

Effet de l'extraction des chaînes sur l'adhésion du Polyisoprène

Costantino Creton, *Laboratoire PCSM, ESPCI, 10, Paris-F*

Hugh R. Brown, *IBM Almaden Research Center, San Jose-USA*

Kenneth R. Shull, *Dept. of Materials Science, Northwestern Univ. ,Chicago-USA*

Introduction

Les problèmes d'adhésion sont depuis longtemps un thème de recherche intensive dans le domaine des polymères. Toutefois le développement de techniques de synthèse permettant d'obtenir des polymères à masse moléculaire bien contrôlée ainsi que de techniques d'analyses de surface ont permis une approche plus moléculaire des phénomènes d'adhésion, à cheval entre une approche chimique traditionnelle basée sur des interactions atomiques et une approche utilisant la mécanique des milieux continus.

C'est avec cette optique que nous avons étudié un problème particulier concernant l'adhésion des élastomères c'est-à-dire celui de l'influence de l'extraction des chaînes sur l'adhésion entre un élastomère et un substrat rigide. Le principe expérimental est montré sur la figure 1 avec dans notre cas un substrat de silicium couvert d'une couche mince (150 Å) de polystyrène sur lequel sont greffées des chaînes de polyisoprène. Le réseau élastomère est un polyisoprène et nous mesurons l'énergie d'adhésion entre le réseau et le substrat greffé.

Principe expérimental

Dans le but de réduire au maximum ces effets viscoélastiques nous avons utilisé une géométrie expérimentale où le volume déformé lors du contact est réduit au minimum. Lorsqu'une sphère et un plan sont mis en contact, l'aire de contact dépend de l'effet combiné des forces de surface et des forces de rappel élastique. le premier traitement théorique a été proposé par Johnson et al.¹ et est mieux connu sous le nom d'approximation de JKR.

Lorsque la surface de contact n'est pas à l'équilibre mais diminue avec le temps sous l'action des forces de rappel élastiques, on peut relier la vitesse de propagation de fissure avec l'énergie élastique restituée par le système suivant une approche classique de la mécanique de la rupture. L'analyse détaillée de cette propagation dans la géométrie de JKR est due à Maugis et Barquins².

Dans notre cas, nous avons maintenu une sphère en polyisoprène réticulé en contact sous un léger poids et pendant un temps déterminé, avec un substrat dont la densité de chaînes greffées ainsi que leur masse moléculaire était contrôlée. Le poids est ensuite enlevé et sous l'action des forces de rappel élastique, la sphère restitue de l'énergie élastique qui permet de faire avancer la fissure à une certaine vitesse. Le taux de restitution d'énergie G et la vitesse de la fissure peuvent être directement calculés à partir de l'observation sous microscope optique de l'aire de contact en fonction du temps, à partir du moment où le poids est enlevé^{3,4}.

Résultats expérimentaux

Le temps de contact a dans une première série d'essais été maintenu à 16 heures dans l'espoir d'obtenir une conformation d'équilibre des chaînes dans le réseau. Un résultat typique obtenu pour G en fonction de V est montré sur la figure 2 pour un même degré de polymérisation $N_{PI} = 880$ et pour trois valeurs de la densité de chaînes.

Il est immédiatement apparent que la présence de chaînes greffées a un effet important sur l'énergie d'adhésion. On remarque également deux régimes; à faible vitesse, G varie beaucoup avec V indiquant un coefficient de friction élevé, par contre à partir d'une certaine vitesse critique, G semble saturer indiquant une force de friction qui ne varie plus que faiblement avec la vitesse. La présence de chaînes greffées a un effet important sur la valeur du plateau où G sature (G_{sat}), sur le gradient dG/dV à faible vitesse et également sur la valeur de G extrapolée à vitesse nulle que nous appellerons G_0 .

Ce comportement est typique de presque toutes nos observations, faites pour trois valeurs de N_{PI} (600,880,2200) et pour des valeurs de Σ comprises entre 0.01 et 0.15 chaînes/nm² correspondant à des couches greffées de 5 à 100 Å.

Il est intéressant de comparer l'effet de Σ et de N sur dG/dV , G_0 et G_{sat} . la dépendance en Σ de ces trois paramètres est très similaire, c'est-à-dire approximativement linéaire avec une tendance à la saturation vers $\Sigma = 0.15$ ch/nm². On observe également une augmentation de G avec la masse moléculaire, quoique peu marquée.

