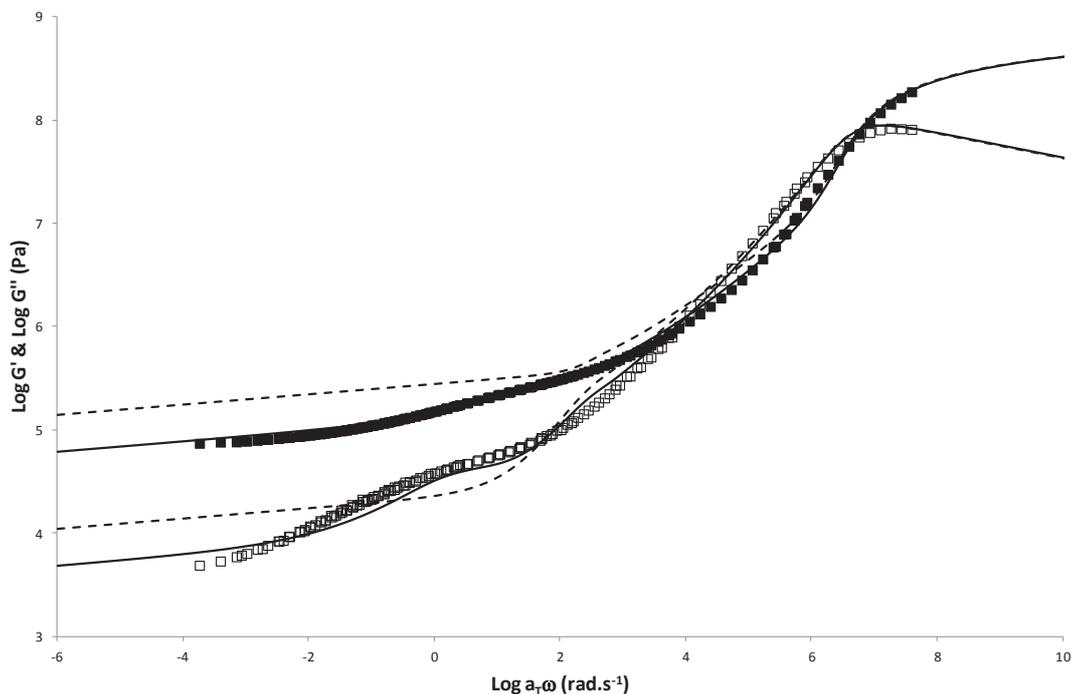


**Figure III-23 : Tracé  $\log(G'')$  en fonction de  $\log(\phi)$  pour obtenir la valeur de l'exposant  $\alpha$ . La ligne continue correspond à une valeur de 2.35 pour cet exposant.**

Il a déjà été précisé que l'ajout d'homopolymère de basse masse pouvait avoir une influence importante sur la microséparation de phase car il peut modifier la morphologie. Ceci pourrait expliquer la dérive de la variation aux taux d'homopolymère les plus importants. On ne peut cependant pas en obtenir la confirmation par AFM. En effet, aux plus forts taux, les échantillons deviennent de plus en plus collants, et les images AFM résultantes paraissent "floues", rendant impossible la détermination de la structuration. Il a été fait le même constat sur des mélanges PMMA-PnBA formulés, la résine jouant le même rôle que le L14 [5].

Il est à noter qu'on s'attendrait à ce que, pour le tribloc 120T30, une fois le plateau atteint, les modules n'évoluent plus. Or, on peut constater une légère décroissance des modules sous la forme d'une relaxation marquée (Figure III-24). Cette relaxation supplémentaire a pu être attribuée comme étant celle de chaînes libres de PnBA de  $120 \text{ kg.mol}^{-1}$ , non contraintes par la ségrégation. La modélisation du comportement viscoélastique d'un mélange tribloc - homopolymère a permis de quantifier le pourcentage massique de cet homopolymère linéaire à 40% [11].

Une autre explication possible de cette dérive, repose sur l'influence de la présence de ces chaînes libres. Elles peuvent devenir désenchevêtrées par l'ajout du polymère de faible masse molaire et deviennent donc à leur tour un diluant pour la partie tribloc, augmentant alors la valeur réelle de bas poids moléculaires dans le mélange.



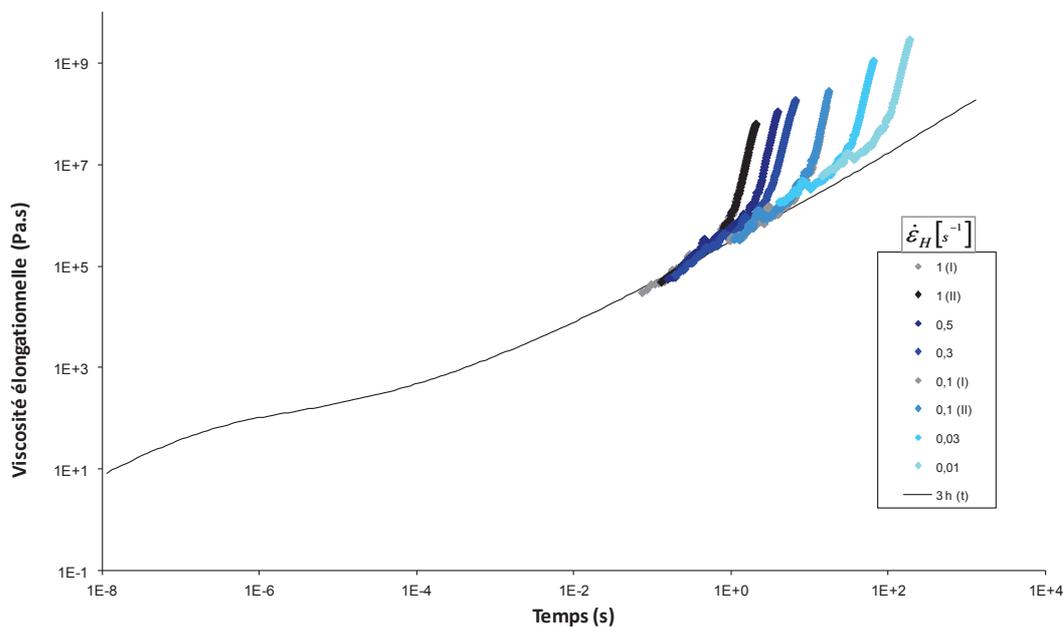
**Figure III-24 : Superposition de la courbe maîtresse du tribloc pur 120T30, de la modélisation pour celui-ci (lignes pointillées), ainsi que la modélisation d'un mélange tribloc + 40% en masse d'un homopolymère de PnBA de  $120 \text{ kg.mol}^{-1}$  (lignes continues).**

## II. Rhéologie non linéaire - élongation

### II.1. Mélanges avec le copolymère à bloc

L'étude de certains de nos échantillons en élongation a été effectuée sur un rhéomètre rotatif à plusieurs vitesses de déformation. Ces expérimentations nécessitent de pouvoir préparer puis manipuler des éprouvettes ayant une largeur d'environ 8 millimètres et une épaisseur d'environ 150-200 micromètres, concordant avec les épaisseurs des films étudiés en adhésion. La plupart de nos échantillons n'ont pas pu être caractérisés par cette méthode car ils ne présentaient pas une rigidité suffisante.

La Figure III-25 représente l'évolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps, obtenue à la suite de ces mesures sur le mélange 120T30+15%L14. La ligne continue représente l'enveloppe obtenue en viscoélasticité linéaire en tenant compte du facteur de Trouton (égal à 3 entre le cisaillement et l'élongation uniaxiale). Cette enveloppe est calculée à partir de la variation du module de cisaillement complexe. En effet, nous avons extrait de celui-ci la distribution des temps de relaxation  $H(\tau)$  par une minimisation des moindres carrés avec régularisation de Tikhonov [19]. Par la suite, une simple intégration permet le calcul de la viscosité transitoire  $\eta(t)$ . Cette technique, qui s'apparente dans le résultat à une transformée de Fourier a l'avantage d'être plus robuste et moins sensible au bruit sur les données expérimentales.



**Figure III-25 : Evolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps de 120T30+15%L14 pour différentes vitesses d'élongation :  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.03 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.3 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.5 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ s}^{-1}$  (◆). La ligne continue correspond à  $3\eta(t)$ , calculé à partir de la viscoélasticité linéaire.**

L'ensemble des courbes reportées sur la Figure III-25 ont la même forme quelle que soit la vitesse d'élongation. Au début de la traction, les déformations sont encore faibles, le matériau est sollicité dans le domaine linéaire. Puis, pour des temps plus longs, le comportement dévie du comportement linéaire faisant apparaître une forte augmentation de la viscosité à toutes les vitesses de sollicitations. On peut remarquer que plus la vitesse de déformation diminue, plus le rhéodurcissement apparaît tardivement.

Sur la Figure III-26 est représentée l'évolution de la viscosité élongationnelle du mélange 120T30+15%L14, ainsi que celle du 120T30+30%L14 ; ce dernier ayant deux vitesses de déformation communes avec le premier. Il s'avère que les courbes de ces deux vitesses se superposent parfaitement et apparaissent exactement au même endroit. Ces résultats en élongation montrent qu'aux grandes déformations, on observe donc uniquement le réseau du tribloc, et que l'ajout d'homopolymère, qui avait pour unique conséquence une diminution des modules aux basses fréquences en viscoélasticité linéaire, n'affecte ici *a priori* pas l'apparition des effets non linéaires. Sur la base de ce constat, on pourrait imaginer changer la viscosité de départ pour la mise en œuvre en ajoutant un homopolymère de faible masse molaire, sans modifier les propriétés de rhéodurcissement au niveau de l'application.

Lorsque l'on représente le rapport entre la viscosité élongationnelle et trois fois la viscosité obtenue à partir de la viscoélasticité linéaire au même temps  $t$  (coefficient de croissance de contrainte réduit, chapitre I, paragraphe I.3.3.2.2.1., équation I.82), en fonction de la déformation élongationnelle, pour ces deux mélanges, on obtient une courbe maîtresse (Figure III-27). Celle-ci nous confirme que nos expérimentations sont pertinentes, nos échantillons subissent bien la vitesse de déformation appliquée, et ne sont pas rhéo-dépendants.

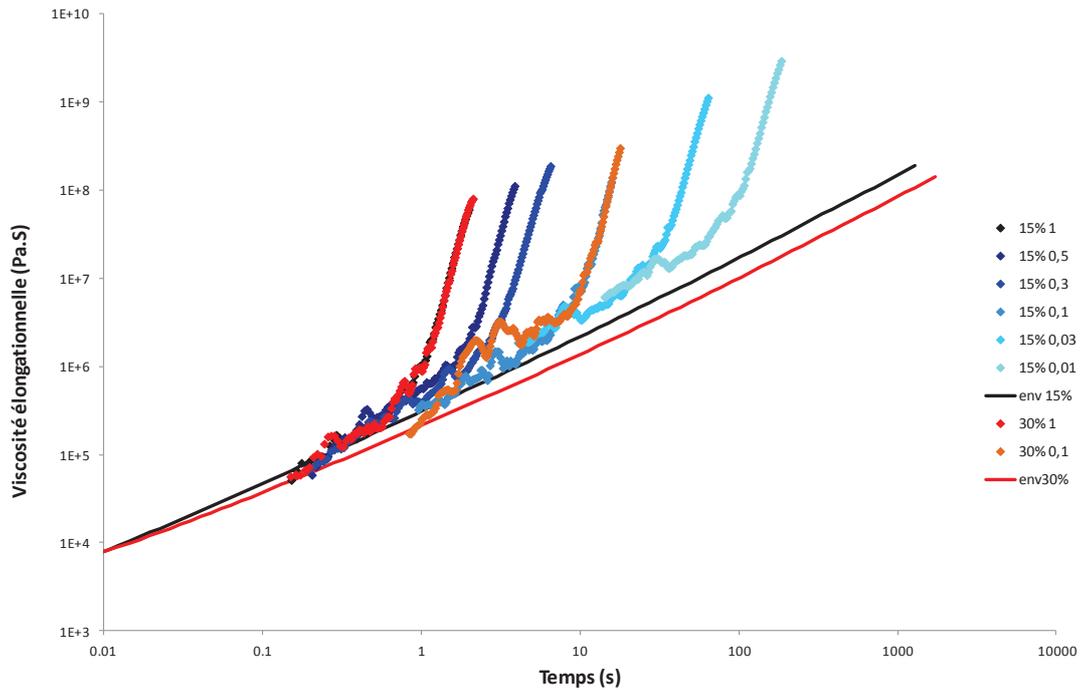


Figure III-26 : Evolution de la viscosité élongationnelle en fonction du temps de 120T30+15%L14 pour différentes vitesses d'élongation :  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.03 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.3 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.5 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ s}^{-1}$  (◆), et 120T30+30%L14 :  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ s}^{-1}$  (◆). Les lignes continues, (—) pour 120T30+15%L14 et (—) pour 120T30+30%L14, correspondent à  $3\eta(t)$ , calculé à partir de chacune des courbes de viscoélasticité linéaire.

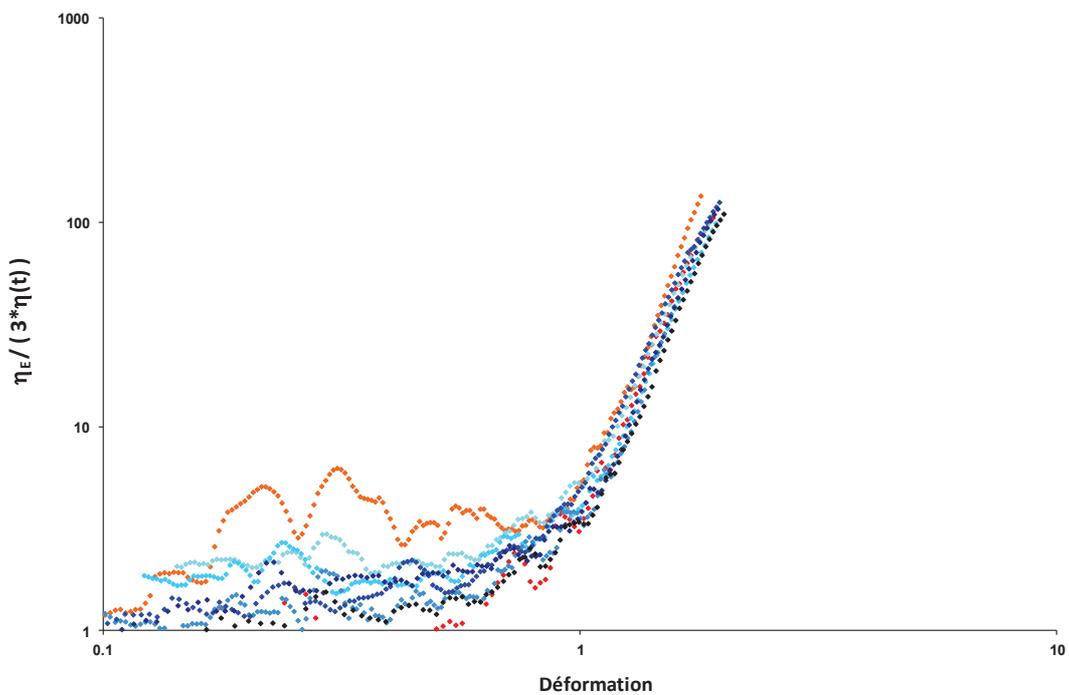


Figure III-27 : Evolution de  $\eta_E / (3\eta(t))$  en fonction de  $\epsilon$  pour le mélange 120T30+15%L14 à différentes vitesses d'élongation :  $0.01 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.03 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.3 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $0.5 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ s}^{-1}$  (◆), et 120T30+30%L14 :  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (◆),  $1 \text{ s}^{-1}$  (◆).

## II.2. Mélanges avec un polymère de très haute masse molaire

Comme il a été expliqué dans le chapitre I (paragraphe I.3.6.), des études en élongation uniaxiale ont été menées sur des mélanges entre des polystyrènes de masse molaire intermédiaire, et une faible proportion d'un polymère de très haute masse molaire (HMM) [20]. Celles-ci ont permis de proposer une règle de formulation qui prévoit l'apparition du durcissement sous contrainte (*Strain-Hardening*) en utilisant la rhéologie moléculaire dans le but de maîtriser ces effets non-linéaires habituellement obtenus avec des matériaux de type *Long Chain Branched*. Cette règle peut s'énoncer sous la forme de deux conditions à respecter : (i) valeur de la masse molaire minimale du polymère de très haute masse molaire ajouté, et (ii) proportion minimale de celui-ci à ajouter, pour observer le durcissement sous contrainte :

$$\bullet \quad M_{w2} > \sqrt{3M_{w1}^3/M_e} \quad \text{Équation III-13}$$

avec  $M_{w1}$  et  $M_{w2}$ , respectivement les masses molaires moyennes en masse de la matrice (polymère de masse molaire intermédiaire) et de la HMM.

$$\bullet \quad Nu = \phi M_{w2}/M_e > 2 \quad \text{Équation III-14}$$

avec  $\phi$  fraction massique de la HMM.

Comme présenté dans le chapitre II, nous avons réalisé des mélanges dont la matrice est le L240, la masse molaire  $M_{w1}$  de la matrice est donc de 242 900 g.mol<sup>-1</sup>. Le polymère de très haute masse molaire que nous y avons ajouté en différentes proportions est le L4600. La masse molaire  $M_{w2}$  est alors de 4 600 000 g.mol<sup>-1</sup>, ce qui respecte la première condition qui imposait une valeur minimale pour  $M_{w2}$  de 1 367 200 g.mol<sup>-1</sup>.

Nos mélanges contiennent 1.78%, 3.16% et 10% en masse de HMM, ce qui permet d'être à la limite de la deuxième condition, puis d'avoir une évolution linéaire en logarithme de cette proportion. La Figure III-28 illustre l'effet de cette addition de HMM sur la forme de la distribution des masses molaires. Étant donnés les indices de polymolécularité des deux polymères constituant le mélange (respectivement 1.63 et 2 pour la matrice et la HMM), on observe un chevauchement des deux distributions, et pas une décorrélation totale.

Les modules complexes des mélanges ont été calculés et sont représentés sur la Figure III-29 qui confirme que même un faible pourcentage de polymère de très haute masse molaire entraîne un épaulement du module élastique, faisant exploser l'élasticité, et par la même occasion la complaisance, puisqu'elle est l'inverse du module à l'intersection entre  $G'$  et  $G''$ .

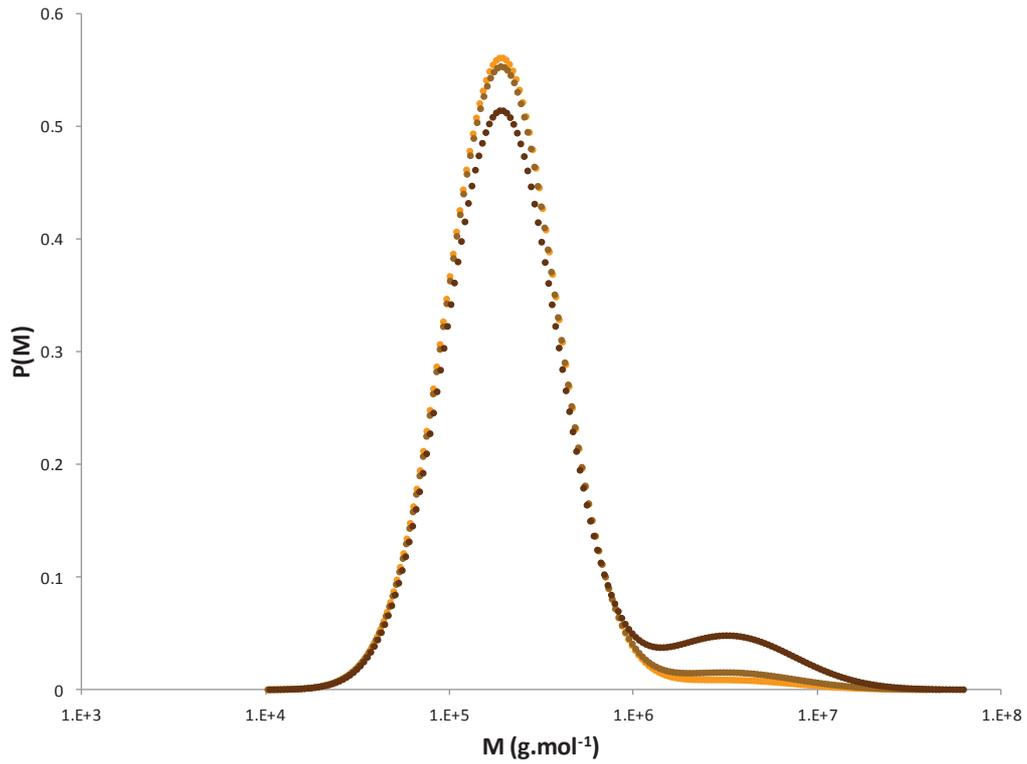


Figure III-28 : Distribution des masses molaires des trois mélanges L240+1.78%L4600 (●), L240+3.16%L4600 (●) et L240+10%L4600 (●).

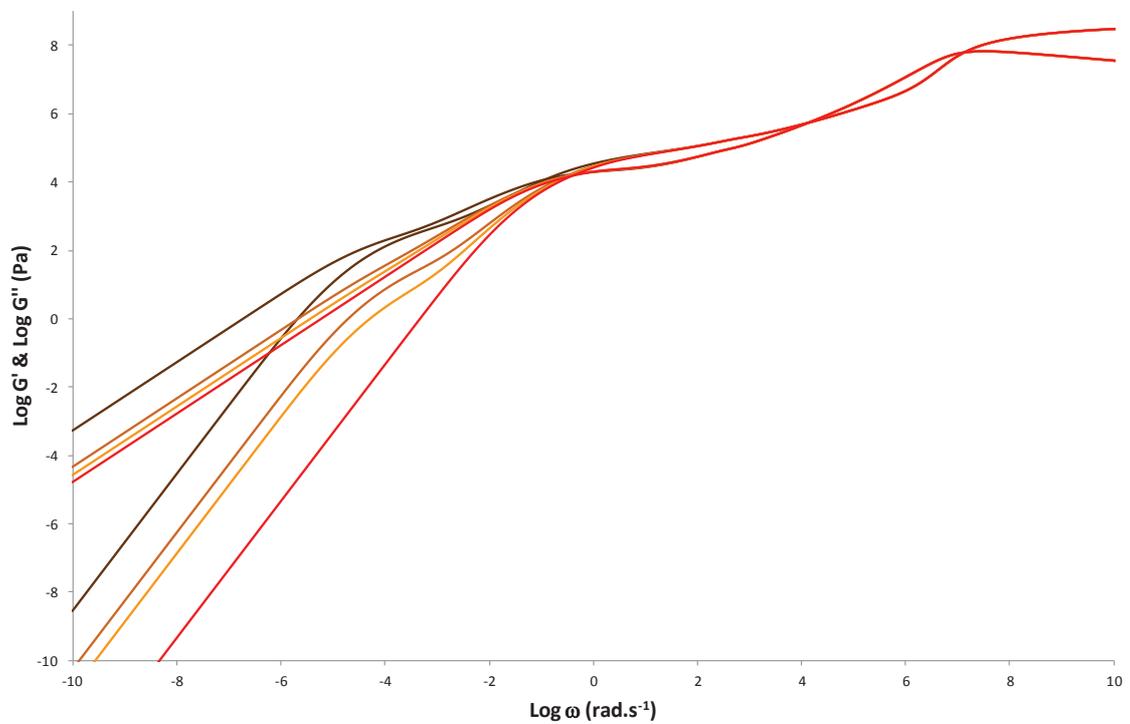


Figure III-29 : Modélisation des courbes maîtresses du L240 (—), et des trois mélanges contenant 1.78% (—), 3.16% (—) et 10% (—) de L4600.

Du comportement viscoélastique linéaire (Figure III-29) a été déduite la viscosité transitoire en écoulement élongationnel uniaxial afin d'évaluer par la suite le *strain hardening*. En effet, dans la référence citée au début de ce paragraphe, Léonardi *et al.* ont montré que le rhéodurcissement du mélange apparaît au même instant que la relaxation de Rouse de la HMM. Cette relaxation de Rouse B a donc été calculée pour le polymère constituant la HMM, et est représentée sur la Figure III-30, ainsi que l'évolution de la viscosité transitoire  $\eta(t)$  pour chacun des mélanges. Comme le *strain-hardening* doit apparaître au point d'inflexion de la relaxation de la HMM, on peut identifier le temps pour lequel va apparaître ce phénomène de non linéarité, l'intensité de celui-ci étant piloté par le taux de HMM.