Deux résultats méritent que l'on s'y attarde. D'une part la dépendance de G_0 , montrée sur la figure 3, est clairement établie et ne peut-être imputable à des effets de dissipation viscoélastique. Même à vitesse nulle, la présence de chaînes greffées permet d'augmenter l'énergie d'adhésion de façon proportionnelle à Σ et en accord semi-quantitatif avec la théorie de Raphaël et de Gennes⁵ qui prédit : $G \approx NkT\Sigma$. D'autre part, les valeurs de dG/dV sont beaucoup trop élevées pour être expliquées quantitativement par un mécanisme de friction de type Rouse et

une interprétation sera proposée dans le prochain paragraphe. La faible dépendance en masse moléculaire de G suggère une pénétration des chaînes dans le réseau qui serait incomplète en contradiction avec les prédictions théoriques récentes de de Gennes et de Brochard^{6,7}, où les chaînes greffées pénètrent dans le réseau sur toute leur longueur en dessous d'une densité de greffage seuil ($\approx N_0^{-1/2}$) dépendant de la longueur du segment de réseau N_0 uniquement. Dans une deuxième série d'expériences où le temps de contact a été varié, G a augmenté fortement avec le temps (figure 4) suggérant ainsi une pénétration des chaînes dans le réseau.

Discussion - Conclusion

La présence de chaînes greffées sur une surface peut augmenter d'un ordre de grandeur l'énergie d'adhésion d'un réseau élastomère sur cette surface même en l'absence de dissipation viscoélastique significative. Cette augmentation se manifeste également à vitesse de propagation de fissure nulle. Cette énergie d'adhésion à vitesse nulle peut être interprétée comme due à la tension de surface des chaînes exposées à l'air.

D'autre part le coefficient de friction, mesuré à des vitesses inférieures à 1 nm/s, est supérieur de 5 ordres de grandeur au coefficient de Rouse.

Une explication possible a été proposée par Rubinstein et al.⁸ et est basée sur une friction entropique active à très basse vitesse d'extraction, dans un régime où le temps de relaxation des chaînes est comparable au temps d'extraction.

Les chaînes greffées pénètrent de façon significative dans le réseau mais les résultats expérimentaux sur la dépendance en masse moléculaire suggèrent soit l'existence d'une longueur maximum de pénétration ou alors que la totalité des chaînes greffées ne sont pas actives dans le renforcement de l'interface.

Références

- (1) Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. *Proc. Roy. Soc. London, A* **1971**, *A324*, 301-313.
- (2) Maugis, D.; Barquins, M. *J.Phys.D: Appl.Phys.* **1978**, *11*, 1989-2023.
- (3) Brown, H. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1666-1670.
- (4) Creton, C.; Brown, H. R.; Shull, K. R. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3174-3183.
- (5) Raphaël, E.; de Gennes, P. G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4002-4007.
- (6) Brochard-Wyart, F.; de Gennes, P. G. In 1994; pp 12.
- (7) de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1994**, *318*, 165-170.
- (8) Rubinstein, M.; Ajdari, A.; Leibler, L.; Brochard-Wyart, F.; de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1993**, *316*, 317-320.

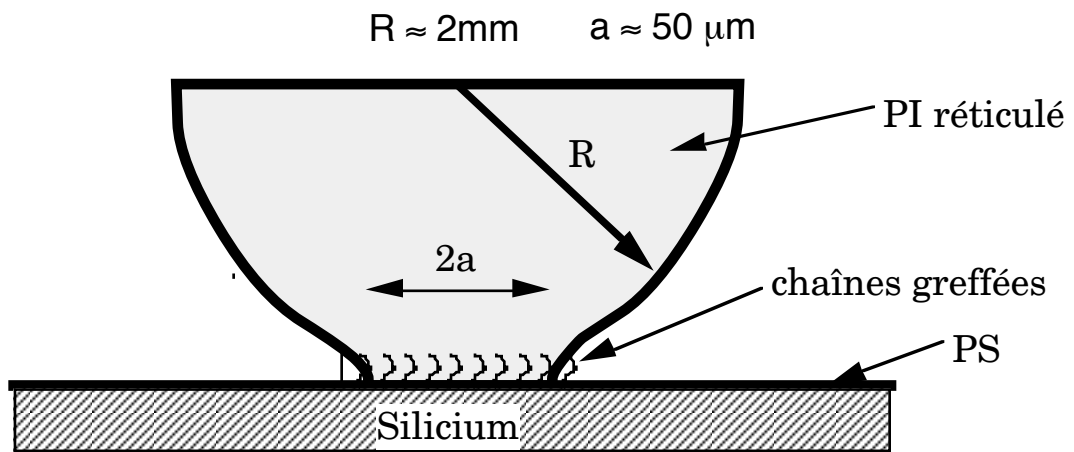


Figure 1: Schéma expérimental de l'expérience d'adhésion. On observe le décollement de la bille en polyisoprène du substrat sur lequel sont greffées des chaînes.