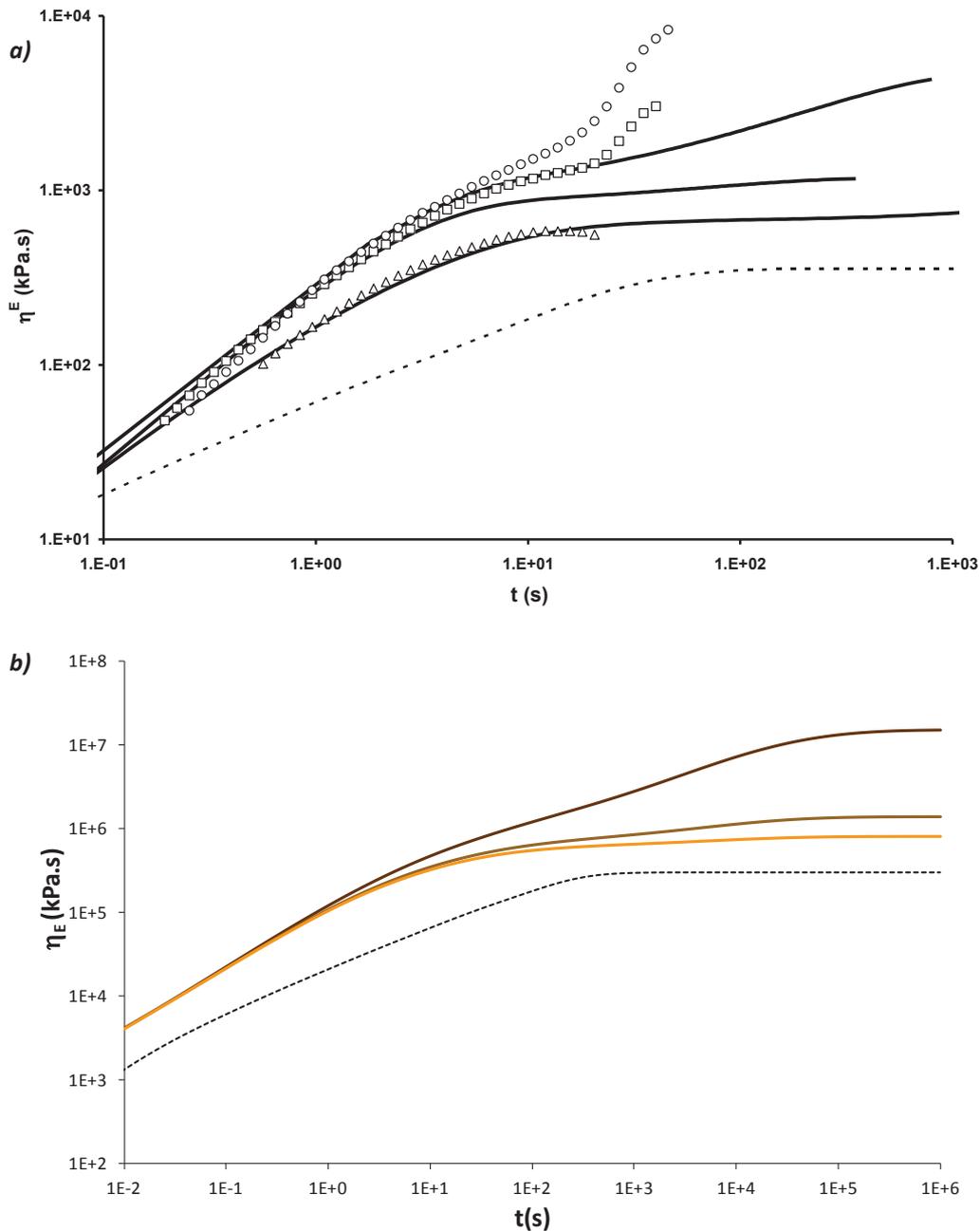


Figure III-30 : a) Rappel de la figure I.47, b) Les lignes continues correspondent à l'enveloppe de Trouton du L240+1.78%L4600 (—), L240+3.16%L4600 (—), et L240+10%L4600 (—) ; la ligne pointillée correspond au processus de Rouse B de la HMM.

### III. Adhésion

Les tests de tack ont été réalisés sur un pégosimètre comprenant un indenteur cylindrique en inox de surface plane relié à un capteur de force et à une traverse mobile. Le matériau est déposé sur une pastille de verre immobile. Les données mesurées ont été corrigées de la complaisance de l'appareil, et sont présentées dans ce chapitre de façon à suivre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation.

Toute la gamme des vitesses accessibles par l'appareil a été explorée. Les mesures ont donc été effectuées de  $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  et les courbes de tack obtenues seront toujours présentées en utilisant le même code couleur :  $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  (—),  $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$  (—),  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  (—),  $0.2 \text{ mm.s}^{-1}$  (—),  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$  (—),  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  (—) et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  (—).

#### III.1. Homopolymères linéaires

Les Figure III-31 et Figure III-32 représentent les courbes de tack des homopolymères linéaires L123 et L240 respectivement. Celles-ci sont présentées dans les mêmes coordonnées afin d'en faciliter la comparaison. Quant à la Figure III-33, elle permet de visualiser de quelle manière l'adhésif se détache de la surface.

Lors du décollement de la sonde, on peut tout d'abord observer une déformation homogène du massif adhésif. Cette étape correspond d'une part à la première partie de la courbe de tack (Figure III-31 et Figure III-32) avec la croissance linéaire de la contrainte, et d'autre part à la première colonne de la Figure III-33.

En suivant, des cavités apparaissent dans la couche de l'échantillon et/ou à la surface de celle-ci. Ce phénomène correspond au pic de contrainte des Figure III-31 et Figure III-32, ainsi qu'à la deuxième colonne de la Figure III-33. Puis ces cavités croissent et s'étendent latéralement. Cette dernière étape correspond à la chute de contrainte des Figure III-31 et Figure III-32 et de la troisième colonne de la Figure III-33.

Suite à cette expansion latérale, une deuxième génération de cavités plus petites apparaît. Elles s'immiscent entre les plus grandes existantes et sont plus ou moins visibles selon l'échantillon, comme l'illustre la Figure III-33. Ce phénomène est plus visible sur le L123 que sur le L240.

La visualisation nous permet d'observer qu'à la suite de ces premières phases, le système reste relativement figé : les phénomènes dans le volume laissent place à l'expansion verticale des murs entourant les cavités, et amènent la formation d'une structure fibrillaire qui correspond à la phase de stabilisation après la première chute de contrainte sur les Figure III-31 et Figure III-32. Ces fibrilles ainsi formées vont s'étirer pendant un certain temps durant lequel les bords de l'échantillon vont se rétracter et se rapprocher du centre par digitation. Lorsqu'un doigt pénètre dans une cavité, l'air y entre et se propage de cavité en cavité. La quatrième colonne de la Figure III-33 représente l'échantillon avant l'entrée d'air, et la cinquième, après cette entrée d'air. Les cavités situées au bord de l'échantillon subissent l'entrée d'air par percement d'un doigt provenant de la digitation du bord

de l'échantillon, et les cavités situées au centre de l'échantillon sont, quant à elles, percées par les cavités voisines (celles plus au bord) préalablement percées.

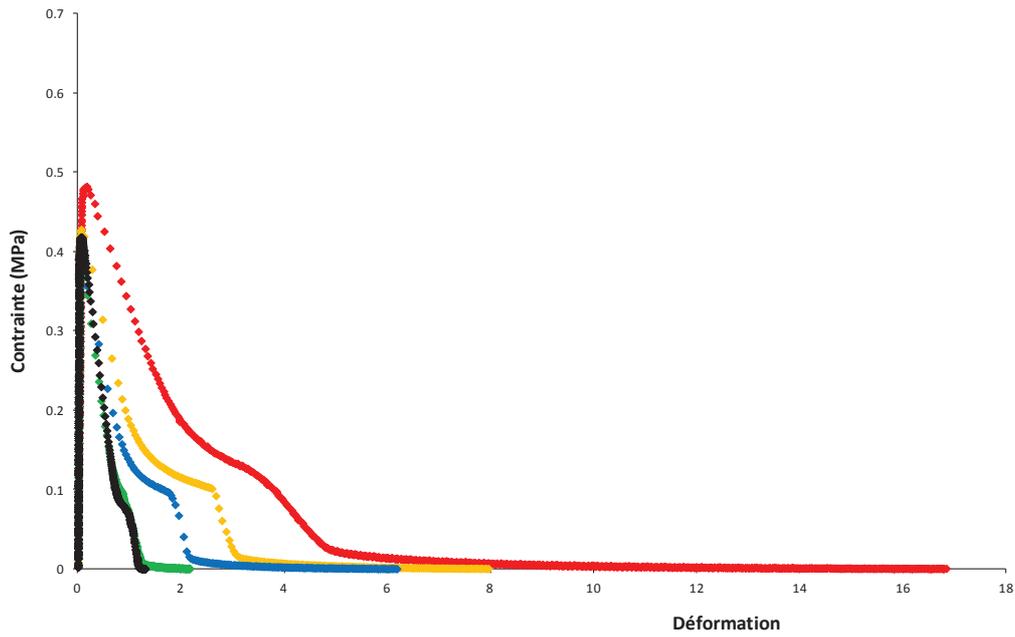


Figure III-31 : Courbes de tack de l'homopolymère linéaire L123.

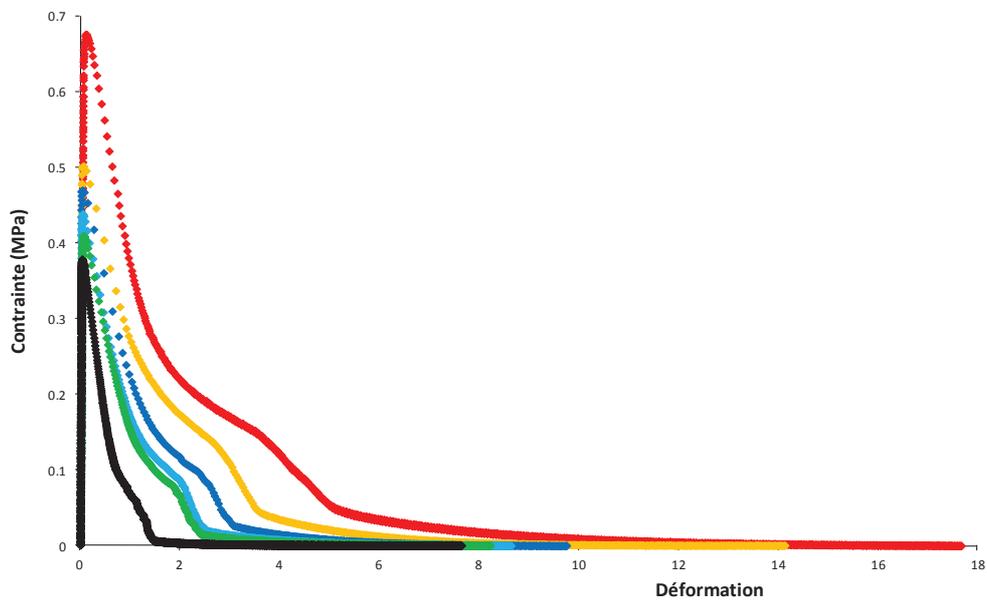


Figure III-32 : Courbes de tack de l'homopolymère linéaire L240.

Les cavités, qui étaient vides, sont maintenant à la pression atmosphérique. On peut d'ailleurs entendre, lorsque l'air entre dans ces cavités, comme un bruit d'éclatement, qui ressemble à celui que l'on entend en perçant les alvéoles d'un film à bulles (plastique transparent utilisé pour emballer des objets fragiles). Sur les courbes de tack, ce moment correspond à la deuxième chute de contrainte. Si l'on mesure les valeurs de cette chute, on remarque que la contrainte passe d'une valeur aux alentours de 0.1 MPa (soit 1 atm) à une valeur pratiquement nulle. Ceci correspond bien au passage brutal de la cavité entre une pression nulle et la pression atmosphérique lors de son percement [21]. Cette différence de pression impliquant un soulagement brutal des contraintes, la pénétration de l'air dans la cavité est par conséquent bien responsable de la chute de contrainte observée.

Lorsque l'on compare la chute de pression correspondant à l'entrée d'air au sein des cavités entre les deux homopolymères de masse molaire différente, on remarque qu'elle est plus abrupte pour l'échantillon de plus faible masse molaire, et que donc la pénétration de l'air de cavité en cavité se fait plus facilement pour celui-ci que pour l'homopolymère de masse molaire plus élevée. Dans ce dernier cas, les murs entourant les cavités sont plus résistants, et ralentissent donc l'avancée de la pénétration de l'air.

On assiste enfin à l'extension des fibrilles "à l'air libre". On remarque que celles-ci sont plus ou moins résistantes : pour le L123, la contrainte "traîne" beaucoup moins, après l'entrée d'air, que pour le L240 pour lequel les fibrilles sont capables de dissiper davantage d'énergie avant leur rupture. Cette rupture, à la déformation maximale, est cohésive pour ces deux échantillons.

Si on compare la forme des cavités des deux homopolymères de masse molaire différente (Figure III-34 b) ), on remarque que pour l'échantillon de plus forte masse molaire, les parois des cavités sont régulières, alors que celles de l'échantillon de masse molaire inférieure sont plus ciselées, découpées, mettant en évidence le fait que l'expansion des cavités se fait plus facilement dans la couche ayant des modules élastiques et visqueux d'une valeur inférieure.

La comparaison des courbes contrainte-déformation permettent également de tirer des informations. On remarque tout d'abord, pour ces deux échantillons (et on verra que c'est le cas pour tous les échantillons de l'étude), que plus la vitesse augmente, plus l'aire sous la courbe est élevée. A chaque fois que l'on passe à la vitesse supérieure, la courbe contrainte-déformation se place au dessus de la précédente. On remarquera que la différence est parfois moins nette à cause des écarts d'épaisseur de l'échantillon rencontrés dans certains cas. A mesure que la vitesse augmente, la contrainte maximale augmente, ainsi que la déformation maximale (à part dans les cas cités précédemment où la contrainte maximale peut être pratiquement la même). En effet, en comparant les courbes du L123 (Figure III-31) et du L240 (Figure III-32), on remarque que la contrainte maximale du L240 est plus élevée que celle du L123 tout comme la déformation maximale. On voit qu'après l'entrée d'air au sein de l'échantillon, la contrainte, d'une valeur cependant très faible, subsiste jusqu'à une déformation maximale plus élevée pour le L240 pour lequel les fibrilles dissipent plus d'énergie, et sont plus résistantes que pour son homologue de plus faible masse molaire.

L'observation des images des différentes étapes rencontrées lors du décollement (Figure III-33) nous permet de remarquer que pour une même vitesse (ici  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ), le nombre de cavités est plus

important pour l'homopolymère de plus faible masse molaire, et que leur taille est inférieure à celle des cavités apparues dans celui de masse molaire plus élevée : la croissance d'une cavité dans un milieu moins rigide est plus facile, l'apparition des cavités en est donc favorisée, d'où leur nombre plus important. Leur taille est plus petite car à même volume disponible elles sont plus nombreuses, donc leur expansion est limitée par la surface disponible et leur taille finale sera donc plus petite.

La Figure III-34 a) représentant la comparaison des courbes de tack des deux échantillons pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ) nous permet de confirmer la supériorité en tout point de la courbe contrainte-déformation du L240 par rapport à celle du L123, avec un écart devenant de plus en plus important à mesure que la vitesse de décollement augmente.

L'énergie d'adhésion étant calculée comme l'intégrale de la courbe contrainte-déplacement ( $W_{adh}(\text{J.m}^{-2}) = \int \sigma(\text{Pa})(h(m))dh$ ), on obtient sur la Figure III-34 c) une variation de cette énergie d'adhésion en fonction de la vitesse plus grande pour l'homopolymère de masse molaire plus élevée.

On peut conclure que plus la masse molaire de l'homopolymère est importante, plus l'énergie d'adhésion est élevée (jusqu'à une certaine masse molaire au-delà de laquelle les performances adhésives vont décroître, voir paragraphe II.7.2.2 du chapitre I [22]), tout en gardant le même type de profil. En effet, la représentation de l'énergie d'adhésion de ces deux séries en fonction de la vitesse de décollement, en double échelle logarithmique, permet d'aboutir à une évolution linéaire, et l'équation de cette courbe nous permet de remonter à l'exposant reliant ces deux paramètres. La valeur moyenne de cet exposant est ici de  $0.31 \pm 0.01$ . On reviendra sur cette valeur dans un prochain paragraphe.

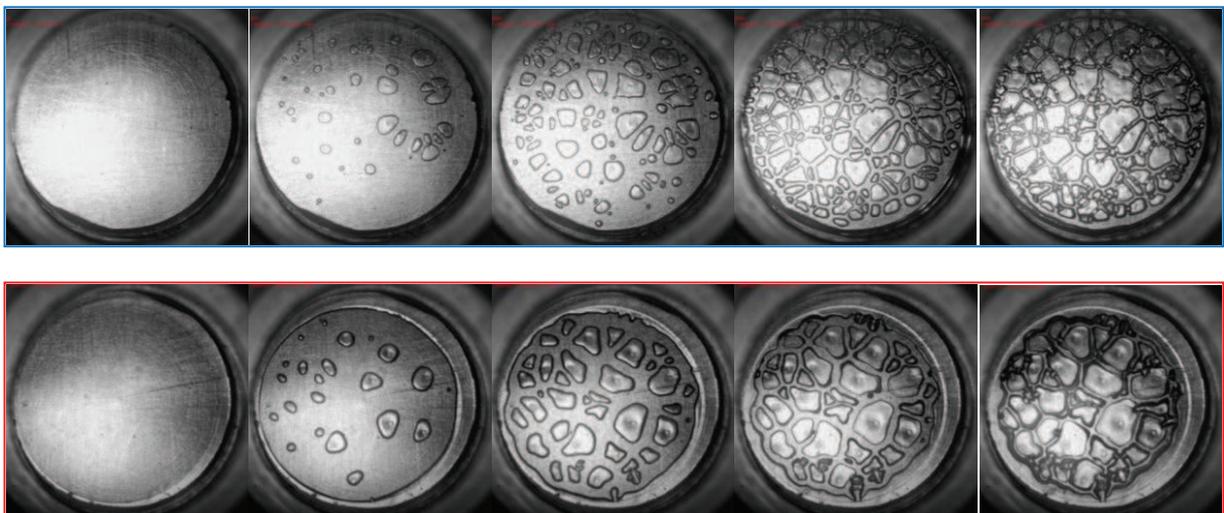
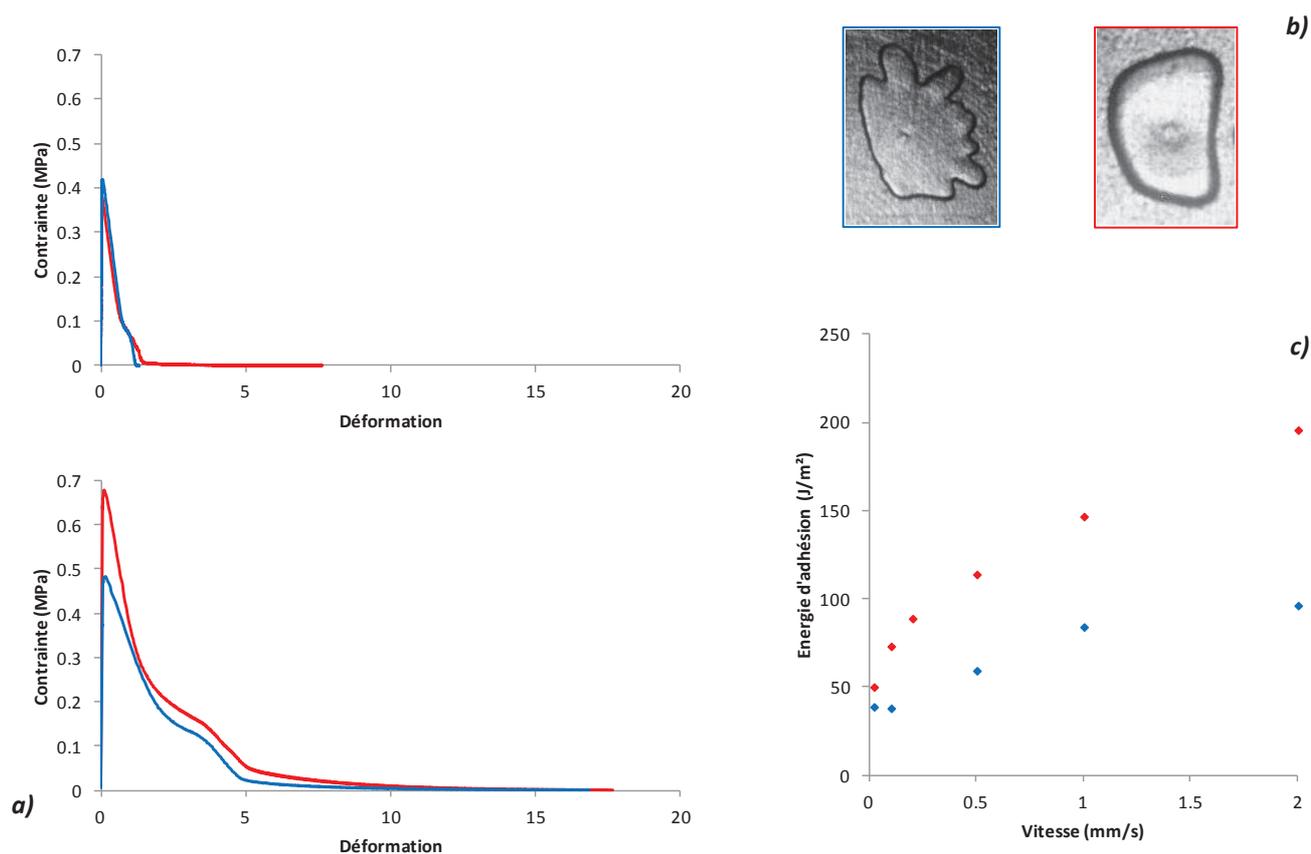


Figure III-33 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le L123 (en haut) et le L240 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



**Figure III-34 :** a) Comparaison des courbes de tack du L123 (—) et L240 (—) pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  en haut et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  en bas), b) Mise en évidence de la différence de forme des cavités entre le L123 (—) et le L240 (—), c) Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour ces deux échantillons.

### III.2. Mélanges entre le L240 et le L14

Les Figure III-35, Figure III-36 et Figure III-37 représentent les courbes de tack des mélanges effectués entre le L240 et le L14.

Suivant le pourcentage de L240, les mécanismes rencontrés ne sont pas tout à fait les mêmes. On retrouve cependant la déformation homogène, au niveau de la croissance linéaire de la contrainte, que l'on peut visualiser sur les images de la première colonne de la Figure III-38. La différence commence à se faire ressentir au moment de l'apparition des cavités et surtout de leur croissance au sein de la couche de polymère. Les cavités qui apparaissent au sein du mélange contenant 80% de L240 ont un profil similaire à celui rencontré dans le L240 précédemment présenté. Celles apparaissant au sein des mélanges contenant 50% et 20% de L240 n'évoluent pas du tout de la même manière : il se produit comme une digitation au sein même de la cavité, avec un effet beaucoup plus marqué sur le mélange contenant 20% de L240 (deuxième et troisième colonnes de la Figure III-38). L'extension des fibrilles se produit, pour le mélange contenant 80% de L240, de façon similaire à son polymère de base ayant la masse molaire la plus importante, bien que le nombre de cavités, pour la même vitesse (Figure III-38), soit plus important, et leur taille plus petite. Pour les deux mélanges suivants, on observe, durant l'extension des fibrilles, une nette rétractation des bords

de l'échantillon, beaucoup plus marquée pour le mélange contenant 20% de L240 (quatrième colonne de la Figure III-38). Puis l'apparition d'un doigt provenant des bords de l'échantillon permet la pénétration de l'air au sein de l'échantillon, qui se propage de cavité en cavité jusqu'au centre de celui-ci, et est accompagnée du bruit précédemment évoqué. Cette pénétration se fait de plus en plus rapidement et de plus en plus facilement à mesure de l'ajout de L14, ce qui se remarque sur le profil de la chute de contrainte correspondante (Figure III-35, Figure III-36 et Figure III-37), puisque cette chute est de plus en plus abrupte et rapide à mesure de l'ajout de L14. La rupture (cohésive) se fait également de plus en plus rapidement à mesure de l'ajout de L14, suite à cette entrée d'air dans l'échantillon, avec une rupture quasiment consécutive à cette entrée d'air pour le mélange contenant 20% de L240, surtout aux faibles vitesses.

On retrouve, comme pour les homopolymères présentés précédemment, l'effet de la vitesse de décollement pour chaque série. L'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement (Figure III-39) présente donc les variations attendues après ces remarques, et est représentée avec le polymère de base de plus grande masse molaire (L240), pour une comparaison plus aisée. On en conclue que plus on ajoute d'homopolymère de faible masse molaire, plus l'énergie d'adhésion est faible. Le même type de profil est cependant conservé car l'équation de la courbe moyenne en puissance pour chaque série nous donne pratiquement le même exposant qu'au paragraphe précédent, avec une valeur moyenne de :  $0.31 \pm 0.03$ .

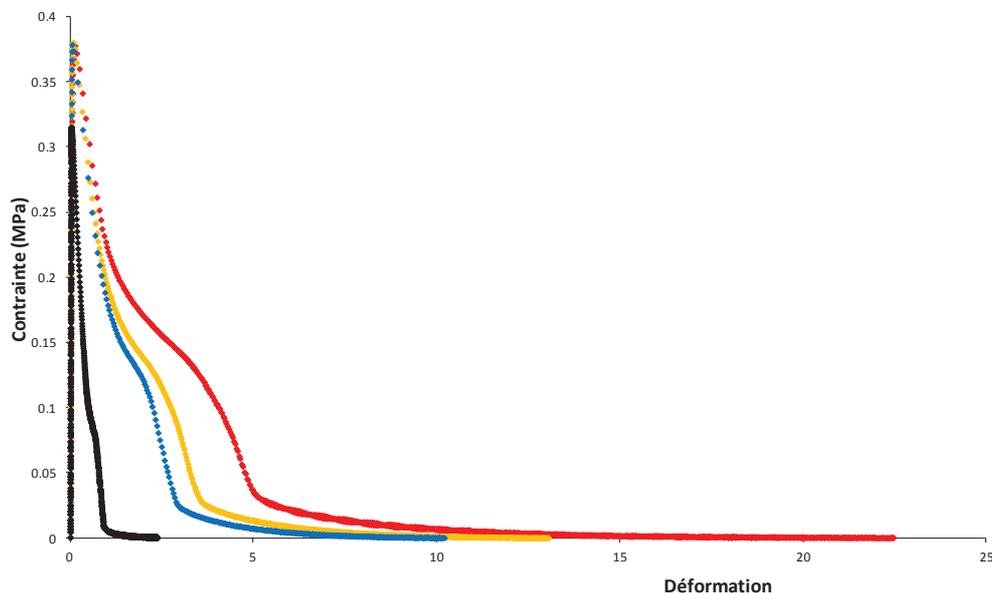


Figure III-35 : Courbes de tack du mélange 80%L240+20%L14.

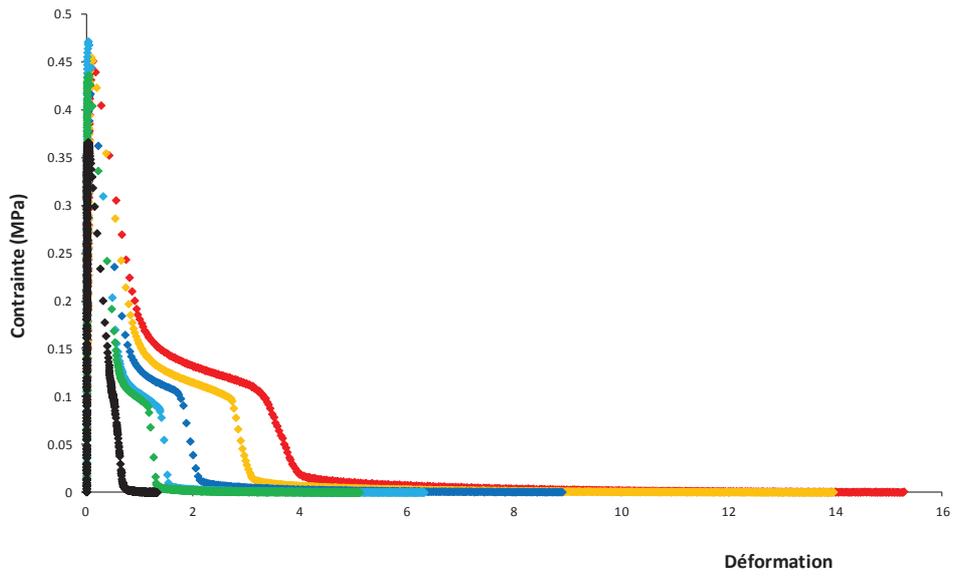


Figure III-36 : Courbes de tack du mélange 50%L240+50%L14.

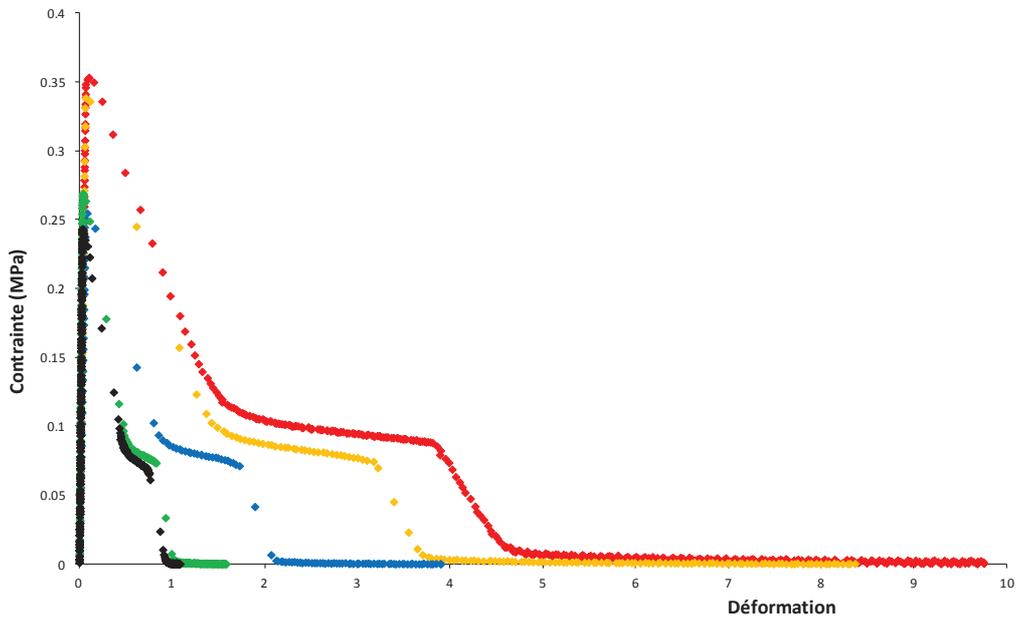


Figure III-37 : Courbes de tack du mélange 20%L240+80%L14.

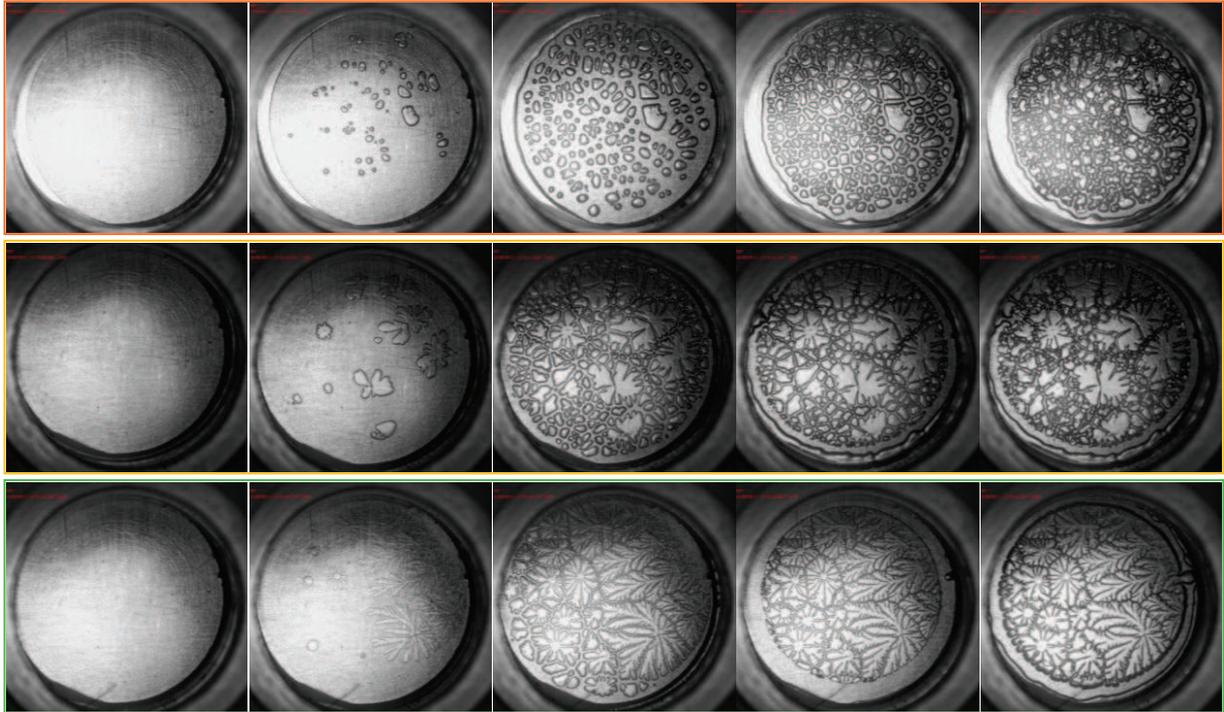


Figure III-38 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le 80%L240+20%L14 (en haut), le 50%L240+50%L14 (au milieu), et le 20%L240+80%L14 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

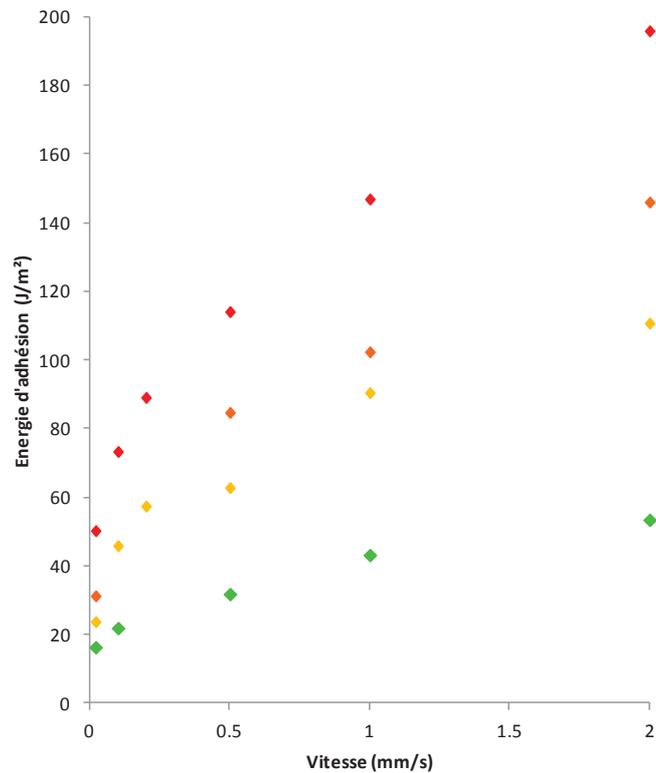


Figure III-39 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour le L240 (♦), le 80%L240+20%L14 (♦), le 50%L240+50%L14 (♦), et le 20%L240+80%L14 (♦).

### III.3. Structures complexes

Les Figure III-40 et Figure III-41 représentent respectivement les courbes de tack de l'étoile branchée EB980 et de son précurseur l'étoile bromée EX620.

La déformation homogène, correspondant à la croissance linéaire de la contrainte est identique à celle rencontrée pour les séries précédemment présentées, et est représentée par la première colonne de la Figure III-42. De façon similaire au L123 et 50%L240+50%L14, la propagation latérale des cavités de l'EX620 semble se produire par digitation au sein même des cavités. Pour le EB980, la croissance des cavités commence de façon plus régulière, puis, au moment de la rétractation des bords de l'échantillon, et de la digitation qui en part, les contours de certaines cavités prennent des formes moins régulières. Comme pour son précurseur, on a l'impression que des digitations partent des cavités, et leur forme finale fait penser à des pétales de fleurs. Les fibrilles de la série EX620 ne sont pas très nombreuses ; elles le sont un peu plus pour l'EB980 et sont plus résistantes, à l'image de la déformation maximale observée pour chaque courbe de tack au moment de la rupture cohésive. On retrouve pour ces séries d'échantillons le bruit caractéristique de l'entrée d'air au moment de la chute de contrainte aux alentours de 0.1 MPa.

On remarque sur la Figure III-42 que le nombre de cavités est moins élevé pour l'étoile branchée, et que leur taille en est plus importante.

Pour ces deux séries d'échantillons, bien que la valeur de la contrainte maximale ne semble affectée ni par la valeur de la vitesse de décollement, ni par la nature de l'échantillon, les valeurs globales de la contrainte ainsi que la déformation maximale sont plus élevées pour l'échantillon branché. Ceci est illustré sur la Figure III-43 qui compare les courbes de tack de ces deux échantillons aux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ), dans les mêmes échelles.

La Figure III-44, représentant l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour ces deux séries, permet de conclure qu'une structure plus complexe induit une énergie d'adhésion plus élevée, tout en gardant le même type de profil, car l'équation de la courbe moyenne en puissance pour chaque série nous donne pratiquement le même exposant avec une valeur moyenne de :  $0.28 \pm 0.04$ .

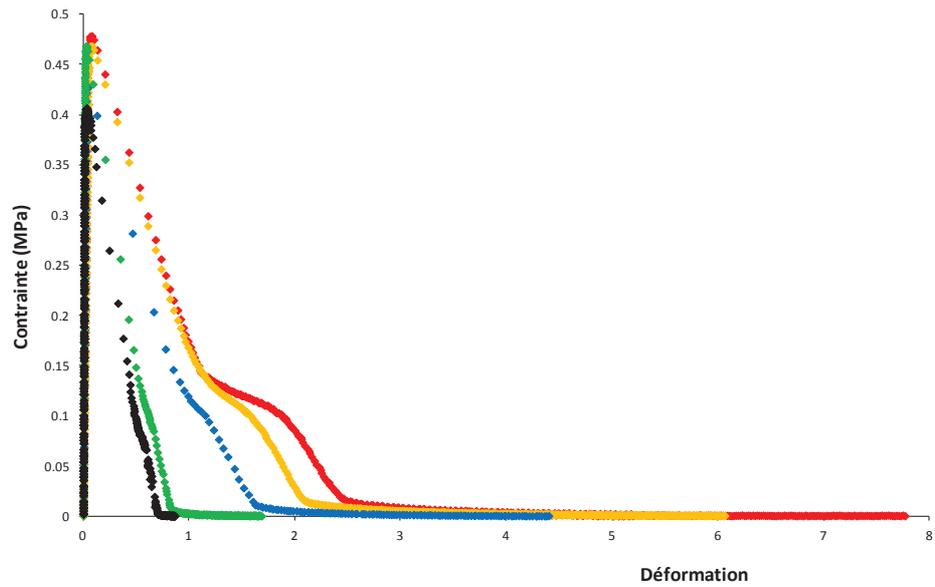


Figure III-40 : Courbes de tack de l'étoile bromée EX620.

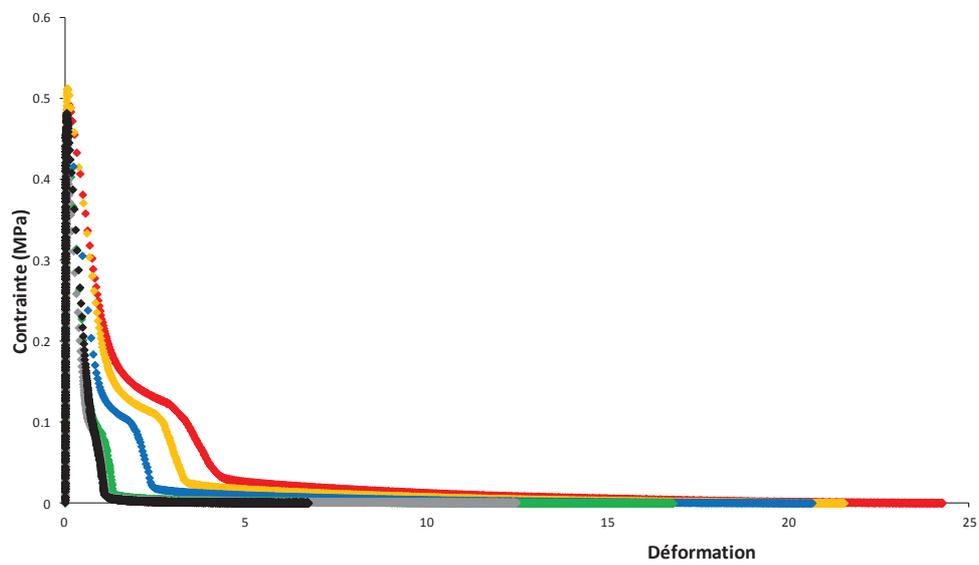


Figure III-41 : Courbes de tack de l'étoile branchée EB980.

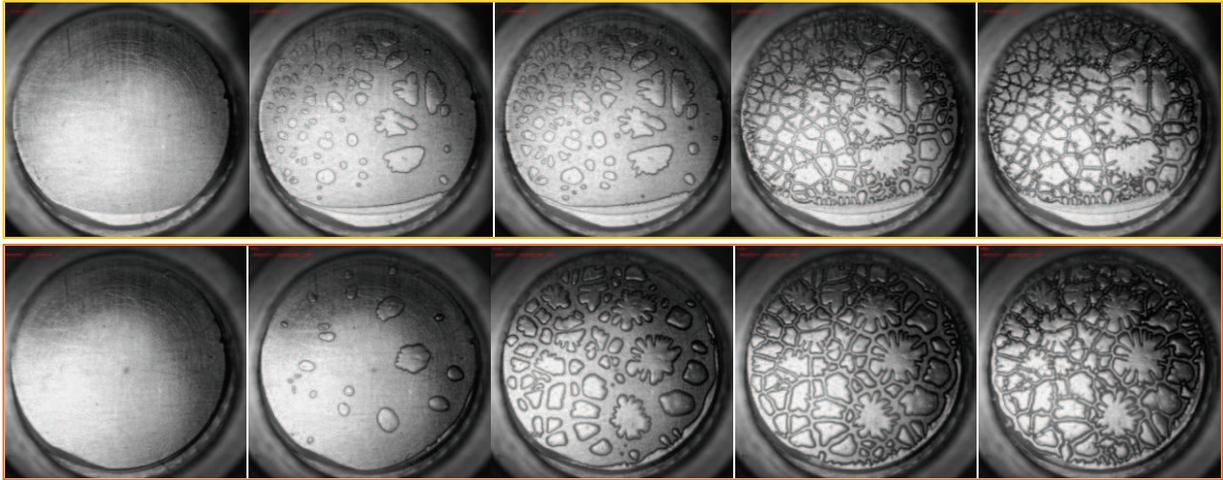


Figure III-42 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le EX620 (en haut), et le EB980 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

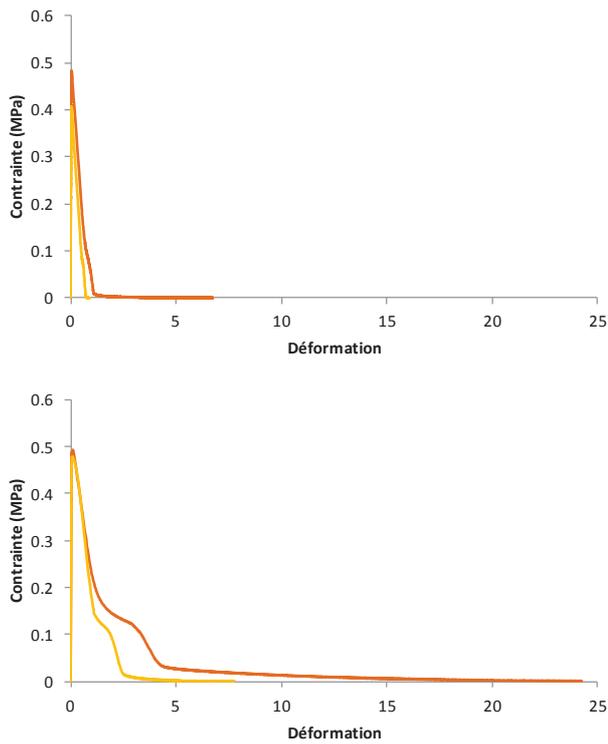


Figure III-43 : Comparaison des courbes de tack du EX620 (—) et EB980 (—) pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  en haut et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  en bas).

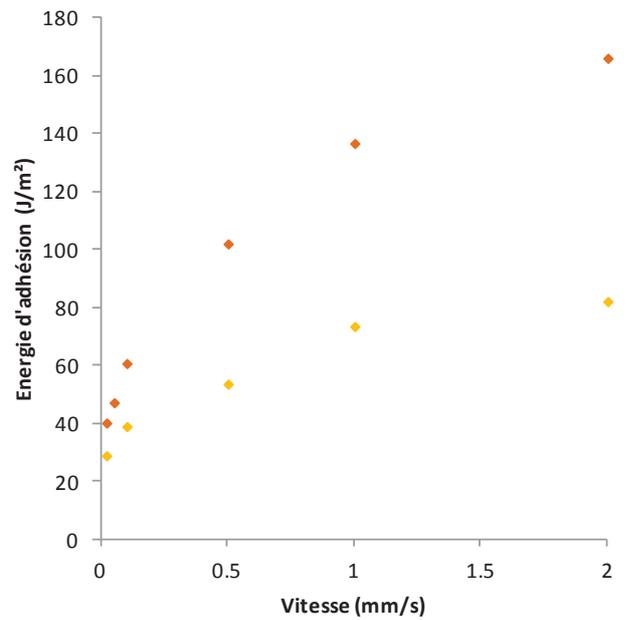


Figure III-44 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour l'étoile bromée EX620 (◆), et l'étoile branchée EB980 (◆).

Les Figure III-46 et Figure III-45 représentent respectivement les courbes de tack de l'étoile branchée EB3360 et de son précurseur, l'étoile bromée EX890.

La première étape est similaire à celle rencontrée pour les séries précédemment présentées puisqu'on observe une déformation homogène lors de la croissance linéaire de la contrainte, représentée par les images de la première colonne de la Figure III-47. Puis des cavités commencent à croître, et celles-ci apparaissent moins nombreuses pour l'EB3360 que pour son précurseur bromé EX890. Leur croissance semble laborieuse au sein de l'échantillon de très forte masse molaire (EB3360). Ceci est dû à la structure particulière de cet échantillon, dont on rappelle qu'elle aboutit à des propriétés rhéologiques de type gel. Les bords de l'échantillon se resserrent et les digitations en résultant vont pénétrer dans les cavités et y faire entrer l'air à la pression atmosphérique. On constate, au regard du profil de la deuxième chute de contrainte correspondant à cette entrée d'air, qu'elle est bien plus lente et progressive pour ces échantillons ramifiés, que pour les précédents, et d'autant plus pour l'étoile branchée EB3360. La structure fibrillaire de l'EX890 est abondante et résistante, ce qui permet d'avoir des valeurs de contrainte, après leur chute, bien supérieures (Figure III-45) à celles observées pour les échantillons précédents, jusqu'à la déformation maximale entraînant la rupture cohésive de cet échantillon.

En ce qui concerne l'étoile branchée EB3360, on peut observer sur la Figure III-47, que la distance entre les cavités est assez importante en comparaison de tous les autres échantillons déjà décrits. Les murs sont donc beaucoup plus épais et par conséquent les fibrilles bien plus larges. La structure particulière de cet échantillon rend les fibrilles formées capables de dissiper énormément d'énergie lors de leur extension. En effet, on observe sur la Figure III-46, qu'à la suite de la chute de contrainte, un long plateau apparaît, et on peut même déceler une légère remontée de la contrainte pour les vitesses les plus élevées, jusqu'à une déformation maximale très élevée.

Pendant la phase de traction, on observe un transfert de matière du haut des fibrilles (sonde) vers le bas (pastille), puis les pieds se détachent de la sonde qu'ils laissent propre. Pour cet échantillon, la rupture est donc interfaciale entre la sonde et l'adhésif.

On retrouve, pour ces deux séries d'échantillons, l'augmentation de tous les paramètres de la courbe contrainte-déformation avec la vitesse de décollement. Si maintenant on compare les deux séries d'échantillons, on remarque que la contrainte ainsi que la déformation maximale sont bien supérieures pour l'étoile branchée, par rapport à l'étoile précurseur. Ceci est mis en évidence sur la Figure III-48 où sont comparées les courbes de tack des deux échantillons aux deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ), dans les mêmes échelles.

La Figure III-49 représente l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour ces deux séries. On observe une large augmentation de l'énergie d'adhésion pour l'étoile branchée de masse molaire élevée EB3360, par rapport aux autres échantillons présentés précédemment. L'équation de la courbe moyenne en puissance pour ces séries nous donne une nouvelle fois une valeur moyenne de  $0.31 \pm 0.02$ .

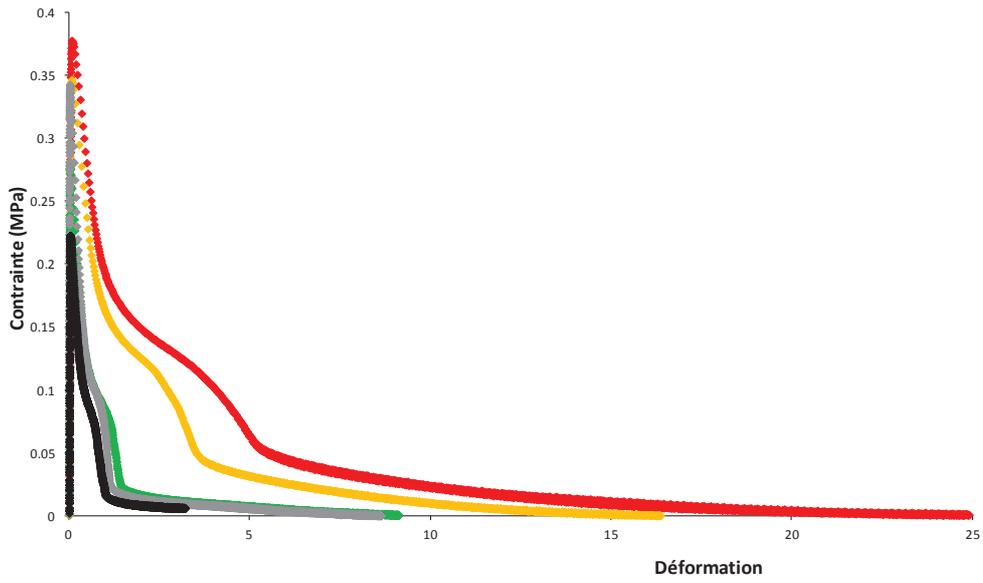


Figure III-45 : Courbes de tack de l'étoile bromée EX890.