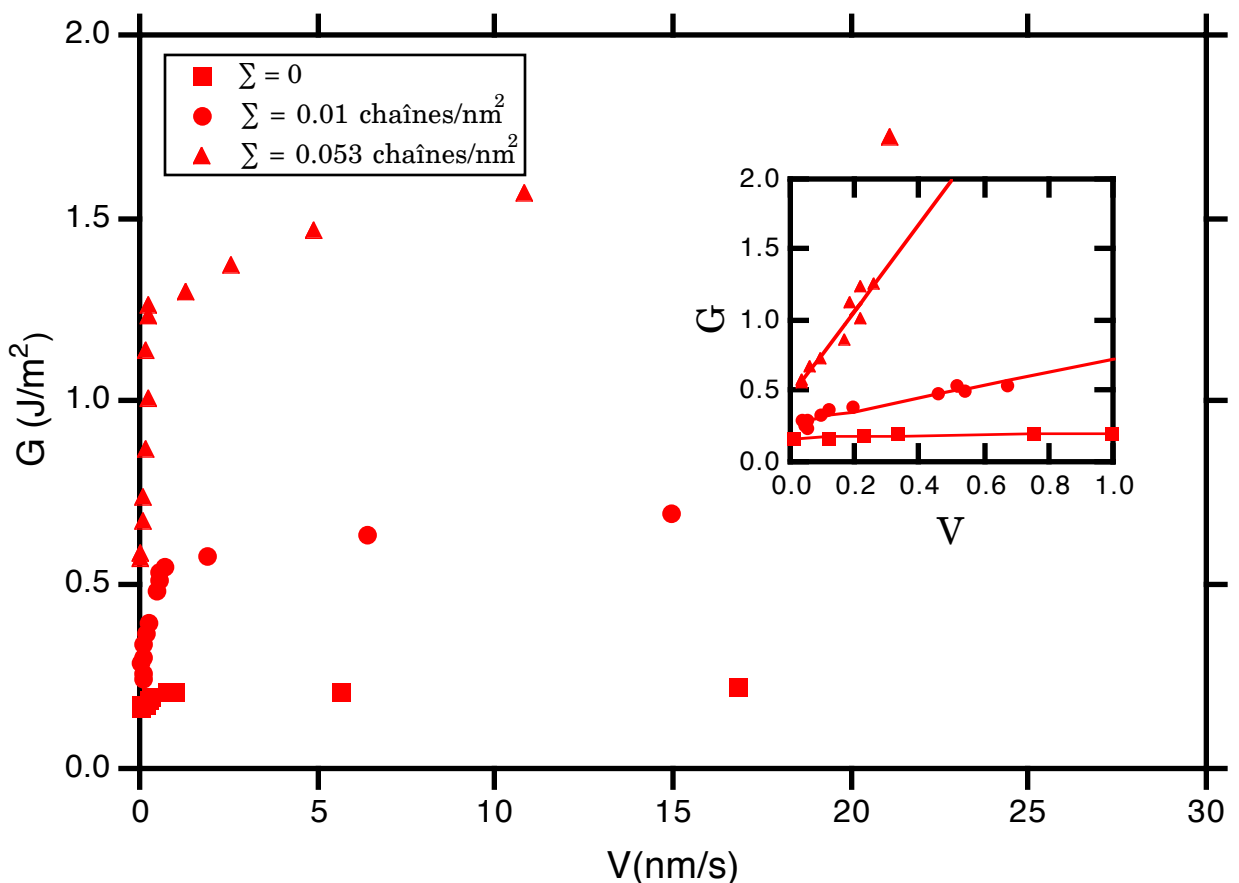


Figure 2: Mesure de l'énergie d'adhésion G en fonction de la vitesse d'avancement de la fissure V . Le graphique en insert met en évidence l'existence de deux régimes de vitesses.