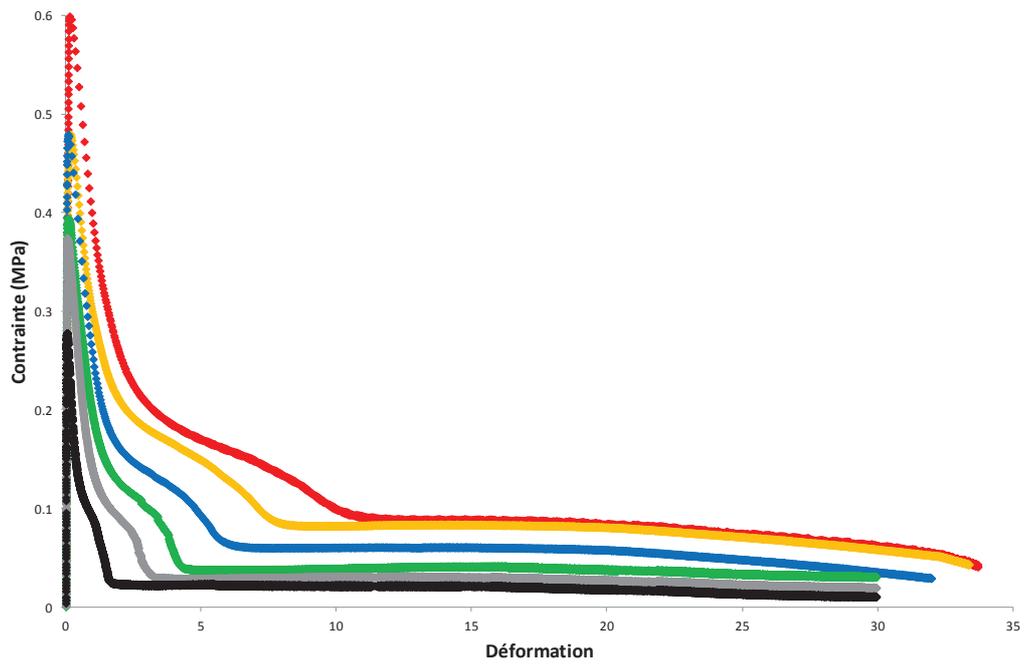


Figure III-46 : Courbes de tack de l'étoile branchée EB3360.

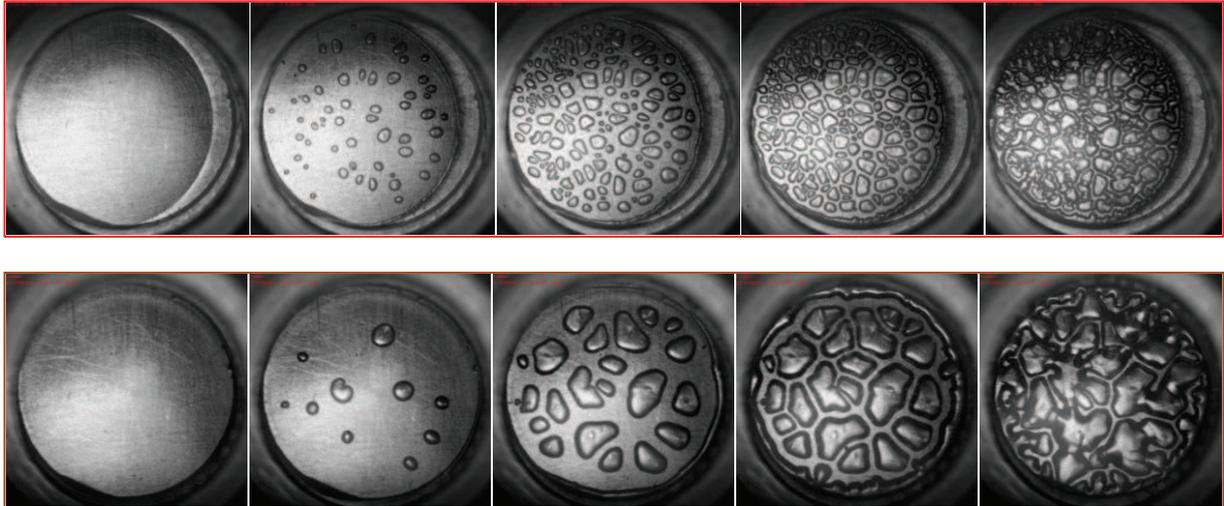


Figure III-47 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le EX890 (en haut), et le EB3360 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

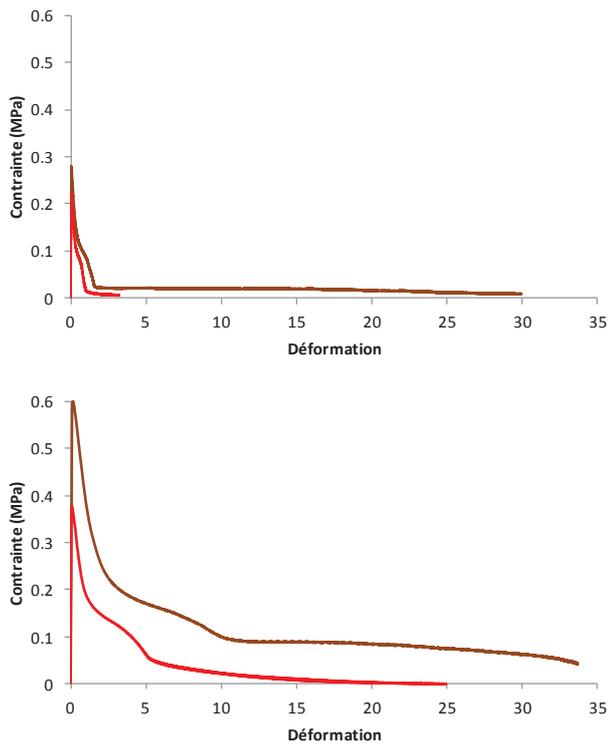


Figure III-48 : Comparaison des courbes de tack du EX890 (—) et EB3360 (—) pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  en haut et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  en bas).

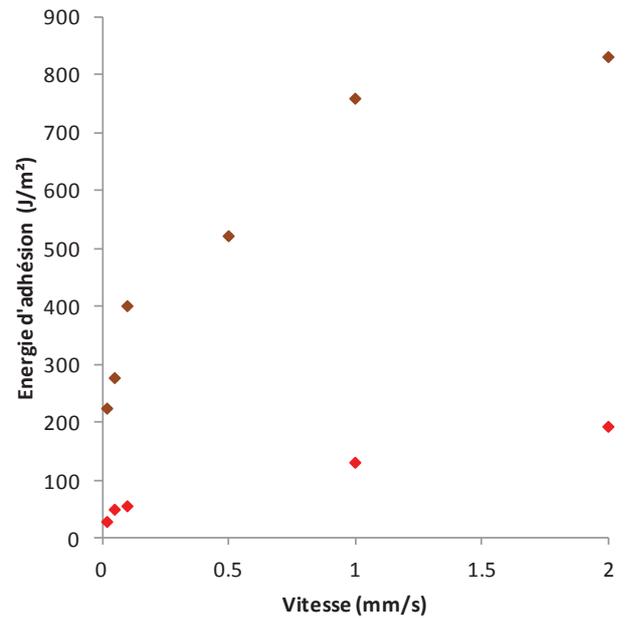
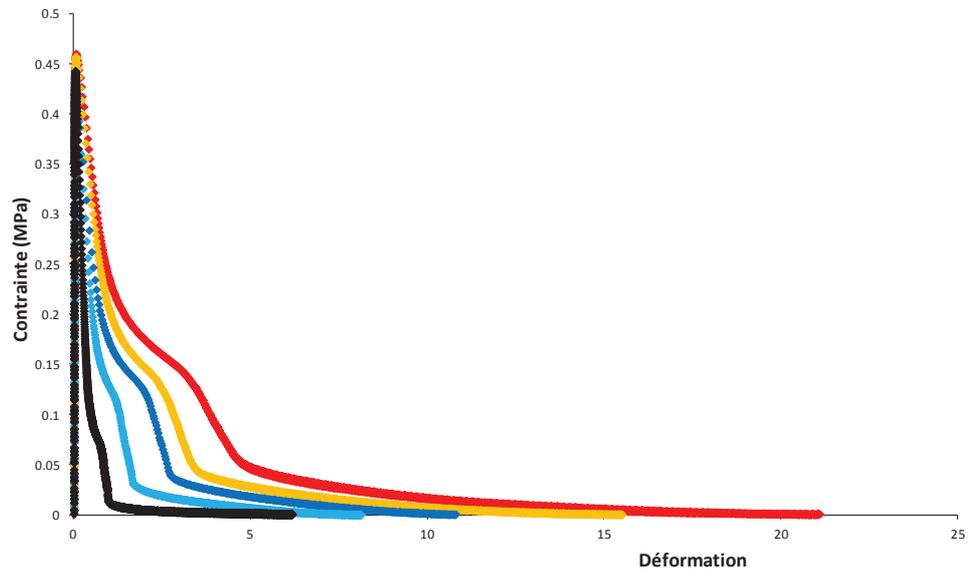
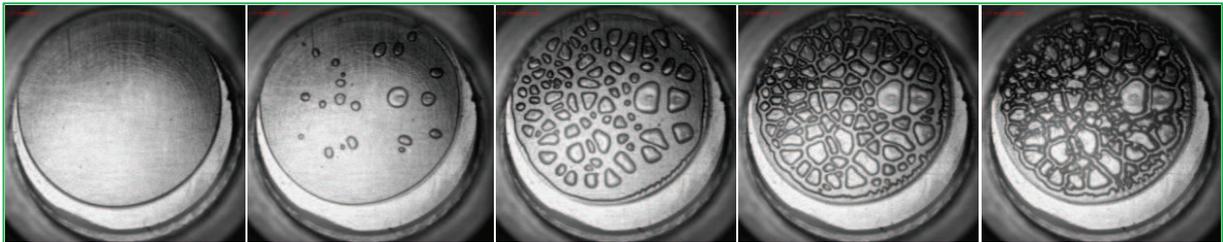


Figure III-49 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour l'étoile bromée EX890 (◆), et l'étoile branchée EB3360 (◆).

Les Figure III-50 et Figure III-52 représentent les courbes de tack de l'échantillon PE350 et E1222 respectivement, accompagnées de la représentation des différentes phases du décollement par les images de la Figure III-51 et la Figure III-53 (PE350 et E1222 respectivement également).



**Figure III-50 : Courbes de tack de la pseudo étoile PE350.**



**Figure III-51 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le PE350 (vitesse de décollement =  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).**

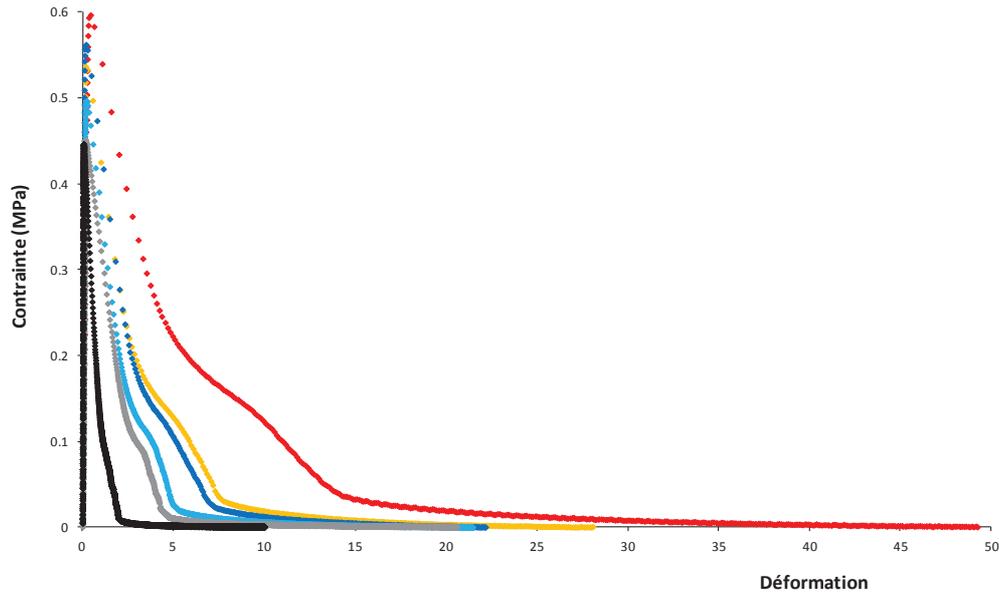


Figure III-52 : Courbes de tack de l'étoile simple E1222.

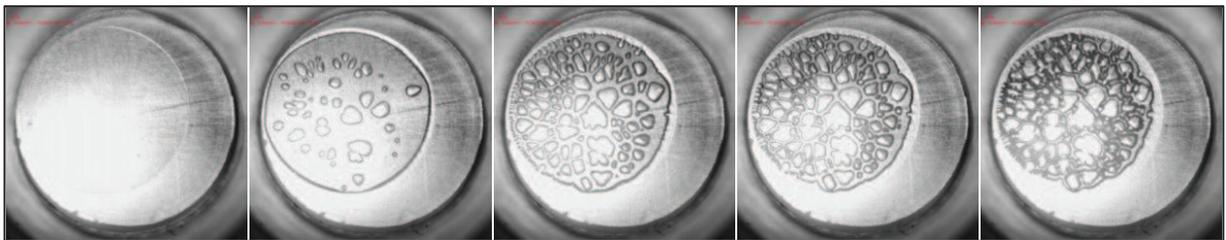


Figure III-53 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le E1222 (vitesse de décollement =  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Les différentes étapes du décollement pour ces deux échantillons sont identiques à ce qui a été décrit auparavant :

- déformation homogène,
- apparition des cavités,
- croissance des cavités ayant une paroi régulière, puis croissance de cavités plus petites entre les cavités initiales,
- croissance verticale des cavités et extension de la structure fibrillaire,
- digitation par les bords de l'échantillon impliquant le retour des cavités à la pression atmosphérique accompagné du bruit d'éclatement caractéristique,

- les fibrilles continuent à s'étirer verticalement pour rompre de manière cohésive à la déformation maximale.

Pour le dernier échantillon, on n'observe aucun durcissement sous contrainte, ce à quoi on s'attendait puisqu'il s'agit d'une étoile simple (cf. Introduction).

#### **III.4. Mélanges avec la HMM**

Les Figure III-54, Figure III-55 et Figure III-56 représentent respectivement les courbes de tack des mélanges L240 + 1.78%, 3.16% et 10% de L4600, accompagnées de la représentation des différents phénomènes se produisant sur les images de la Figure III-57.

Le déroulement de la mesure est similaire à celui déjà rencontré :

- déformation homogène,
- apparition des cavités,
- croissance latérale des cavités,
- élongation de la structure fibrillaire ainsi formée,
- digitation des bords de l'échantillon atteint les cavités les plus à l'extérieur
- l'air pénètre dans l'échantillon et s'engouffre de cavité en cavité (l'entrée d'air et sa propagation produisent un bruit caractéristique),
- élongation des fibrilles jusqu'à la déformation maximale entraînant la rupture de l'assemblage.

Suivant la proportion de très haute masse molaire ajoutée, l'entrée d'air ne se fait pas tout à fait de la même manière : plus le pourcentage de haute masse molaire est important, plus l'air va se propager lentement de cavité en cavité, et lors de la visualisation des phénomènes, on remarque la propagation très lente de cet air dans l'échantillon contenant 10% de HMM (voir Figure III-59). Ce comportement est différent de ce que l'on a observé sur tous les autres échantillons de l'étude comme décrit précisément sur la Figure III-60 (où est représentée l'entrée d'air dans les cavités du mélange 80%L240+20%L14).

Suite à cela, les fibrilles vont continuer à subir l'élongation due à l'éloignement de la sonde, et vont, suivant les échantillons, être capables de dissiper plus ou moins d'énergie et résister plus ou moins efficacement à cette élongation. Les fibrilles vont être de plus en plus résistantes, et dissiper de plus en plus d'énergie à mesure que le pourcentage de HMM va augmenter. On remarque d'ailleurs que pour une même vitesse, les murs entre les cavités s'épaississent avec le taux de HMM (Figure III-57). Une rupture interfaciale a lieu pour le L240+10%L4600 à la vitesse de décollement la plus élevée ( $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

L'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement (Figure III-58), présente les variations attendues après ces observations, et est représentée avec celle de la matrice (L240), afin de mieux apprécier l'effet de l'ajout de la HMM. On en conclue que plus on ajoute d'homopolymère de haute masse molaire, plus l'énergie d'adhésion augmente, avec une large augmentation pour l'échantillon contenant 10% de HMM.

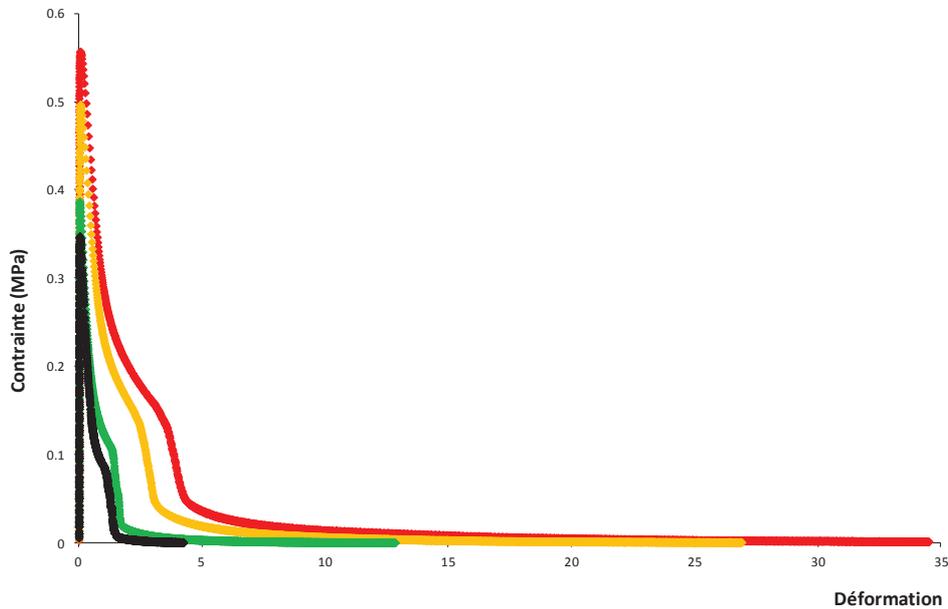


Figure III-54 : Courbes de tack du mélange L240+1.78%L4600.

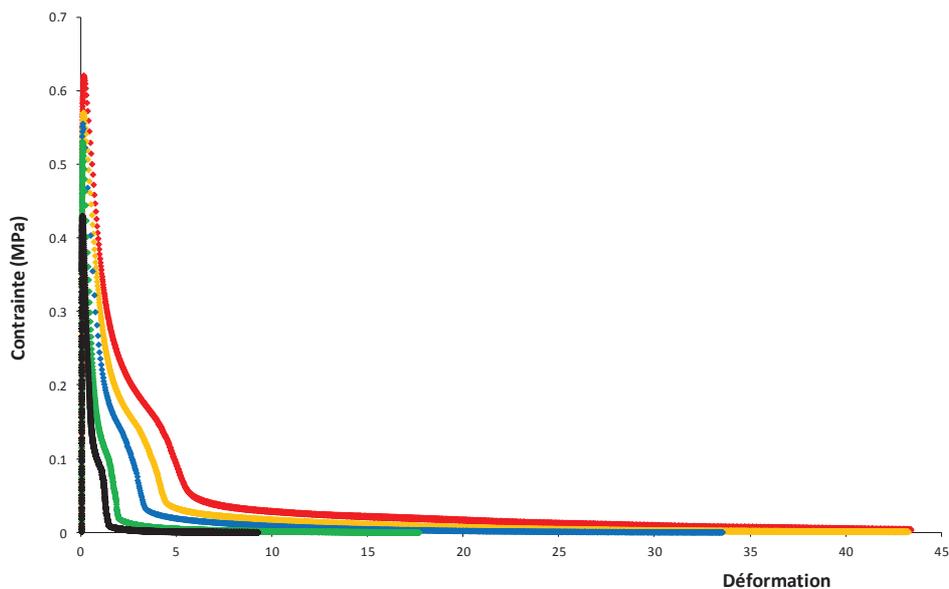


Figure III-55 : Courbes de tack du mélange L240+3.16%L4600.

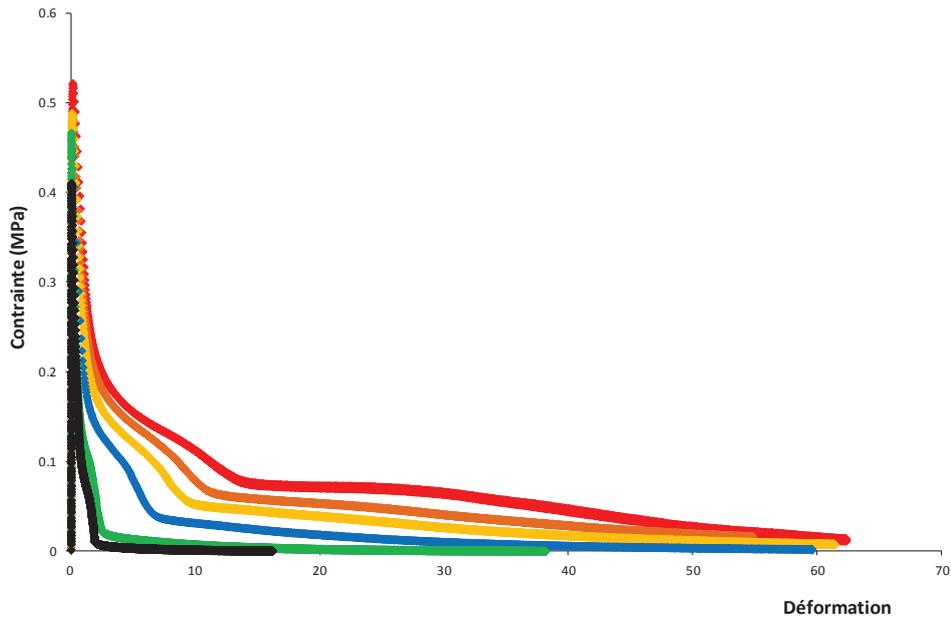


Figure III-56 : Courbes de tack du mélange L240+10%L4600.

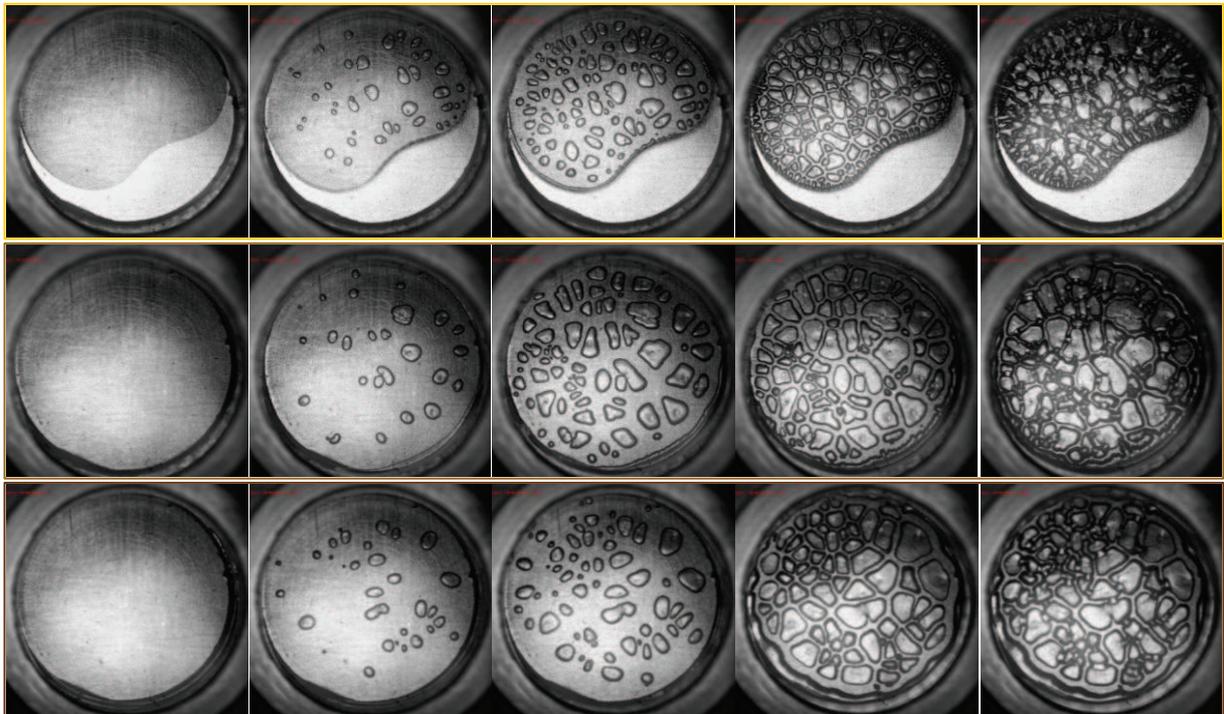
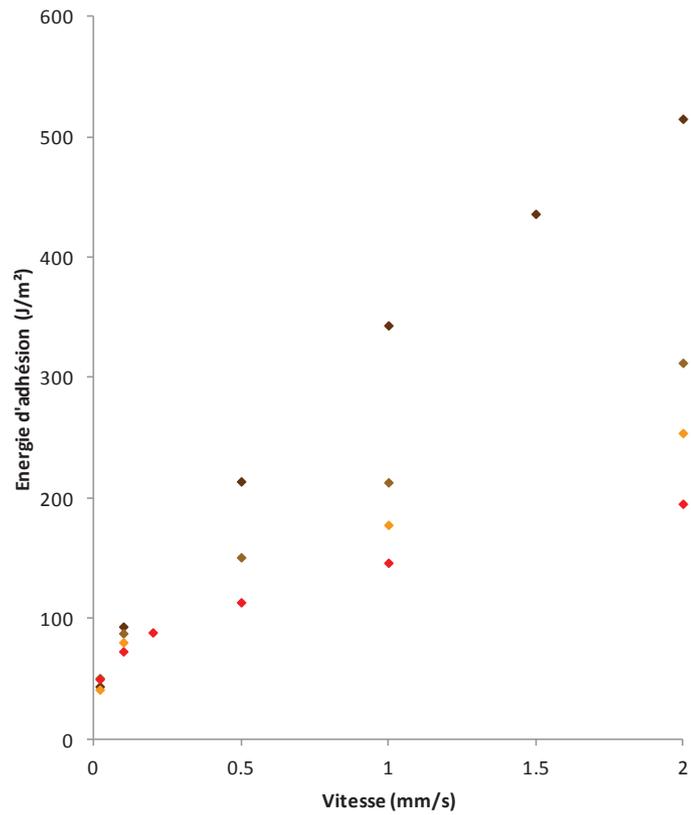


Figure III-57 : Images des différentes étapes lors du décollement de la sonde pour le mélange L240+1.78%L4600 (en haut), L240+3.16%L4600 (au milieu), et L240+10%L4600 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



**Figure III-58 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour le L240 (◆), L240+1.78%L4600 (◆), L240+3.16%L4600 (◆), et L240+10%L4600 (◆).**

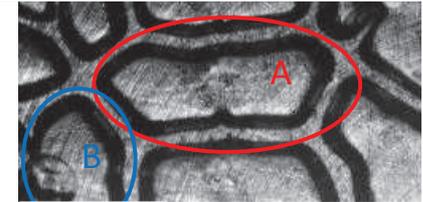
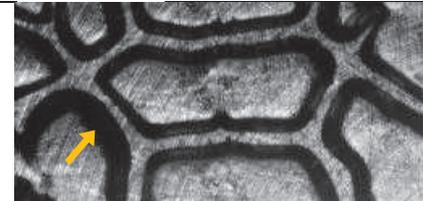
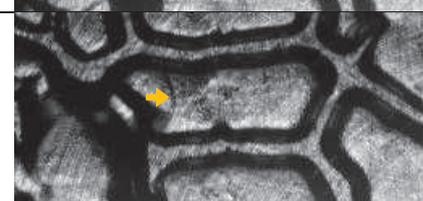
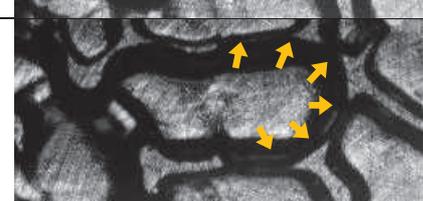
	<p>La cavité A est la cavité observée, et la cavité B est une cavité voisine, qui va permettre à l'air d'atteindre la cavité A. L'air est en train d'entrer dans la cavité B par une digitation provenant du bord de l'échantillon.</p>
	<p>L'air est entré dans la cavité B qui est maintenant à la pression atmosphérique.</p>
	<p>Les bords de cette cavité B vont s'étendre et se rapprocher lentement de ceux de la cavité A.</p>
	<p>Le bord de la cavité B commence à pénétrer dans la cavité A.</p>
	<p>La flèche jaune pointe "l'onde de propagation" de l'air entrant dans la cavité A (il s'agit du bord de la cavité B qui est étiré, poussé par la pression extérieure (pression atmosphérique) supérieure à la pression interne de la cavité A (nulle)).</p>
	<p>La paroi progresse au sein de la cavité A.</p>
	<p>La paroi, à force de s'étirer, a cédé. Son éclatement et le "souffle" s'ensuivant s'est engouffré dans la cavité A, provoquant une "dilatation" des parois de cette cavité.</p>
	<p>Les parois de la cavités A vont à leur tour s'étendre et aller percer les cavités voisines afin d'y faire entrer l'air et de les ramener à la pression atmosphérique.</p>

Figure III-59 : Représentation de l'entrée d'air dans les cavités du mélange L240+10%L4600.

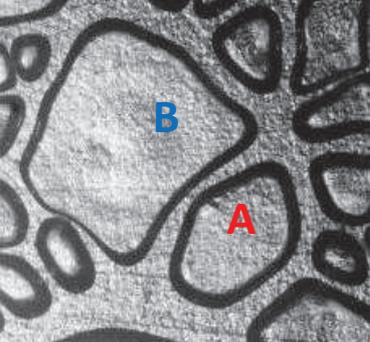
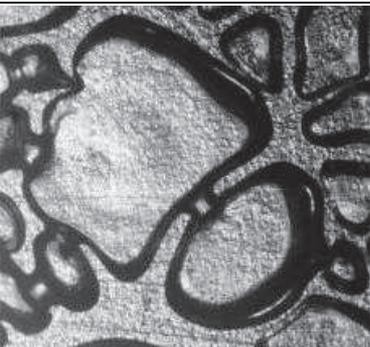
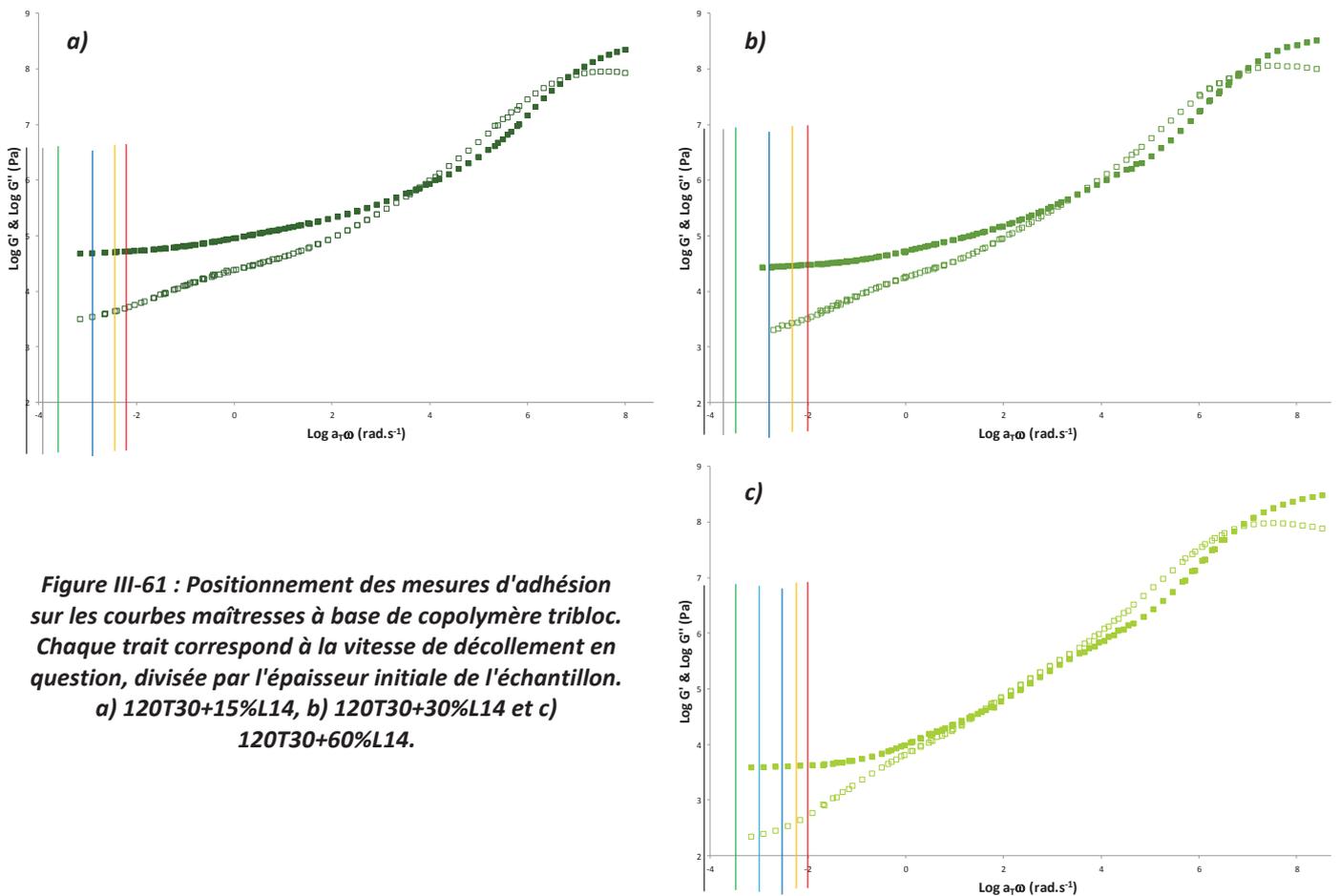
	<p>Les cavités A et B, au centre de l'échantillon, sont sous vide, alors que la digitation provenant des bords de l'échantillon commence à entrer dans les cavités les plus proches.</p>
	<p>La propagation de l'air (en provenance de cavités voisines) se rapproche très vite de la cavité B.</p>
	<p>L'air est entré au sein de la cavité B dont la paroi touche déjà celle de la cavité A. Cet air, entré en B par un passage très étroit, s'est même déjà propagé dans une petite cavité voisine.</p>
	<p>L'air est entré au sein de la cavité A par un passage très étroit. Il s'y est engouffré très rapidement et se propage déjà dans les cavités voisines.</p>
	<p>L'air se propage facilement de cavité en cavité, jusqu'à ce que toutes les bulles présentes au sein de l'échantillon soient à la pression atmosphérique.</p>

Figure III-60 : Représentation de l'entrée rapide de l'air dans les cavités du mélange 80%L240+20%L14.

### III.5. Mélanges à base de copolymère à bloc

Il a été mis en évidence, dans le paragraphe I.2.5, que les propriétés viscoélastiques linéaires des matériaux à base de copolymère tribloc ne sont affectées par l'addition d'homopolymère de faible masse molaire qu'aux basses fréquences (hautes températures). Dans ce domaine, ces matériaux devraient dissiper d'autant plus d'énergie qu'il y a d'homopolymère, ce qui pourra être confirmé durant les tests d'adhésion. Sur la Figure III-61, nous avons positionné les fréquences équivalentes de sollicitation au cours des mesures de tack calculées en divisant la vitesse de décollement par l'épaisseur de l'échantillon. Cette figure montre bien que ces tests ont été effectués dans des conditions permettant d'explorer la zone terminale.



**Figure III-61 : Positionnement des mesures d'adhésion sur les courbes maîtresses à base de copolymère tribloc. Chaque trait correspond à la vitesse de décollement en question, divisée par l'épaisseur initiale de l'échantillon. a) 120T30+15%L14, b) 120T30+30%L14 et c) 120T30+60%L14.**

Les Figure III-62, Figure III-63 et Figure III-64 représentent respectivement les courbes de tack des mélanges 120T30+15%L14, 120T30+30%L14 et 120T30+60%L14, représentées dans les mêmes coordonnées pour en faciliter la comparaison. Les différentes étapes rencontrées lors du décollement de la sonde sont représentées sur les images de la Figure III-65, pour chaque échantillon, à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Lors du décollement de la sonde du premier mélange, contenant 15% de L14 dans le tribloc 120T30, aucune cavitation n'apparaît, on assiste à une propagation de la fracture le long des bords de l'échantillon (Figure III-66), et ce jusqu'au centre de celui-ci, engendrant le profil des courbes de la Figure III-62, caractéristique d'une rupture fragile par propagation de fissure interfaciale : après le pic

de contrainte, la chute de celle-ci est monotone et rapide jusqu'à la rupture, pour laquelle la déformation maximale est extrêmement faible. La rupture est donc interfaciale entre la sonde et le mélange 120T30+15%L14, laissant la sonde propre, et l'échantillon, après le test est non déformé, comme s'il n'avait pas subi la mesure.

Pour le deuxième mélange, contenant 30% de L14 dans le tribloc 120T30, la conclusion est pratiquement la même, à ceci près qu'après un début de propagation de fracture des bords de l'échantillon, quelques bulles apparaissent, puis, tandis que la propagation par les bords se poursuit, les cavités s'étendent latéralement et coalescent, entraînant à l'intérieur même de l'échantillon une propagation de fissure interfaciale. Sans fibrillation, la sonde se détache par rupture interfaciale et laisse l'échantillon non déformé. La courbe de tack a le même profil que pour l'échantillon précédent, avec cependant une contrainte et une déformation maximales supérieures, dues à l'apparition des cavités et donc une dissipation un peu plus importante.

Pour le troisième mélange, contenant 60% de L14 dans le tribloc 120T30, la propagation de fracture interfaciale par les bords de l'échantillon s'accompagne de l'apparition de quelques cavités. Ces cavités croissent, en même temps que la fracture par les bords se propage, coalescent, et une rupture interfaciale s'ensuit, laissant la sonde propre et l'échantillon pratiquement non déformé sur la pastille de verre sur lequel il a été initialement déposé. De la même façon qu'entre le premier et le deuxième mélange, on observe une légère amélioration de l'allure de la courbe de tack. On retrouve ces conclusions sur la Figure III-67 représentant l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour ces trois mélanges, où l'on observe une nette amélioration entre le 120T30+15%L14 et le 120T30+60%, tout en restant dans des valeurs très limitées.

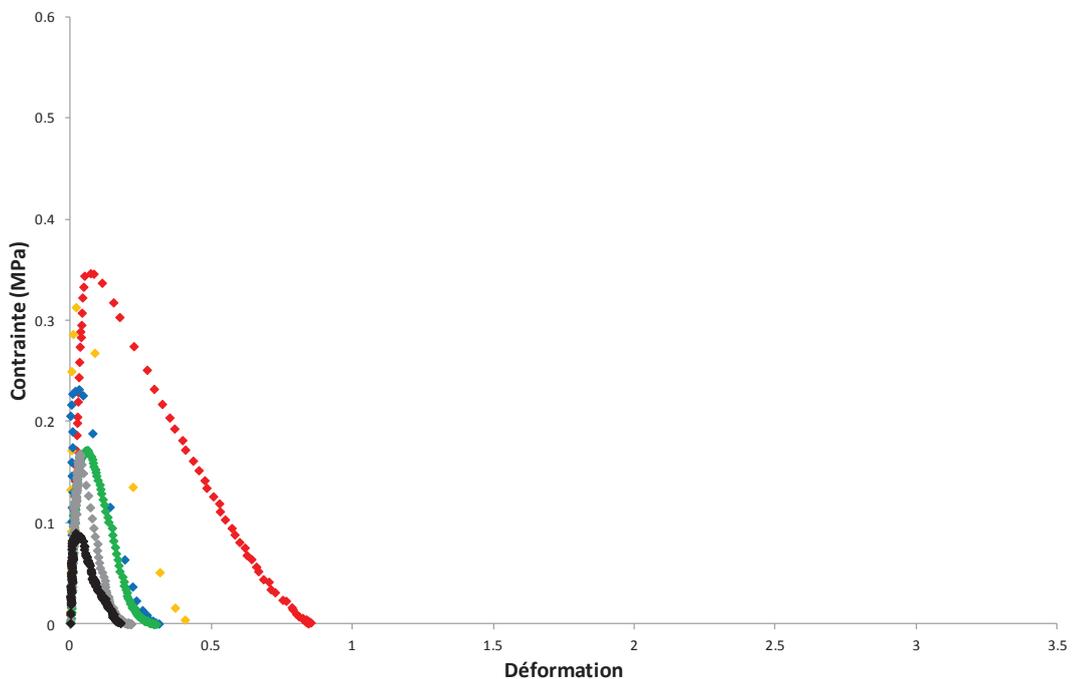


Figure III-62 : Courbes de tack du mélange 120T30+15%L14.

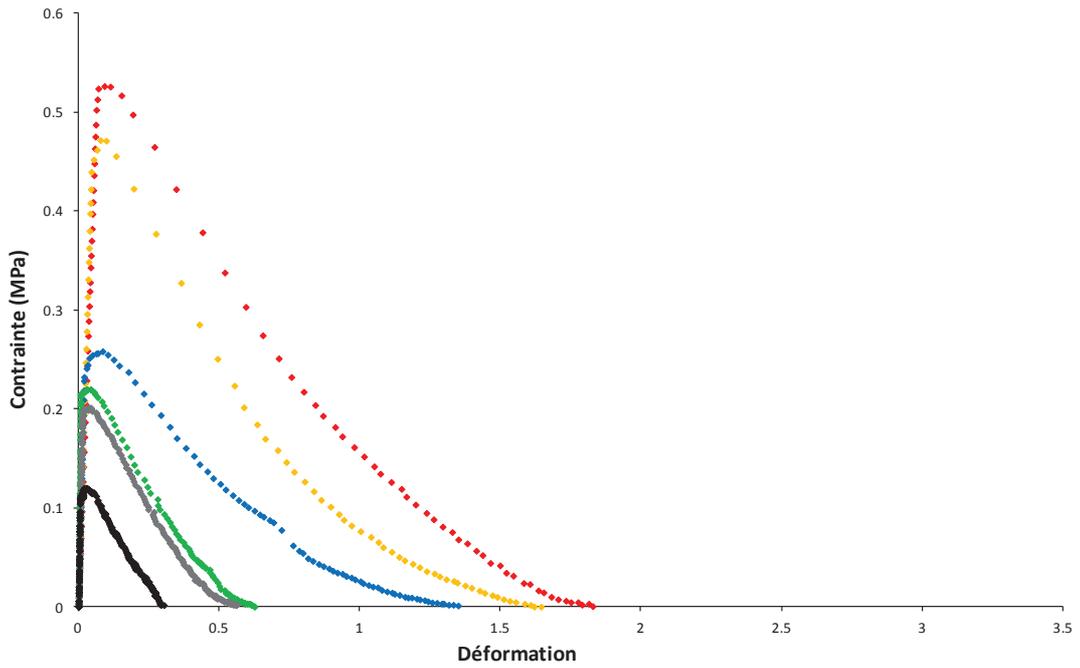


Figure III-63 : Courbes de tack du mélange 120T30+30%L14.

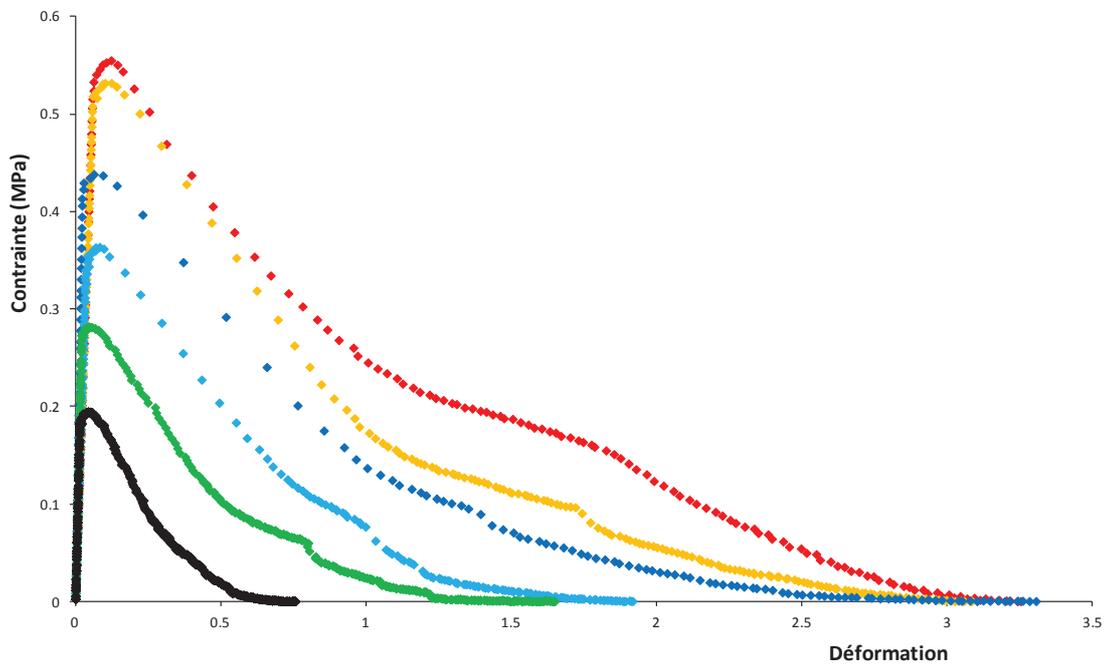


Figure III-64 : Courbes de tack du mélange 120T30+60%L14.

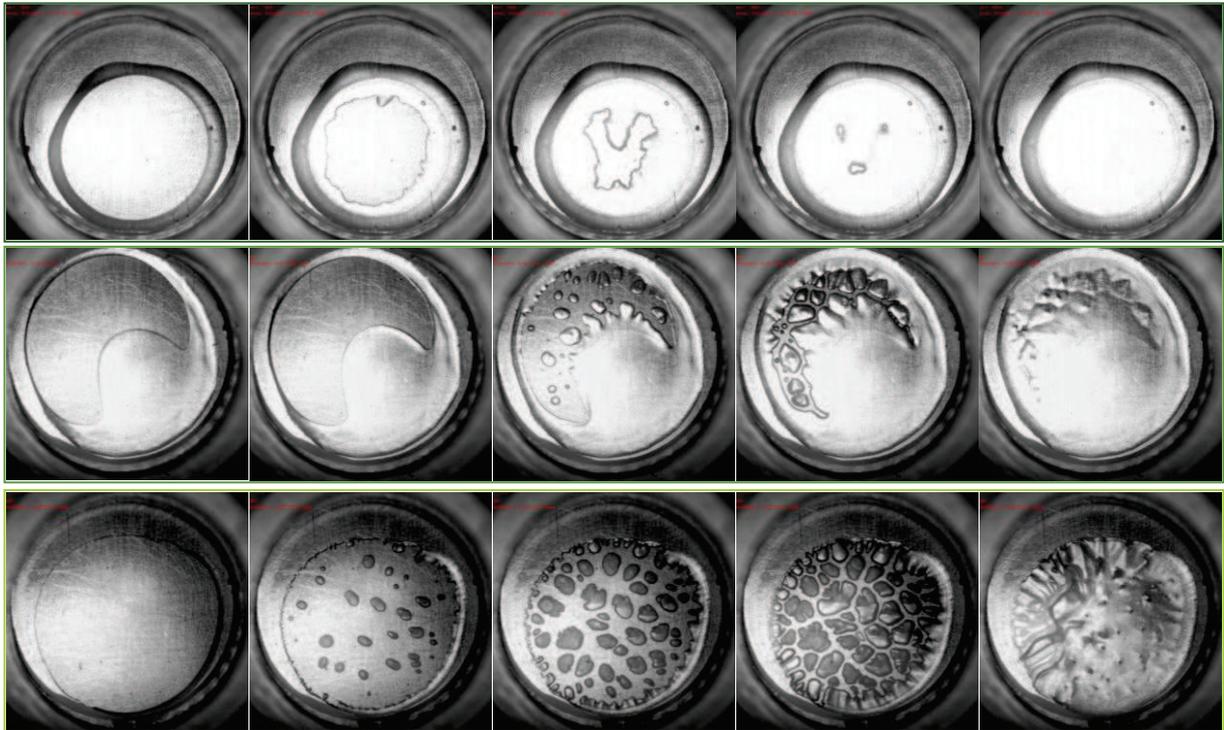


Figure III-65 : Images des différentes étapes lors du décollage de la sonde pour le 120T30+15%L14 (en haut), 120T30+30%L14 (au milieu), et 120T30+60%L14 (en bas) à la même vitesse ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

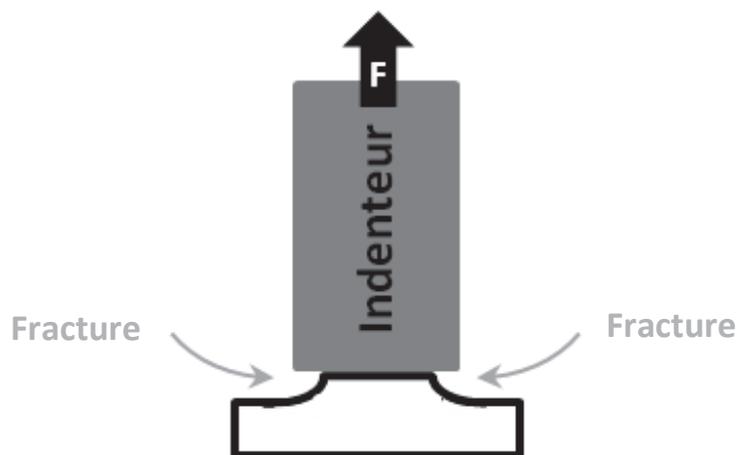


Figure III-66 : Représentation schématique de la propagation de fracture interfaciale par les bords.

La Figure III-68 confirme bien ce qui vient d'être décrit : dans les mélanges à base de copolymère tribloc, plus la proportion d'homopolymère de faible masse molaire est importante, plus la contrainte maximale augmente. Il en est de même pour tout le reste de la courbe, ainsi on constate que plus il y a d'homopolymère de faible masse molaire dans le tribloc, plus la dissipation d'énergie est élevée, et donc plus l'énergie d'adhésion est élevée.

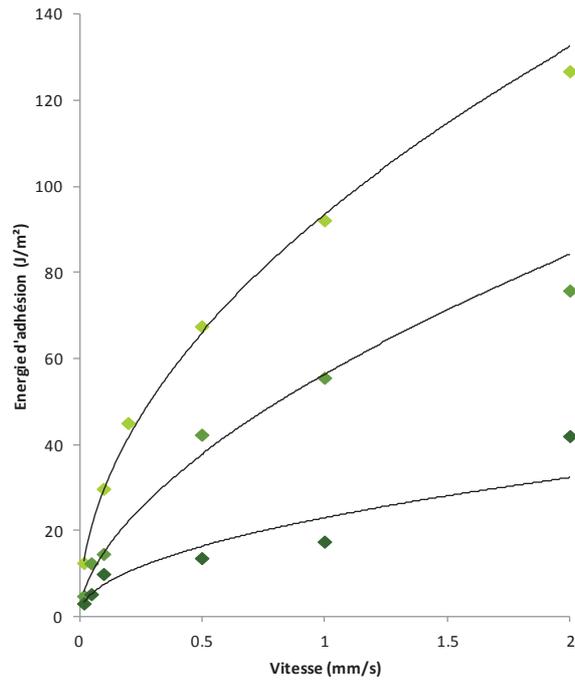


Figure III-67 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour le mélange 120T30+15%L14 (◆), 120T30+30%L14 (◇), et 120T30+60%L14 (◇).