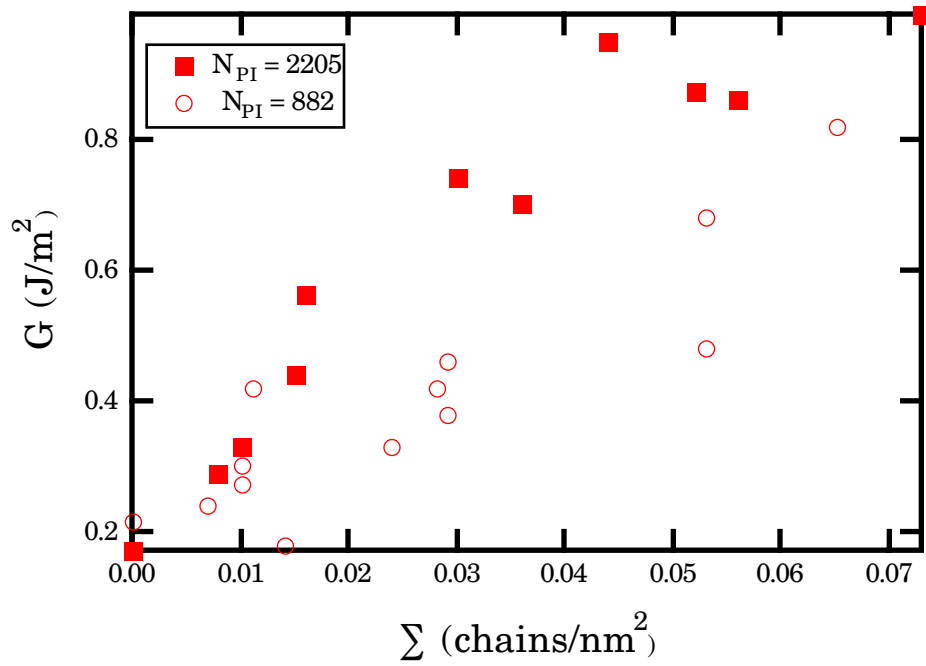


Figure 3: Mesure de l'énergie d'adhésion G_0 extrapolée à $V=0$ en fonction de la densité de chaînes à l' interface.

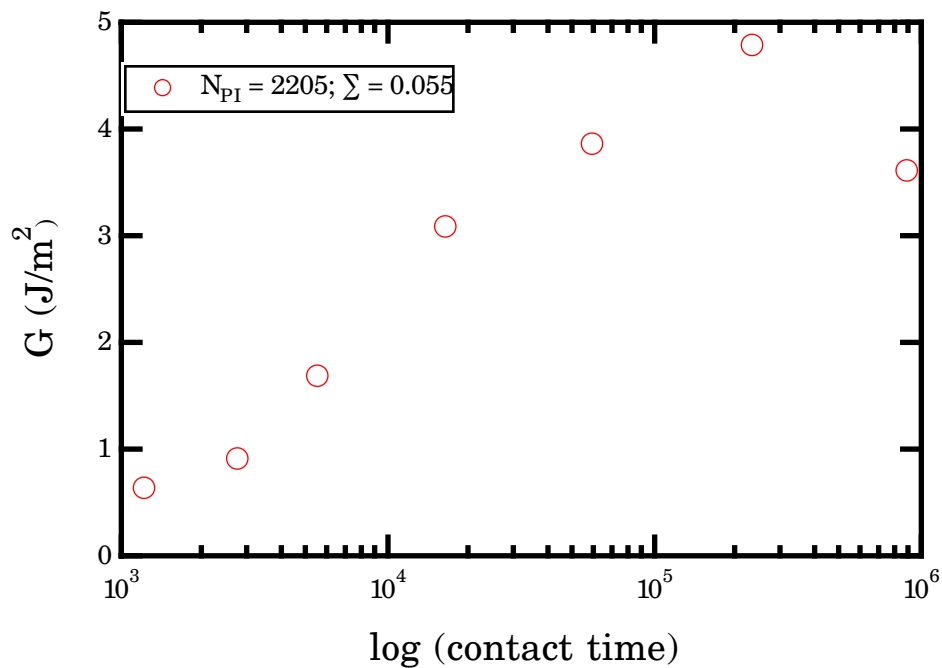


Figure 4: Variation de G_c avec le temps de contact mesuré à 15 nm/s, montrant un régime où G_c varie approximativement avec le temps de contact t_c .