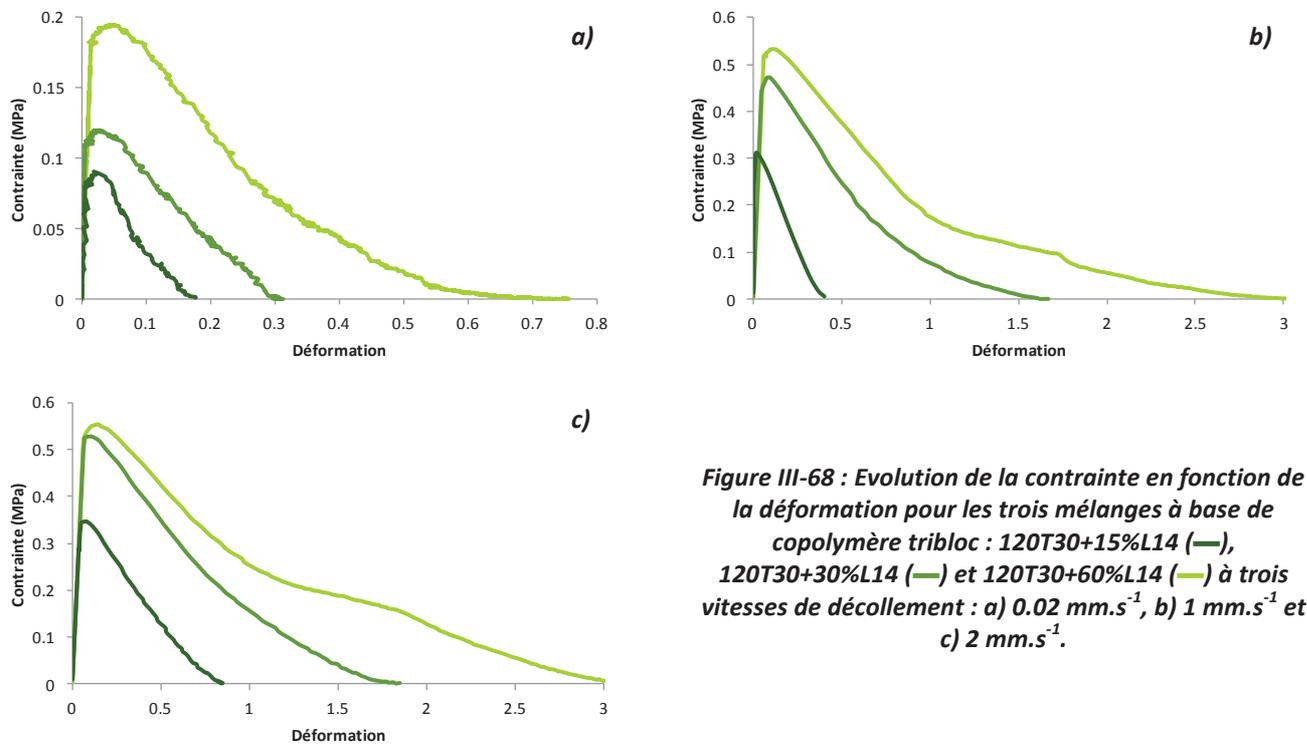


Figure III-68 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour les trois mélanges à base de copolymère tribloc : 120T30+15%L14 (—), 120T30+30%L14 (—) et 120T30+60%L14 (—) à trois vitesses de décollement : a)  $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ , b)  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  et c)  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ .

### III.6. Taille finale des cavités

Les Figure III-69 à Figure III-73 représentent l'état final de l'expansion des cavités, avant l'entrée d'air, pour différents échantillons, représentatifs des descriptions faites dans ce paragraphe. Les vitesses de décollement sont précisées dans la légende, de gauche à droite.

On remarque tout d'abord que plus la vitesse de décollement augmente, plus les cavités sont petites et nombreuses.

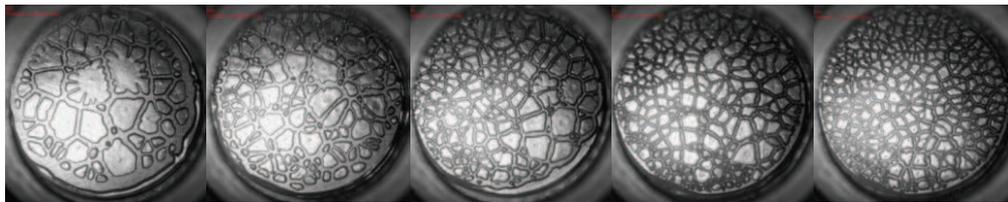


Figure III-69 : L123 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

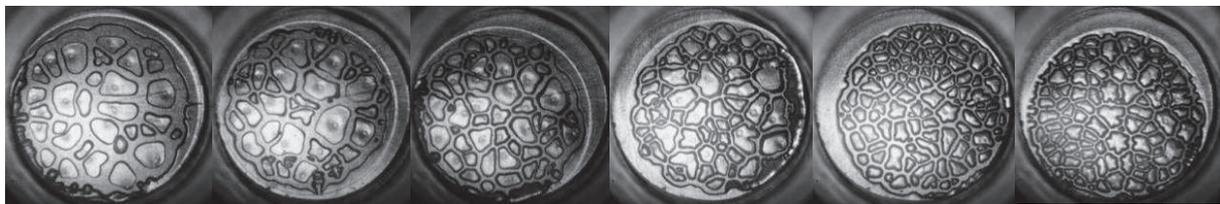


Figure III-70 : L240 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

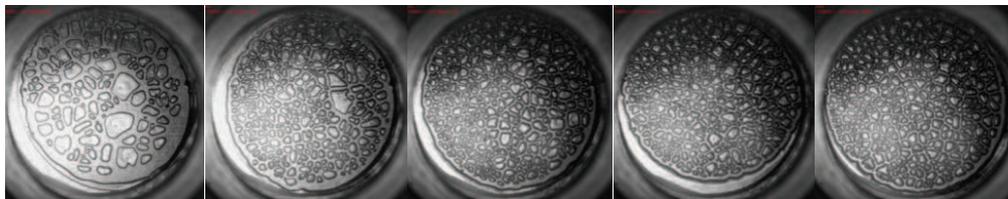


Figure III-71 : 80%L240+20%L14 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

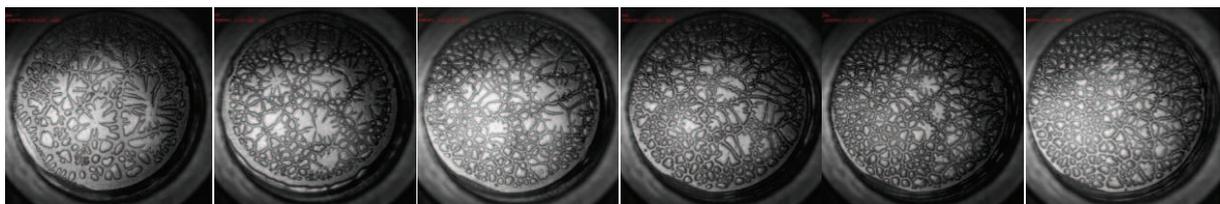


Figure III-72 : 50%L240+50%L14 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.2 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

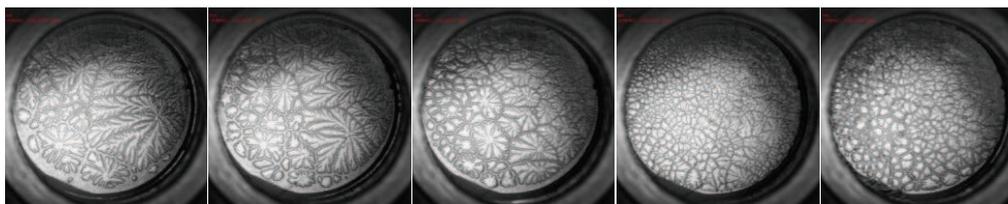


Figure III-73 : 20%L240+80%L14 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Du L123 au L240, on observe que les cavités sont moins nombreuses, séparées par des murs plus épais, et ont des contours plus réguliers. Le constat est le même lorsqu'on observe les images se rapportant aux mélanges entre le L14 et le L240 : plus on ajoute d'homopolymère, plus les cavités sont nombreuses, plus les murs entre ces cavités sont fins, et moins les contours des cavités sont réguliers. Ces observations sont plus aisées sur les faibles vitesses de décollement.

Les images des états finaux des cavités des autres échantillons sont reportées en annexes, et permettent d'aboutir aux mêmes conclusions.

### III.7. Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction des paramètres

L'énergie d'adhésion dépend de la contrainte maximale et de la déformation maximale. Bien que ces quantités peuvent présenter des dépendances en vitesse différentes, comme l'illustre l'exemple de la Figure III-74, les deux sont reliées aux propriétés viscoélastiques de l'adhésif. L'énergie totale d'adhésion peut être reliée au produit de ces deux paramètres comme illustré sur la Figure III-75, sur laquelle est représentée l'énergie d'adhésion de chaque série, pour chaque vitesse, en fonction du produit de la contrainte maximale, de la déformation maximale et de l'épaisseur de l'échantillon. La ligne continue permet d'établir une relation entre ces différents paramètres, et correspond à la variation suivante :

$$W_{adh} \propto 0.18(\sigma_{max}\varepsilon_{max}h_0) \quad \text{Équation III-15}$$

Lakrouit et Creton ont mis en évidence le même type de variation, avec une pente de 0.25 [3].

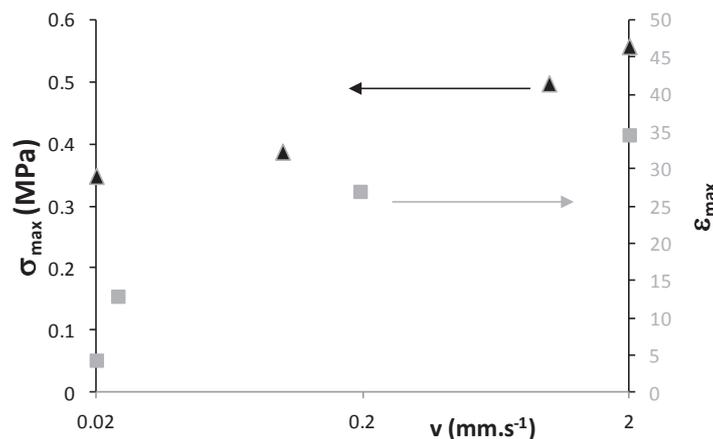
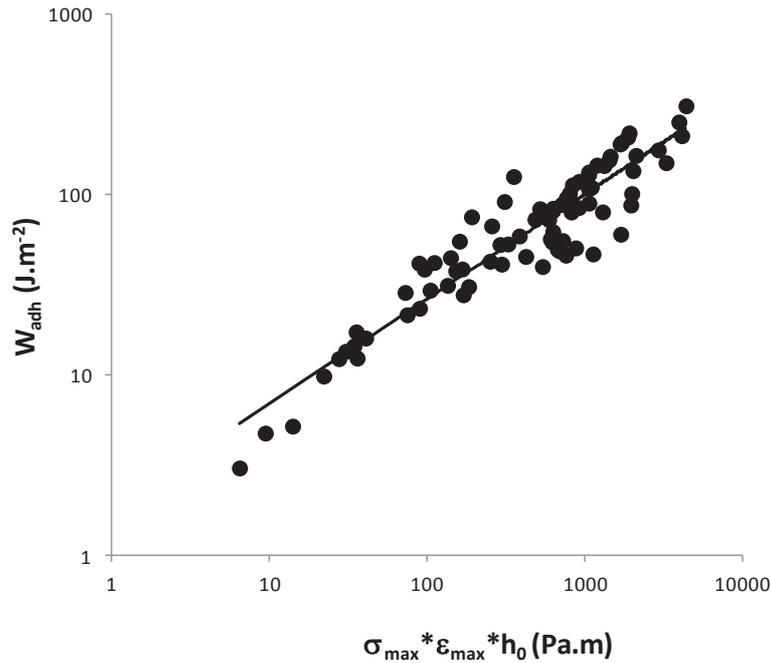
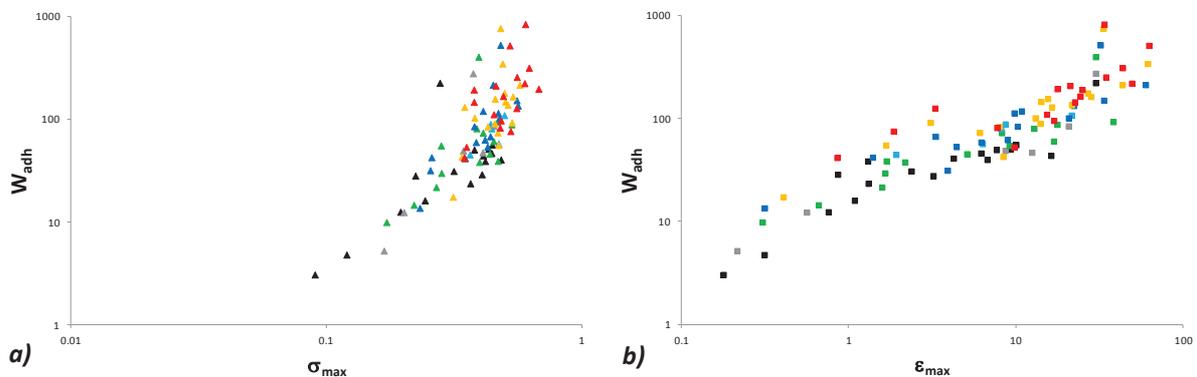


Figure III-74 : Evolution de la contrainte maximale (▲, axe principal, à gauche) et de la déformation maximale (■, axe secondaire, à droite) en fonction de la vitesse de décollement représentée en échelle logarithmique, du L240+1.78%L4600 (à titre d'exemple).



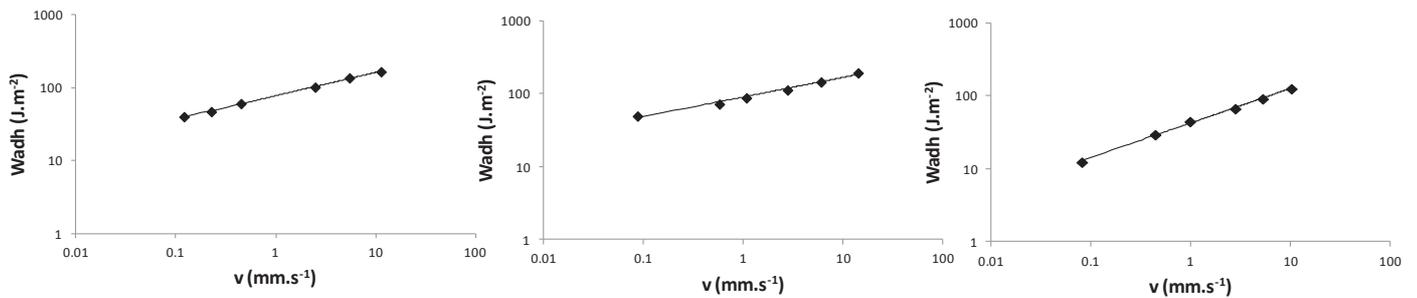
**Figure III-75 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction du produit des paramètres caractéristiques tirés des courbes de tack.**

Le fait que ces résultats expérimentaux soient tous relativement proches d'une unique droite indique que les formes des différentes courbes de tack sont similaires. Dans ce cas, les effets des différentes conditions expérimentales sur  $\sigma_{max}$  et  $\epsilon_{max}$  peuvent être considérées indépendamment. Par exemple,  $\sigma_{max}$  n'est pas souvent fortement dépendant des conditions expérimentales, à condition qu'un bon contact entre le substrat et le PSA soit obtenu. La performance adhésive est alors principalement déterminée par  $\epsilon_{max}$  dont la dépendance en vitesse est d'ailleurs beaucoup plus importante comme on peut le constater sur la Figure III-76. Nous avons réuni sur celle-ci les résultats de toutes les vitesses et de tous les échantillons et on peut constater que les variations de  $\epsilon_{max}$  sont en effet beaucoup plus larges que celles de  $\sigma_{max}$ .



**Figure III-76 : Variations a) de la contrainte maximale et b) de la déformation maximale pour toutes les expériences présentées précédemment.**

Si maintenant on trace l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse, comme illustré sur les exemples de la Figure III-77, on obtient également une évolution linéaire avec une pente différente suivant le mode de rupture. En effet, la puissance reliant ces deux paramètres est comprise entre 0.5 et 0.55 pour les échantillons ayant subi une rupture interfaciale par propagation de fracture (les mélanges à base de copolymère à bloc), et aux alentours de 0.3 pour ceux présentant une structure fibrillaire (tous les autres).



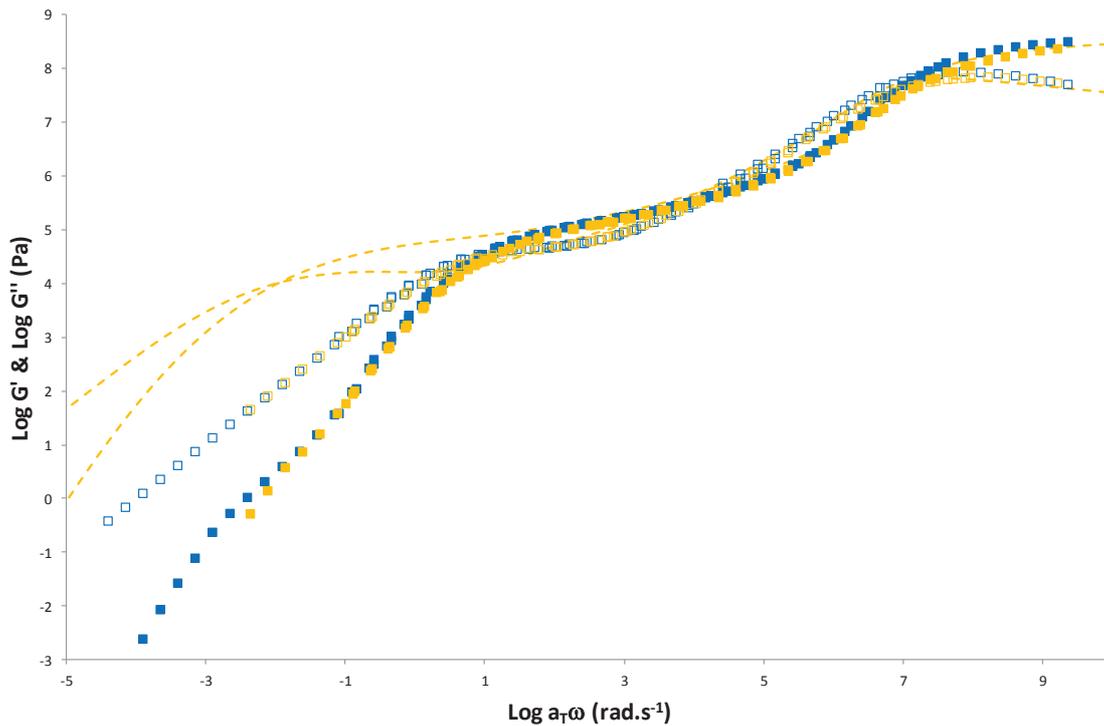
**Figure III-77 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement, en double échelle logarithmique, pour trois échantillons : EB980 (à gauche), L240 (au milieu) et 120T30+60%L14 (à droite).**

## **IV. Discussion (Mise en parallèle rhéologie/adhésion)**

### **IV.1. Comparaison étoile/linéaire**

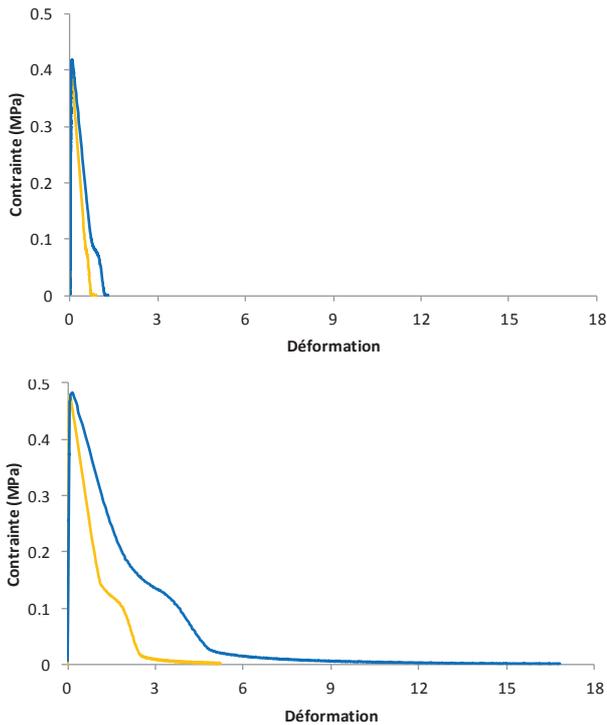
#### **IV.1.1. Même comportement en rhéologie linéaire**

La Figure III-78 représente les courbes maîtresses du L123 et EX620, qui sont donc deux échantillons de nature et de taille différentes. L'équivalent linéaire du EX620, c'est-à-dire un homopolymère de PnBA qui aurait la même masse molaire totale que le EX620, apparaissant sur cette figure, nous prouve bien une nouvelle fois que les deux échantillons présentés ont une structure bien différente. Ils ont cependant le même comportement viscoélastique linéaire.

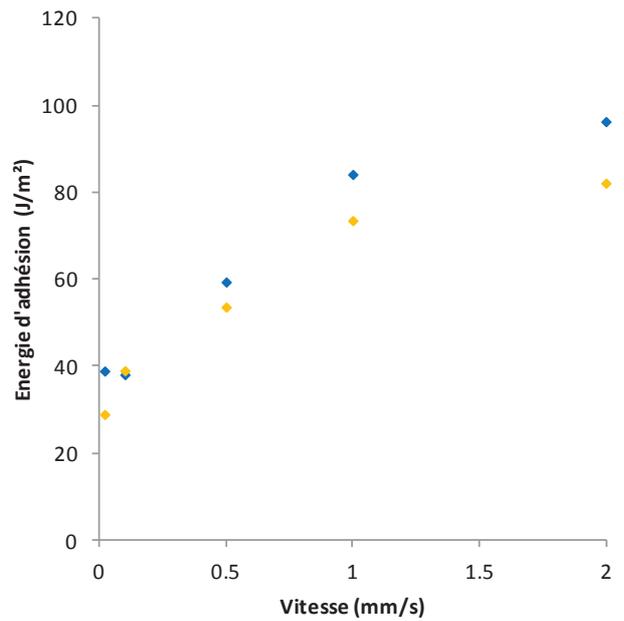


**Figure III-78 : Courbes maîtresses représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le EX620 (■), et le L123 (■). Les lignes pointillées correspondent aux modules de conservation et de perte de l'équivalent linéaire du EX620, soit un homopolymère linéaire qui aurait la même masse molaire totale.**

Afin de mettre en évidence l'effet de la structure lorsque l'on quitte le domaine des petites déformations, nous avons comparé ces deux polymères lors de tests d'adhésion. La Figure III-79 présente leurs courbes de tack pour les deux vitesses extrêmes atteintes par le pégosimètre. On y remarque que les courbes sont similaires jusqu'au pic de contrainte, après lequel la contrainte chute de façon plus brutale pour le EX620 qui atteint des déformations maximales inférieures à celles du L123, après la deuxième chute de contrainte, elle aussi plus brutale que celle de l'homopolymère linéaire. Ceci se retrouve sur la Figure III-80 représentant l'évolution globale de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement.



**Figure III-79 : Comparaison des courbes de tack du EX620 (—) et L123 (—) pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  en haut et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  en bas).**



**Figure III-80 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour le EX620 (◆), et le L123 (◆).**

On aurait pourtant pu s'attendre à avoir un comportement similaire en tack au vue de la rhéologie linéaire et si, en première approximation, on n'avait considéré que ces propriétés. On peut trouver une explication à ce résultat en observant la Figure III-81 qui représente les courbes maîtresses de nos deux échantillons, ainsi que la représentation de la fréquence de sollicitation durant les tests de tack. Rappelons que ces valeurs ont été déterminées en divisant la vitesse de décollement par l'épaisseur initiale de chaque échantillon correspondant. Ceci illustre le fait que les tests de tack se déroulent dans la zone terminale de l'échantillon, lorsque celui-ci a un comportement de liquide, et surtout que pour tous les tests réalisés sur le L123, la zone explorée contient la HMM, mise en évidence au paragraphe I.2.1.3. Cette HMM contribue à la dissipation de l'énergie qui est donc plus importante, ce qui finalement nous permet d'avoir une énergie d'adhésion plus élevée pour l'homopolymère linéaire que pour l'étoile ayant un comportement viscoélastique linéaire similaire mais qui lui ne contient pas cette HMM.

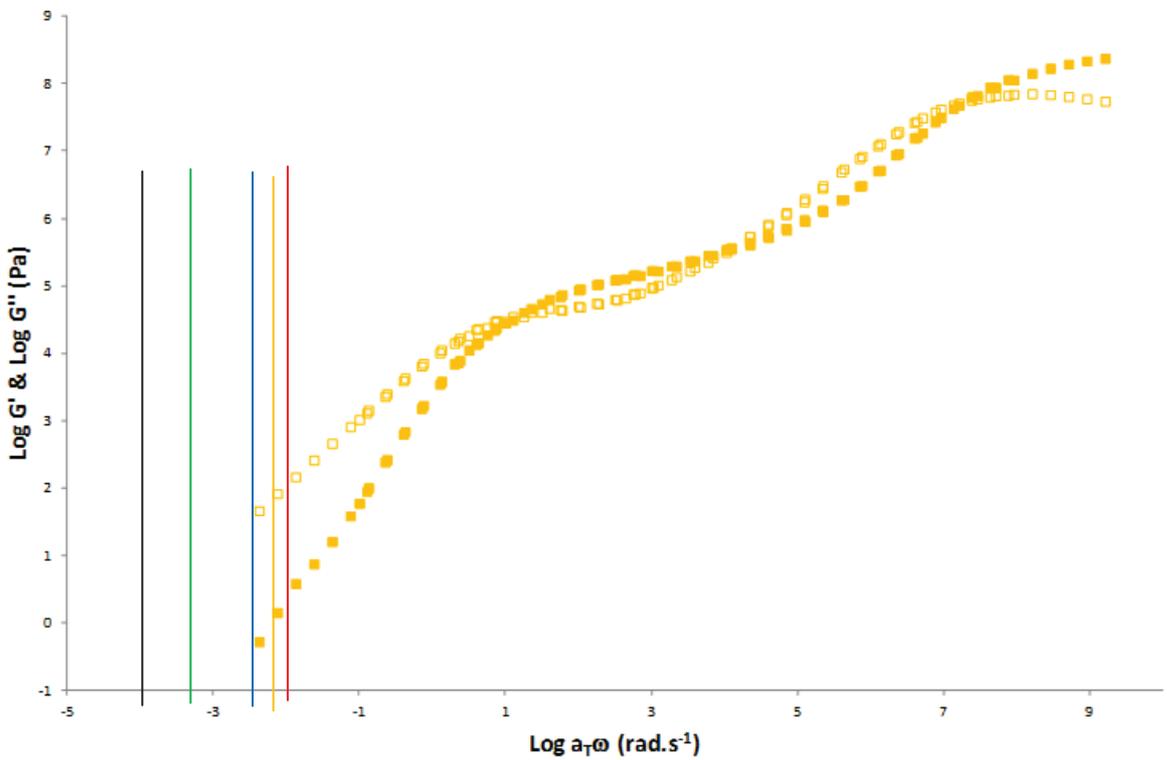
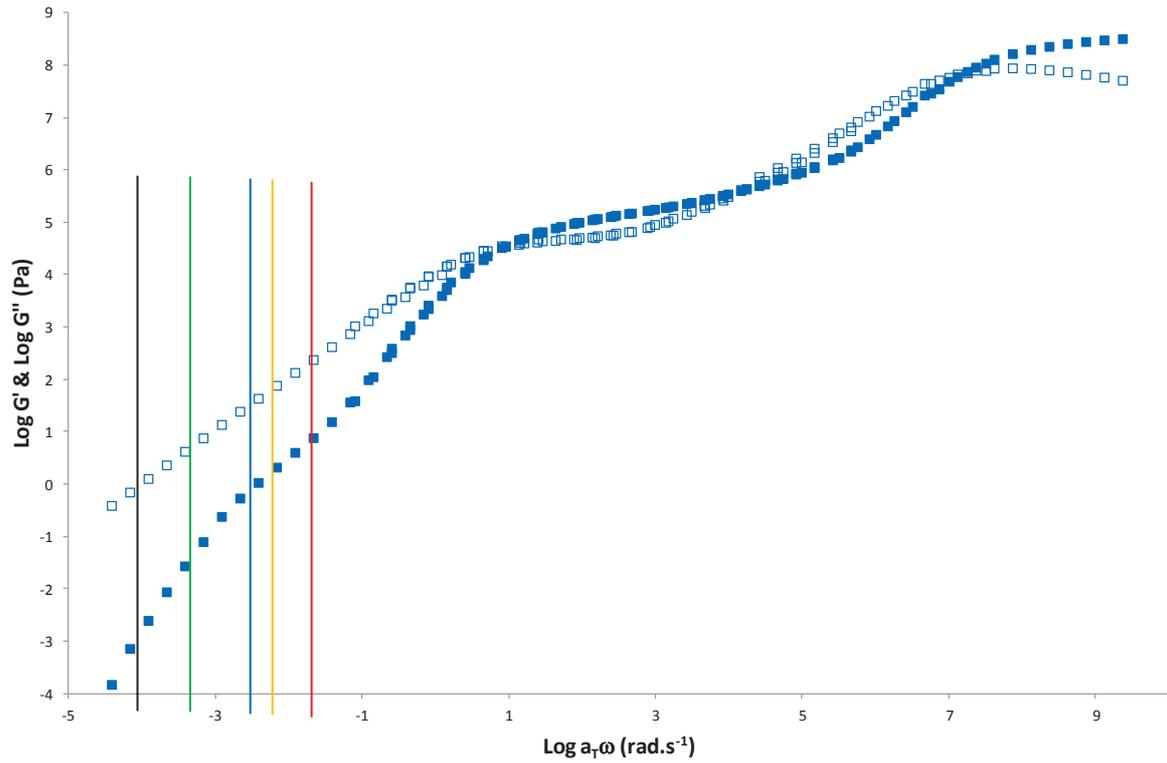
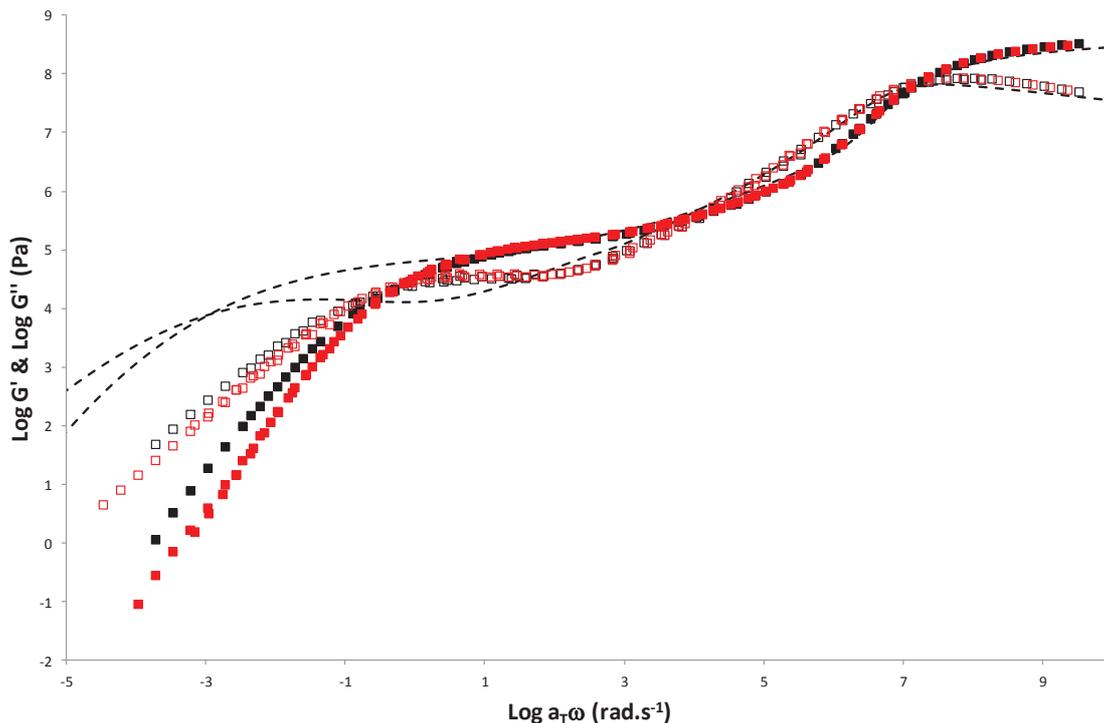


Figure III-81 : Courbes maîtresses du L123 (—), et du EX620 (—). Les lignes continues correspondent à l'emplacement des tests de tack, les codes étant ceux présenté au début du paragraphe III.

#### IV.1.2. Comportement légèrement différent en rhéologie linéaire

Nous avons ensuite comparé un échantillon linéaire (L240) et un échantillon en étoile (E1222) ayant cette fois un comportement légèrement différent en rhéologie linéaire, comme illustré par la Figure III-82, représentant les courbes maîtresses de ces deux échantillons. La modélisation du comportement viscoélastique linéaire d'un homopolymère linéaire de même masse molaire totale que l'étoile E1222 a été ajoutée, confirmant bien la différence de structure entre ces deux échantillons.



**Figure III-82 : Courbe maîtresse représentant l'évolution des modules de conservation ( $G'$ , ■) et de perte ( $G''$ , □) en fonction de la fréquence de sollicitation en double échelle logarithmique pour le L240 (■), et le E1222 (■). Les lignes pointillées correspondent aux modules de conservation et de perte de l'équivalent linéaire du E1222, soit un homopolymère linéaire qui aurait la même masse molaire totale.**

Ces deux échantillons possèdent le même niveau de viscosité. On peut cependant observer un écart plus important au niveau de l'élasticité, qui se remarque par le module de conservation de l'étoile supérieur à celui du linéaire dans la zone terminale.

La Figure III-83 représente les courbes de tack de ces échantillons aux deux vitesses limites accessibles par le pégosimètre, dans les mêmes échelles, permettant de comparer ces deux matériaux dans le domaine des plus grandes déformations. On y observe des similarités sur la première partie des courbes : la déformation homogène des échantillons, correspond à des déformations encore très limitées, donc ce comportement était attendu. Puis des valeurs largement

supérieures pour l'étoile apparaissent dès le pic de contrainte. Ceci se retrouve sur la Figure III-84 représentant l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour ces deux échantillons, et montrant que l'énergie d'adhésion de l'étoile est supérieure à celle de l'homopolymère linéaire.

Le faible écart d'élasticité détecté sur le comportement viscoélastique linéaire est donc crucial en tack et conduit à une augmentation de l'énergie d'adhésion.

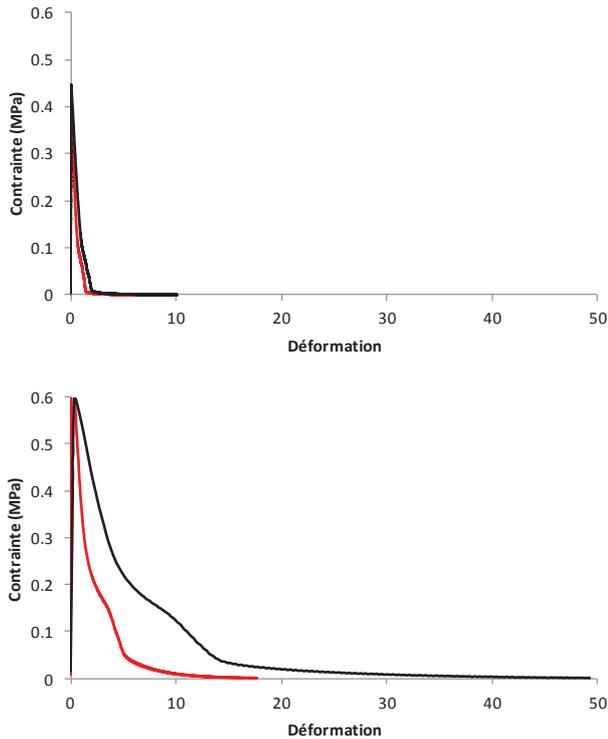


Figure III-83 : Comparaison des courbes de tack du L240 (—) et E1222 (—) pour les deux vitesses extrêmes ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$  en haut et  $2 \text{ mm.s}^{-1}$  en bas).

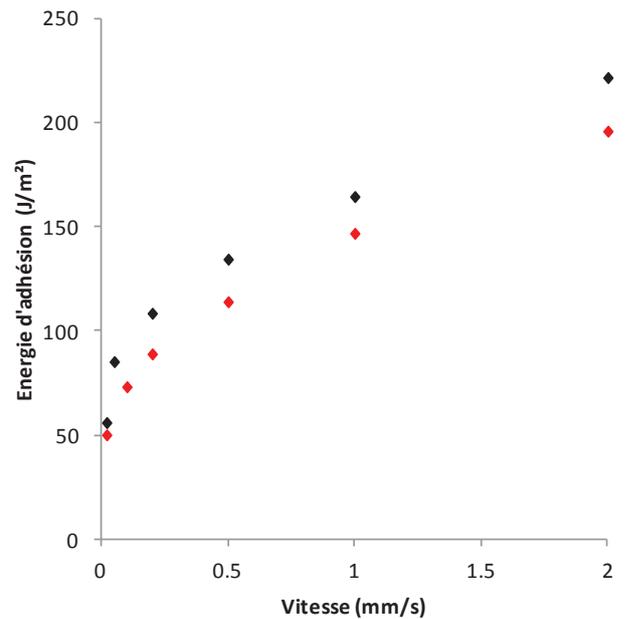


Figure III-84 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse pour le L240 (◆), et le E1222 (◆).

On peut ici conclure qu'un changement de structure, induisant une augmentation de la complaisance, induit des changements significatifs sur le profil des courbes de tack, et donc sur l'énergie d'adhésion.

#### IV.2. Comparaison entre étoiles

Si l'on compare les valeurs de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour les trois étoiles présentées précédemment (EX620, EX890 et E1222), ayant une masse molaire de plus en plus élevée, on remarque, sur la Figure III-85, l'effet de la masse molaire mise en évidence sur les

homopolymères linéaires : plus la masse molaire est élevée, plus l'énergie dissipée lors du décollement est élevée, donc plus l'énergie d'adhésion est élevée.

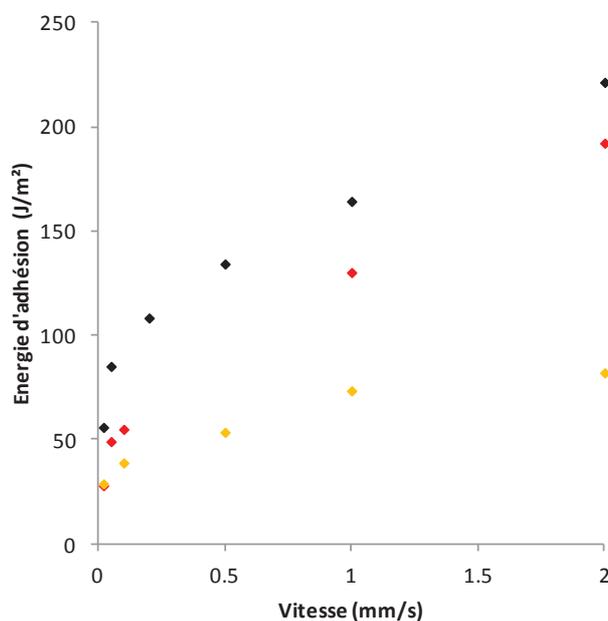


Figure III-85 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de décollement pour trois étoiles de masse molaire croissante : EX620 (◆), EX890 (◆) et E1222 (◆).

### IV.3. Mélanges avec la HMM

Comme précisé auparavant, la proportion de HMM ajoutée au L240 a été calculée de façon à satisfaire les deux conditions permettant d'obtenir un rhéodurcissement en élongation. Nous rappelons que ces conditions ont été établies par Léonardi *et al.* [20] qui avaient conclu que le *strain hardening* était plus marqué lorsque la matrice utilisée possédait une distribution des masses molaires étroite. Une augmentation de la polymolécularité limite donc l'apparition du *strain hardening*. Nos échantillons ayant une polymolécularité assez élevée (1.63 pour le 240 et 2 pour le L4600), les masses et proportions choisies ne permettent pas d'obtenir un durcissement sous contrainte pour les deux premiers mélanges, puisqu'on n'observe aucune augmentation de la contrainte au niveau du plateau des courbes de tack (Figure III-54 et Figure III-55). Le fait d'avoir une polymolécularité élevée modifie les conditions pour lesquelles on peut espérer avoir un rhéodurcissement, et implique donc des conditions non remplies pour nos deux premiers mélanges. Ces conditions ne semblent donc remplies que pour le mélange contenant 10% de HMM (Figure III-56) pour lequel on décèle une augmentation de la contrainte suite à l'entrée de l'air au sein des cavités pour la vitesse la plus élevée, mais tout de même une structure fibrillaire beaucoup plus résistante mise en évidence par les valeurs de la contrainte beaucoup plus élevées lors de la traction de ces fibrilles, et jusqu'à des déformations maximales beaucoup plus importantes.

#### **IV.4. Mélanges avec le copolymère à bloc**

Au paragraphe II.1, nous avons vu que les mélanges effectués entre le copolymère tribloc et l'homopolymère de faible masse molaire montraient un fort rhéodurcissement en élongation. Ces échantillons ont également été étudiés en adhésion, et il a été mis en évidence au paragraphe III.5 que ces derniers ne se déformaient pratiquement pas, et que la rupture avait lieu pour des déformations très faibles par propagation de fissure interfaciale entre la sonde et l'adhésif. Le fort rhéodurcissement souligné durant les expérimentations d'élongation n'a donc pas l'effet escompté sur l'énergie d'adhésion : on n'observe pas l'augmentation de la contrainte attendue lors de la traction des fibrilles, puisque celles-ci ne peuvent se former, étant donné que l'échantillon subit une propagation de fracture entre sa surface supérieure en contact avec la sonde, et cette dernière. Nous pouvons donc conclure ici que ce n'est pas parce qu'un échantillon exhibe un fort SH que son énergie d'adhésion sera bien plus élevée. Cet échantillon doit également être suffisamment déformable pour qu'une structure fibrillaire apparaisse, et bénéficier du durcissement sous contrainte de ces dernières lors de leur traction.

#### **IV.5. Forme des cavités**

Il a été mis en évidence, tout au long de l'étude, une différence de forme de contour des cavités, suivant les échantillons. En effet, il a été remarqué que ces contours étaient plutôt réguliers, donnant une forme "géométrique" aux cavités, pour les échantillons suivant : L240, PE350, 80%L240+20%L14, E1222, les trois mélanges contenant le L4600, EB3360 et EX890. La valeur du logarithme de la viscosité limite de ces échantillons est toujours supérieure ou égale à 4.9. Les contours des cavités sont en revanche moins réguliers, plus dentelés, pour les échantillons suivant : L123, 50%L240+50%L14, 20%L240+80%L14, EX620 et EB980. La valeur maximale du logarithme de la viscosité limite de cet ensemble d'échantillon est de 4.9. On peut donc établir cette valeur de 4.9 comme la transition entre les deux types de contours.

#### **IV.6. Bilan sur les tests d'adhésion**

Pour tous les échantillons, on retrouve, au début de la traction, une augmentation quasi linéaire de la contrainte, durant laquelle l'échantillon subit une déformation homogène, jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum bien défini.

Lorsque la rupture est interfaciale par propagation de fracture entre la surface supérieure de l'échantillon et la sonde (cas des mélanges entre le copolymère tribloc et l'homopolymère de faible masse molaire), la contrainte, après avoir atteint son maximum, diminue plus ou moins brutalement suivant la composition de l'échantillon, ainsi que la vitesse de décollement, jusqu'à revenir à zéro au moment de la rupture à une déformation maximale relativement faible.

Lorsqu'on obtient une structure fibrillaire (tous les autres échantillons de l'étude), l'apparition des cavités a lieu lors de ce pic de contrainte. Après avoir atteint son maximum, la contrainte diminue également plus ou moins brutalement suivant la composition et la vitesse de décollement, lors de l'expansion latérale des cavités. Mais dans ce cas, la contrainte se stabilise lors de l'expansion verticale des cavités et de la création de la structure fibrillaire, pour subir à nouveau une chute plus ou moins brutale suivant les propriétés viscoélastiques, due à l'entrée de l'air dans les cavités, qui va casser le vide créé dans ces dernières lors de leur expansion au sein de l'échantillon. Préalablement à cette deuxième chute de contrainte, de nouvelles générations de bulles peuvent éventuellement apparaître à l'intérieur des murs entourant les cavités. Suite à la deuxième chute de contrainte, celle-ci peut éventuellement augmenter à nouveau durant une gamme de déformation assez longue. Ce cas n'a été rencontré qu'avec deux échantillons : l'un étant une étoile ramifiée de très haute masse molaire et présentant un comportement de type gel en rhéologie linéaire, et l'autre étant un mélange entre un homopolymère de masse molaire intermédiaire, auquel on a ajouté un pourcentage d'un homopolymère de très haute masse molaire dans le but de voir apparaître un durcissement sous contrainte lors de l'élongation des fibrilles. Suite à tout cela, et pour tous les cas, le décollement complet a lieu à la déformation maximale, lorsque la contrainte revient à zéro.

Les courbes de tack, représentant l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation, dépendent de la vitesse de décollement. La contrainte maximale, ainsi que l'énergie totale d'adhésion, augmentent lorsque la vitesse augmente. Il a également été mis en évidence, au sein de chaque série, que plus la vitesse de décollement augmente, plus le nombre de cavités est important, et plus leur taille diminue.

La première partie de la courbe n'est pas tellement sensible aux conditions expérimentales, et présente toujours une évolution linéaire de la contrainte en fonction de la déformation de l'échantillon.

La partie explorant les grandes déformations est par contre significativement affectée par la structure et la composition du polymère.

Dans les mélanges à base de copolymère tribloc, plus la proportion d'homopolymère de faible masse molaire est importante, plus la contrainte maximale augmente. Il en est de même pour tout le reste de la courbe. Ainsi, plus il y a d'homopolymère de faible masse molaire dans le tribloc, plus la dissipation d'énergie est élevée, et donc plus l'énergie d'adhésion est élevée. Cependant, les résultats en adhésion ne sont pas satisfaisants au regard de ce à quoi on pouvait s'attendre après

avoir mis en évidence un fort rhéodurcissement en élongation, puisque la compétition entre la cavitation - et donc la création d'une structure fibrillaire permettant de bénéficier de ce *strain hardening* - et la propagation de fissure interfaciale est en faveur de la propagation de fracture, et s'ensuit d'une rupture fragile entre l'échantillon et la sonde.

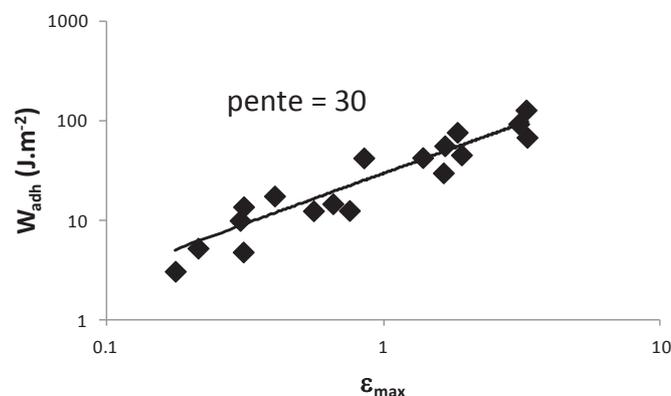
Nous avons vu que quand des cavités apparaissent au sein d'un échantillon, elles s'étendent durant la diminution de la contrainte qui suit le maximum. Ceci est dû à la diminution de l'aire qui supporte effectivement la charge, et à la diminution résultante du degré de confinement de la couche. Ces bulles existantes continuent de s'étendre et de remplir l'espace, rendant les murs les séparant de plus en plus fins (dont la taille peut encore être réduite par l'apparition de nouvelles générations de bulles).

Pour les échantillons linéaires de masse molaire différente, ainsi que pour les mélanges d'homopolymères, plus la masse molaire de l'échantillon est faible, moins le milieu est rigide, donc plus la croissance d'une cavité est facile, et plus ces cavités seront nombreuses au final. De plus, plus ces cavités se propagent facilement et plus les murs entre elles seront fins, donc moins les fibrilles seront épaisses, engendrant une dissipation d'énergie plus faible (ajouté à cela leur moins bonne tenue du fait de leurs propriétés viscoélastiques plus faibles) et donc au final une énergie d'adhésion moins élevée.

Lorsque la structure du polymère devient plus complexe, découlant sur une augmentation de la complaisance, des changements significatifs sont induits sur le profil des courbes de tack, et donc sur l'énergie d'adhésion.

Deux profils de cavité différents ont été mis en évidence. Tant que  $\log(\eta_0) > 4.9$ , le contour des cavités reste régulier, d'une forme assez "géométrique". Si l'on dépasse cette valeur de transition, le contour des cavités devient moins régulier, plus découpé, comme si des digitations partaient des cavités mêmes lors de leur croissance.

Lorsque l'on représente, pour les structures non fibrillaires, l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la déformation maximale, on obtient une relation de proportionnalité, avec un facteur d'environ 30 (Figure III-86). Quand le mécanisme prédominant est interfacial,  $\varepsilon_{max}$  est un bon indicateur de l'adhésion : plus  $\varepsilon_{max}$  est élevé, meilleure est l'adhésion [23].



**Figure III-86 : Evolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la déformation maximale pour les structures non fibrillaires.**

---

**Références bibliographiques**

- [1] Marin G, Vandermaesen P, Komornicki J. Rheological Properties of Hot-Melt Adhesives: A Model for Describing the Effects of Resin Content. *The Journal of Adhesion*. 1991;35(1):23-37.
- [2] Liu P, Su Z. Surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of n-butyl acrylate from starch granules. *Carbohydrate Polymers*. 2005;62(2):159-163.
- [3] Lakrout H, Creton C, Ahn D, Shull KR. Influence of Molecular Features on the Tackiness of Acrylic Polymer Melts. *Macromolecules*. 2001;34(21):7448-7458.
- [4] Gibert FX, Marin G, Derail C, Allal A, Lechat J. Rheological properties of HMPSA based on SI copolymers. Part I A rheological model for [SIS-SI] formulations. *Journal of Adhesion*. 2003;79:825.
- [5] Jullian N, Rubatat L, Gerard P, Peyrelasse J, Derail C. Structure and rheology of di- and triblock copolymers of polystyrene and poly(n-butyl acrylate). *J Rheol*. 2011;55(2):379-400.
- [6] Benallal A, Marin G, Montfort JP, Derail C. Linear viscoelasticity revisited: the relaxation function of monodisperse polymer melts. *Macromolecules*. 1993;26(26):7229-7235.
- [7] Viovy JL. Tube relaxation: A quantitative molecular model for the viscoelastic plateau of entangled polymeric media. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1985;23(12):2423-2442.
- [8] Roland CM, Ngai KL. Segmental relaxation and the correlation of time and temperature dependencies in poly(vinyl methyl ether)/polystyrene mixtures. *Macromolecules*. 1992;25(1):363-367.
- [9] Viovy JL. Tube relaxation : a quantitative molecular model for the viscoelastic plateau of entangled polymeric media. *Journal of polymer science Part A-2, Polymer physics*. 1984;23(12):2423-2442.
- [10] Majesté JC, Allal A, Montfort JP. Effects of the polydispersity on the viscoelasticity of low molecular weight polymers. *Rheologica Acta*. 2003;42(5):477-482.
- [11] Jullian N. Etude expérimentale de la relation entre rhéologie et structure de copolymères à blocs à base d'acrylate. Apport pour la formulation des auto-adhésifs. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2009.
- [12] Jullian N, Leonardi F, Grassl B, Peyrelasse J, Derail C. Rheological characterization and molecular modeling of poly(n-butyl acrylate). *Applied Rheology*. 2010;20(3):1-11.
- [13] Former C, Castro J, Fellows CM, Tanner RI, Gilbert RG. Effect of branching and molecular weight on the viscoelastic properties of poly(butyl acrylate). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2002;40(20):3335-3349.
- [14] Majesté J-C, Allal A, Montfort J-P. Effects of the polydispersity on the viscoelasticity of low molecular weight polymers. *Rheologica Acta*. 2003;42(5):477-482.
- [15] Leonardi F, Majeste JC, Allal A, Marin G. Rheological models based on the double reptation mixing rule : The effects of a polydisperse environment. *J Rheol*. 2000;44(4):675692.
- [16] Likhtman AE, McLeish TCB. Quantitative Theory for Linear Dynamics of Linear Entangled Polymers. *Macromolecules*. 2002;35(16):6332-6343.
- [17] Kappes N. Rhéologie moléculaire de polymères ramifiés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1998.
- [18] Derail C, Allal A, Marin G, Tordjeman P. Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part I Cohesive fracture. *Journal of Adhesion*. 1997;61:123-157.

- [19] Jürgen W. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications*. 1992;69(1):99-111.
- [20] Leonardi F, Derail C, Marin G. Some applications of molecular rheology: Polymer formulation and molecular design. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2005;128(1):50-61.
- [21] Poivet S. Adhésion instantanée de deux systèmes modèles : liquides simples et copolymères à blocs. Université de Bordeaux I, 2003.
- [22] Zosel A. Fracture energy and tack of pressure sensitive adhesives. *Advances in Pressure Sensitive Adhesives Technology*. 1992;1:92-127.
- [23] Roos A. Copolymères à blocs : structure, rhéologie et propriétés adhésives. Université Paris VI, 2004.

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons souhaité étudier l'impact de la structure sur les propriétés adhésives. Deux effets ont été plus particulièrement abordés (i) le rhéodurcissement sous contrainte et (ii) l'effet de la complaisance sur la déformabilité au cours de la fibrillation. Pour cela, nous avons proposé d'étudier différents "adhésifs" dont la constante était le polymère de base, auto-collant à température ambiante, le poly(acrylate de *n*-butyle).

Différentes structures ont été explorées dont des étoiles à trois branches de longueur importante, elles-mêmes ramifiées par des branches longues. Ces polymères ont été synthétisés au sein de l'équipe. La stratégie pour la conception de ces polymères s'est basée sur une première synthèse d'un copolymère P(*n*BA-*co*-BIEA)<sub>3</sub> en étoile à partir d'un amorceur trifonctionnel, par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Cette première étape a été suivie de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'électron (SET-LRP) de *n*BA amorcée à partir des groupes BIEA, effectuée à température ambiante, évitant ainsi l'extension des chaînes principales. Le contrôle de la NMP visant des masses molaires très élevées a été validé par des synthèses de poly(acrylate de *n*-butyle) (P*n*BA) linéaires à partir d'un amorceur monofonctionnel. De la même manière, la polymérisation SET-LRP de l'acrylate de *n*-butyle a été amorcée par un macro-amorceur linéaire (P(*n*BA-*co*-BIEA)) afin de confirmer la synthèse possible d'une seconde génération de branches par SET-LRP à partir d'un macro-amorceur P(*n*BA-*co*-BIEA). Une caractérisation particulière a été menée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) afin de déterminer plus précisément la structure des macromolécules ainsi obtenues. En particulier, les coefficients de Mark-Houwink donnant de précieuses informations quant à cette structure macromoléculaire, ont permis d'observer une double population dans les structures les plus complexes. La première de ces populations montre une contraction de la structure caractéristique de la présence d'étoiles, et la seconde population possède un degré de branchement plus élevé, probablement dû à la recombinaison d'étoiles par réactions de terminaison irréversible. Ces analyses ont également permis de confirmer le réamorçage des fonctions bromées permettant la polymérisation de *n*BA par SET-LRP.

Nous avons également travaillé sur d'autres matériaux comme un copolymère tribloc (poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acrylate de *n*-butyle)-poly(méthacrylate de méthyle)) dans lequel nous avons ajouté, en différentes proportions, un homopolymère linéaire de P*n*BA. Cet homopolymère joue un rôle identique à celui d'une résine tackifiante en rendant le copolymère auto-collant à la température ambiante. Enfin, nous avons exploré le comportement d'homopolymères linéaires seuls ou en mélange.

Le comportement rhéologique dans le domaine linéaire de tous ces échantillons a permis d'affiner la composition des échantillons. Par exemple, une queue de hautes masses molaires a été détectée dans un des homopolymères linéaires avec un effet peu marqué sur la viscosité et une influence plus importante sur l'élasticité. Ce détail de structure a été relié à des effets sur les propriétés d'adhésion. Par ailleurs, l'étude de la viscosité des étoiles a permis de constater que les masses molaires à

disposition n'étaient pas suffisantes pour avoir le comportement typique d'une étoile présentant une augmentation exponentielle de la viscosité avec la masse, et permettant d'atteindre les niveaux de complaisance escomptés. Une valeur limite pour commencer à observer ce comportement a été évaluée et les techniques de polymérisation choisies n'ont pas permis la synthèse de masses molaires suffisamment élevées.

Au final, la grande masse molaire entre enchevêtrements du PnBA s'est avérée être un frein en ne permettant pas d'atteindre les caractéristiques physico-chimiques nécessaires au bon déroulement de l'étude.

Cette partie de l'étude a confirmé que la rhéologie linéaire reste un outil pertinent qui permet une analyse complémentaire de la structure des échantillons.

Lors du décollement d'un adhésif, une grande part de l'énergie dissipée étant due à la formation et à l'extension d'une structure fibrillaire, ce processus implique des déformations non linéaires. Nous avons exploré le comportement dans le domaine non linéaire par des tests en élongation uniaxiale. Tous les échantillons préparés n'ont pas pu être caractérisés avec cette technique car les éprouvettes nécessaires à la mesure ne présentaient pas une tenue suffisante. Seuls les mélanges à base de copolymère à bloc ont été analysés et ont montré un fort rhéodurcissement. Lors de l'étude des propriétés adhésives réalisée par le test du poinçon plan, une propagation de fissure interfaciale a été observée sur ces mélanges. La propagation de la fracture se fait uniquement par les bords pour les mélanges à faible taux d'homopolymère, alors que pour les plus forts taux, on observe également l'apparition de cavités qui, par la suite, coalescent, permettant à la sonde de se détacher de l'échantillon par propagation de rupture fragile. La compétition qui a lieu entre la cavitation (et donc création d'une structure fibrillaire) et la propagation de fracture interfaciale se fait donc en faveur de cette dernière. Le rhéodurcissement mis en évidence durant les tests d'élongation n'a pas eu l'effet escompté sur l'énergie d'adhésion, par le manque de déformabilité de ces matériaux. Une augmentation de l'énergie d'adhésion, pilotée par l'apparition de ce phénomène non linéaire, nécessite donc la présence de ces deux caractéristiques au sein du matériau.

Une prédiction a pu être faite sur l'apparition du rhéodurcissement de mélanges entre un homopolymère linéaire de masse molaire intermédiaire et un de masse molaire très élevée. Trois mélanges ont été effectués à différents taux de hautes masses molaires (HMM) calculés de façon à respecter les conditions permettant l'apparition du strain-hardening et établies dans une étude précédente sur des échantillons de polystyrène. Les tests de tack ont révélé une augmentation de la contrainte uniquement pour le plus fort taux de HMM, permettant de confirmer que l'apparition du *strain hardening* est limitée par la polymolécularité.

La succession des phénomènes rencontrés durant les tests de tack effectués sur les homopolymères est sensiblement la même pour tous les échantillons. Ils subissent tout d'abord une déformation homogène, engendrant une évolution de la contrainte par rapport à la déformation. L'apparition des cavités, correspondant au pic de contrainte des courbes de tack, est suivie par leur croissance, correspondant elle à la première chute de contrainte des courbes de tack. La structure fibrillaire ainsi formée par les murs séparant les cavités, va subir une élongation à mesure que la sonde va s'éloigner de la pastille support. Les bords de l'échantillon vont alors se rétracter et se rapprocher du centre de

l'échantillon par digitation (stabilisation de la contrainte). Dès que les doigts atteignent les cavités les plus à l'extérieur, et les pénètrent, l'air s'engouffre dans ces bulles vides, et les ramènent à la pression atmosphérique. Ces cavités à présent remplies d'air vont à leur tour pénétrer les cavités voisines et l'air va ainsi se propager de cavité en cavité jusqu'au centre de l'échantillon (deuxième chute de contrainte). Cette entrée d'air et sa propagation entraînent un bruit caractéristique ressemblant à celui produit par l'éclatement des petites bulles d'un film protecteur bien connu soumis à une pression.

Durant les tests de tack, une visualisation par caméra rapide des phénomènes ayant lieu au sein de l'échantillon permet une analyse complémentaire. On a notamment pu constater que plus la vitesse de décollement augmente, plus les cavités sont petites et nombreuses sur une même série d'échantillon. Lorsque l'on compare les différentes séries entre elles, on remarque que plus l'échantillon est rigide, moins les cavités sont nombreuses, et plus les murs les séparant sont épais. Un critère sur la viscosité a ainsi pu être proposé en ce qui concerne la forme des cavités.

La contrainte maximale varie relativement peu suivant les conditions, alors que la variation de la déformation maximale est plus large. Une variation linéaire de l'énergie d'adhésion en fonction du produit de ces deux paramètres implique que les performances adhésives sont principalement déterminées par la déformation maximale.

Une évolution linéaire de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse a été remarquée. Une pente différente existe pour une rupture interfaciale ou cohésive. Une relation de proportionnalité a été établie entre l'énergie d'adhésion et la déformation maximale pour les structures non fibrillaires. Pour ces systèmes, la déformation maximale est donc un bon indicateur des performances adhésives.

L'augmentation de l'énergie d'adhésion avec la masse molaire a été confirmée pour les homopolymères linéaires. La comparaison entre un homopolymère linéaire et une étoile ayant pratiquement le même comportement viscoélastique linéaire, mais avec un écart notable du niveau d'élasticité en faveur de l'étoile, a abouti à une énergie de décollement plus élevée pour l'étoile. De manière plus générale, il a été observé qu'une structure plus complexe engendrait une augmentation de l'énergie d'adhésion comme il a pu être observé sur l'échantillon ayant un comportement de type gel.

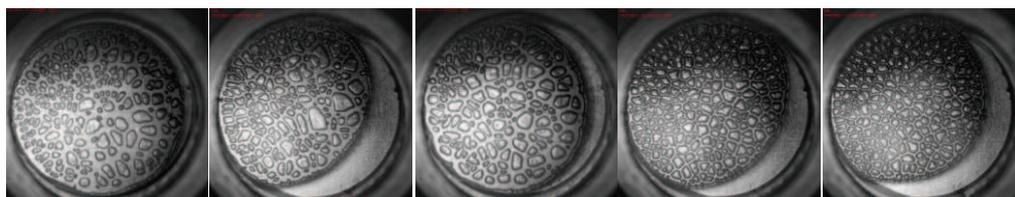
Nos résultats confirment que la complaisance joue un rôle essentiel lors du décollement et qu'il est, de notre point de vue, utile d'aller au-delà par le choix de matériaux mieux définis qui tiendront compte des conclusions de ce travail.

Ainsi, les perspectives envisagées concernent l'obtention de matériaux dont les caractéristiques physico-chimiques seront mieux définies et qui permettront d'accéder à des capacités de déformabilité maîtrisée et des propriétés non-linéaires mesurables. Les structures en étoiles branchées ou les polymères à branchement long restent, de notre point de vue, les candidats idéaux afin d'éviter l'analyse sur des mélanges (formulations adhésives).



## Annexes

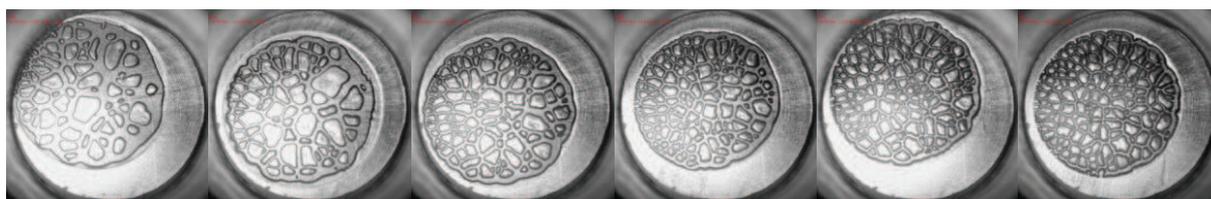
Les figures suivantes représentent l'état final de l'expansion des cavités, avant l'entrée d'air, pour différents échantillons. Les vitesses de décollement sont précisées dans la légende, de gauche à droite.



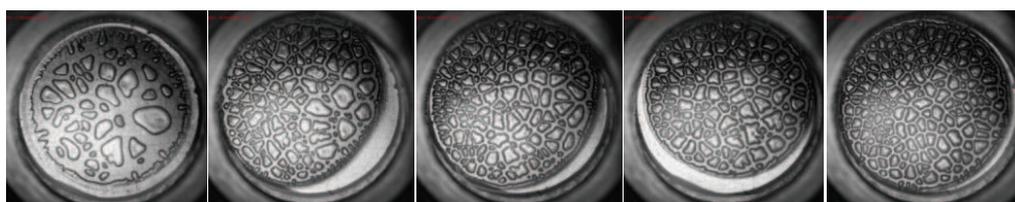
*Figure 1 : EX890 (0.02 mm.s<sup>-1</sup>, 0.05 mm.s<sup>-1</sup>, 0.1 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 2 mm.s<sup>-1</sup>).*



*Figure 2 : EB3360 (0.02 mm.s<sup>-1</sup>, 0.05 mm.s<sup>-1</sup>, 0.1 mm.s<sup>-1</sup>, 0.5 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 2 mm.s<sup>-1</sup>).*



*Figure 3 : E1222 (0.02 mm.s<sup>-1</sup>, 0.05 mm.s<sup>-1</sup>, 0.2 mm.s<sup>-1</sup>, 0.5 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 2 mm.s<sup>-1</sup>).*



*Figure 4 : PE350 (0.02 mm.s<sup>-1</sup>, 0.2 mm.s<sup>-1</sup>, 0.5 mm.s<sup>-1</sup>, 1 mm.s<sup>-1</sup>, 2 mm.s<sup>-1</sup>).*

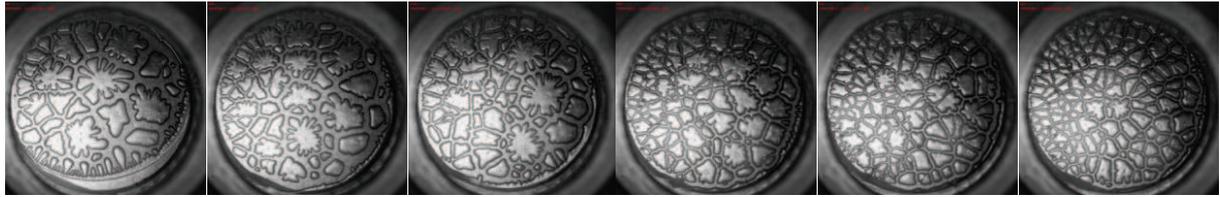


Figure 5 : EB980 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

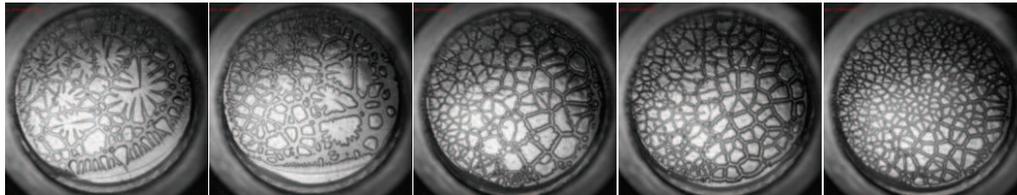


Figure 6 : EX620 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



Figure 7 : Mélange L240+1.78%L4600 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



Figure 8 : Mélange L240+3.16%L4600 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

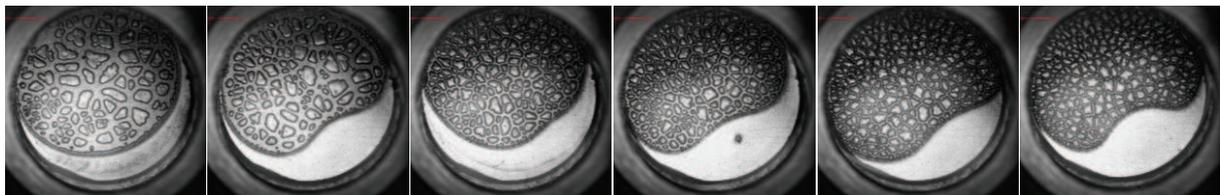


Figure 9 : Mélange L240+10%L4600 ( $0.02 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $1.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $2 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'IPREM, et plus particulièrement dans l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères. Je remercie le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche pour avoir financé cette thèse. Je remercie également la société Arkema pour avoir fourni certains matériaux étudiés dans ce travail.

Je suis honorée que Costantino Creton, Directeur de Recherche au CNRS à l'ESPCI, et Christian Bailly, Professeur à l'université de Louvain la Neuve, aient accepté de rapporter cette thèse et ainsi juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements les plus sincères. Je remercie également le Professeur Eric Papon pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance, ainsi que Frédéric Léonardi et Maud Save pour avoir participé à ce jury.

Si ces trois années de thèse sous la direction du Professeur Christophe Derail ont été si enrichissantes et agréables, c'est en grande partie grâce à lui, et je le remercie chaleureusement. Son encadrement, son aide, ses conseils, son enthousiasme, son efficacité et sa disponibilité ont tenu un rôle prépondérant dans le bon déroulement de cette thèse et ont permis d'aboutir à ce qui a été présenté dans ce manuscrit. Je tiens donc à lui adresser toute mon estime et ma reconnaissance. Il a toujours été là, même dans les moments difficiles professionnellement ou humainement, et c'est pour tout cela que je ne saurais le remercier autrement qu'en lui assurant mon profond respect.

Je tiens aussi à remercier Sabrina, Maud et Laurent pour leur collaboration et leur travail sur nos grandes étoiles. L'écart entre nos deux mondes n'a pas toujours été facile à dompter, mais nous avons su passer de l'autre côté des barrières afin de tirer le meilleur profit de cette collaboration.

J'exprime mes remerciements à Jean-Charles Majesté, Professeur au Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques pour m'avoir accueillie et aidée durant ces quelques jours de manipulations d'élongation à Saint Etienne.

Un grand merci aussi aux permanents, thésards et stagiaires de l'équipe qui m'ont apporté leur soutien, leur sympathie et leur bonne humeur au laboratoire. J'aimerais tout particulièrement remercier Frédéric Léonardi pour son aide, son enthousiasme et pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce sujet, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et qui ont permis de faire avancer mes travaux. Je souhaite également remercier Francis Ehrenfeld pour m'avoir aidé à dompter les caprices du pégo lors de ses jours les plus sombres, le droit de grève est apparemment utilisé également par les machines. Merci à Laurent Rubatat pour son aide en AFM.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer à l'IPREM durant ces trois années...

- ...Anne-Claude et Nico (mes collègues de bureau, même si d'autres vous ont succédé depuis votre départ, c'est vous que je garde en mémoire),
- ...Benoit l'escargot (tes imitations et ta bonne humeur vont me manquer),
- ...Chuck Maurice (qui est parti conquérir le continent américain),
- ...Marco et Hind (courage de toute façon vous ne verrez pas la dernière année passer),

...Pierre F. (compagnon d'errance dans les couloirs vides de l'IPREM à ces heures tardives de fin de thèse. Attention tu pars quand même chez les Glish),  
...Lulu (kenavo ar wech'all) et Bertrand (Krisprolls !!!),  
...Nathalie, Lionel, Guillaume, Laurent, Julien (depuis notre première année, pour nous le BBQ n'a plus de secret),  
...Pierre M.(prend soin de mon bureau), Damien, Hussein, Oihan, Nadia, Nabila, Matthieu, Axel, Fabien et tous ceux qui sont venus et repartis mais qui ont été à mes côtés pendant ces trois années.

...Merci pour votre amitié, ces fou-rires, ces parties de coinches, et tous les bons moments partagés au labo et à l'extérieur. J'espère garder contact avec ceux que je peux aujourd'hui considérer comme mes amis.

Enfin, mon travail et ma vie n'auraient pas été les mêmes sans ma famille et mes amis. Ils m'ont soutenu et cela quelle que soit la difficulté. Un grand Merci à vous, à...

...ceux que j'ai connus à Pau : Néric et Coco (on l'aura un peu vécue cette coloc' finalement), Rico, Ju et France, Bobby, Philippe et Christine (pour ma première partie de pala et les suivantes ; j'espère sincèrement que nous nous recroiserons dans un trinquet ou autre part), Romain et Camila.

...ceux que je connais depuis tant d'années et avec qui j'ai vécu tant de choses : mes morues Juliette et Agathe (je rentre au bercail), mon doudou Yaniv, ma sœur Anne Claire, mon tractopelle Ingwild, François et Clem (bon maintenant on se la fait cette fameuse virée en Gwada ?!), et Yaya. Votre présence et votre soutien ont été, et sont, inestimables.

...ma Famille : Maman, Pierre, Cyrille, Claire, Maëlle, Titouan, Axel, Côme. Une pensée particulière à mon Papa qui, je l'espère, est fier de moi.

Je finirai par mon Amour, Alex, sans qui rien n'aurait été pareil.





---

## Étude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants.

---

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons souhaité étudier l'impact de la structure sur les propriétés adhésives en explorant différentes architectures dont des étoiles à trois branches de longueur importante, elles-mêmes ramifiées par des branches longues, synthétisées en plusieurs étapes par polymérisation radicalaire contrôlée. Nous avons également étudié des polymères linéaires et des copolymères à bloc. Ils sont en particulier constitués de poly(acrylate de *n*-butyle) naturellement collant à température ambiante, permettant ainsi une étude des propriétés adhésives sans formulation. Toutefois, la masse molaire entre enchevêtrements élevée du PnBA s'est avérée être un frein car les techniques de polymérisation choisies n'ont pas permis la synthèse de masses molaires suffisamment élevées pour obtenir le comportement typique d'une étoile possédant les niveaux de complaisance visés. Étant donné qu'une grande part de l'énergie dissipée lors du décollement est due à la formation et à l'extension d'une structure fibrillaire, nous avons proposé d'explorer les propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire mais également aux grandes déformations par des tests d'élongation. Par ailleurs, des tests de tack avec une visualisation par caméra rapide des phénomènes ayant lieu au sein des échantillons durant le décollement ont été mis en place. Nous avons confronté les propriétés rhéologiques et les performances adhésives pour toutes les structures analysées. Des mélanges de polymères linéaires avec une très haute masse molaire peuvent présenter du rhéodurcissement, et nous avons confirmé que les conditions d'apparition sont limitées si la polymolécularité devient trop importante. Pour les polymères en étoile, nous avons plus particulièrement analysé l'importance de la complaisance d'équilibre sur les performances adhésives. Les copolymères à bloc présentant une tenue suffisante pour être analysés en élongation ont montré un fort rhéodurcissement, mais une propagation de fissure interfaciale lors des tests de tack, par manque de déformabilité, empêchant de bénéficier de l'apport du rhéodurcissement.

**Mots clés :** autoadhésifs, poly(acrylate de *n*-butyle), rhéologie, adhésion, grandes déformations, relation structure/propriétés, polymérisation radicalaire contrôlée.

---

## Study of linear and non linear rheological properties modification by molecular engineering. Towards control of adhesive properties of self-adhesive materials.

---

**Abstract :** In this work, we studied the effect of polymer structure on adhesive properties exploring various architectures including stars having three very long arms and branched themselves, synthesized with several steps by controlled radical polymerization. We also studied linear polymers and block copolymers. They have been made with poly(*n*-butyl acrylate) naturally sticky at room temperature, allowing to work without formulation. However, high molecular weight between entanglements of PnBA has shown to be a brake because chosen polymerization techniques did not allow the synthesis of sufficient high molecular weights to obtain typical behavior of star having targeted compliance levels. Considering that a large part of the energy dissipated during debonding is due to the formation and extension of a fibrillar structure, we proposed to explore linear rheological properties but also at large strains with elongational tests. Furthermore, tack tests with high-speed camera display of phenomena occurring within samples during debonding have been set up. We compared rheological properties with adhesive performances for all analyzed structures. Linear polymers blended with very high molecular weight could exhibit strain hardening, and we confirmed that appearance conditions are limited with polydispersity. For star-shaped polymers, we particularly analyzed the impact of the compliance on adhesive performances. Block copolymers having a sufficient holding to be analyzed in elongation have shown a strong strain hardening, but propagation of interfacial fracture during tack tests, because of a deformability lack, preventing the strain hardening benefit.

**Keywords :** self-adhesives, poly(*n*-butyl acrylate), rheology, adhesion, large strains, , structure/properties relationship, controlled radical polymerization.