

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCE PHYSIQUE ET DE L'INGÉNIEUR

par Jérémie TEISSEIRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Lasers, Matières et Nanosciences**

Tack de matériaux modèles

Soutenue le : 11 décembre 2006

Après avis de :

M. Christophe DERAİL
M. Elie RAPHAËL

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe BAROIS
M. Christophe DERAİL
M. Elie RAPHAËL
M. Cyprien GAY
M. Frédéric NALLET
M. Ludovic ODONI

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à Christophe Derail et Élie Raphaël de s'être chargés de la lourde tâche de rapporteur, merci de l'intérêt porté à mon sujet de thèse et de vos remarques intéressantes et constructives. Merci aussi à Philippe Barois et Ludovic Odoni de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury.

Je voudrais bien sûr remercier mes trois directeurs de thèse : Pascale Fabre, Cyprien Gay et Frédéric Nallet pour leur soutien tout au long de ces trois années. Merci pour votre disponibilité et votre patience face aux nombreuses questions que je vous posais. Merci de m'avoir appris ce qu'est la rigueur scientifique, avoir un esprit critique et en même temps une très grande ouverture d'esprit. Merci enfin pour votre bonne humeur. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous trois et je me souviendrais longtemps de nos discussions d'équipe et des fameuses journées "Tack sur Garonne".

Je voudrais aussi remercier les autres membres de l'équipe tack à savoir Sylwia à mon arrivée, qui m'a formé aux machines que je devais ensuite utiliser durant mes trois années de thèse. Merci pour ta disponibilité alors que tu finissais de rédiger ta thèse. Je sais maintenant que cette étape peut être prenante et exigeante. Merci à Thibaut pour ta gentillesse et enfin merci à Isabelle et à Guillaume pour votre soutien dans la dernière ligne droite de ma thèse.

Je remercie aussi la cellule instrumentation, l'atelier mécanique et le service info pour l'aide infinie apportée tout au long de ces trois années. Merci pour votre patience, votre efficacité et vos ondes positives qui permettaient de remettre les facétieux pégosimètres dans le droit chemin.

Merci aussi à l'ensemble des personnes du CRPP qui m'ont permis de passer trois années très agréables dans ce laboratoire et dont je me souviendrai longtemps.

Merci à Cécile pour son dynamisme et sa bonne humeur. Merci à Lydiane, Marie, Patrick et François pour les nombreuses soirées "loose" et la recherche du tétan d'or qui ont enrichi ma première année de thèse. Merci aussi à Pierre pour ses leçons de Go et les fameuses expériences de rhéologie en écoulement et oscillations. Merci aussi à Achod et à Damien pour votre soutien dans la dernière ligne droite à savoir la préparation de l'oral de thèse. Merci pour vos nombreux conseils et vos remarques constructives. Je peux vous

assurer que vous avez parfaitement rempli la mission confiée par Pascale. Merci enfin à tous les permanents et non-permanents pour la très bonne ambiance qui régnait au sein du laboratoire.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais pas ma famille pour sa présence et surtout Hélène pour son aide et son soutien durant les deux années de ma thèse et les quelques moments de doute.

Table des matières

I	Introduction générale	7
II	Généralités	11
1	Généralités sur le tack	13
1.1	Définition d'un adhésif sensible à la pression (PSA)	13
1.2	Évaluation de l'adhésion d'un PSA	14
1.2.1	Test de résistance au cisaillement	14
1.2.2	Test de pelage	15
1.2.3	Test de tack	15
1.3	Le test de "probe-tack"	17
1.3.1	Description du test de "probe-tack"	17
1.3.2	Les géométries	18
1.3.3	La courbe de tack	19
1.3.4	Courbe de tack typique et mécanismes de rupture associés	20
1.4	Rôle des différents paramètres expérimentaux	21
1.4.1	Température	21
1.4.2	Temps et pression de contact	22
1.4.3	Vitesse de traction	23
1.4.4	Influence des paramètres de surface	23
1.4.5	Conclusion	25
2	État de l'art sur le tack de liquides visqueux ou viscoélastiques	27
2.1	Les liquides simples	27
2.2	Les liquides viscoélastiques	30
3	Cavitation et fracture interfaciale : une histoire de seuil	33
3.1	Mécanismes de rupture	33
3.2	La cavitation	34
3.2.1	Historique du problème	34
3.2.2	Le seuil de cavitation	36
3.2.3	Diagramme de phases	37
3.3	La fracture	38

3.3.1	L'énergie de rupture d'une fracture interfaciale	38
3.3.2	Les seuils de fracture	39
3.4	Compétition entre la cavitation et la fracture	41
3.5	Critère de Dahlquist	44
3.6	Conclusion	44
III	Dispositif expérimental	45
4	Dispositif expérimental	49
4.1	Description des pégosimètres	49
4.1.1	Caractéristiques des pégosimètres utilisés	49
4.1.2	Le pégosimètre Zwick	50
4.1.3	Le pégosimètre multifonction	51
4.2	Protocole expérimental	53
4.2.1	Description d'une expérience de traction : test de probe tack	53
4.2.2	Effet du parallélisme	54
4.3	Traitement des données : effet de la complaisance du montage	55
4.3.1	Détermination de la position de l'indenteur $h(t)$	55
4.3.2	Détermination de la complaisance des montages	56
4.3.3	Conséquences de la complaisance du montage	57
IV	Huiles de silicones	61
5	Problématique	65
5.1	La démarche de l'équipe	65
5.2	Les matériaux modèles	66
5.2.1	Liquide newtonien	67
5.2.2	Matériau élastique	67
5.2.3	Fluide de Maxwell	68
5.2.4	Matériau élasto-plastique	69
5.3	Discussion	69
6	Principaux résultats obtenus par Sylwia Poivet	71
6.1	Les huiles de silicones	72
6.2	Mise en évidence de deux régimes	72
6.2.1	Effet de la vitesse de traction	72
6.2.2	Effet du confinement et de la viscosité	74
6.3	Le régime lent	74
6.3.1	Identification du mécanisme de rupture	74
6.3.2	Interprétation théorique	76
6.3.3	Discussion	79

6.4	Le régime rapide	81
6.4.1	Identification du mécanisme de rupture	81
6.4.2	La cavitation	83
6.4.3	Interprétation de la courbe de force	87
6.5	Le modèle théorique : diagramme de phases	91
6.5.1	L'équation d'évolution	92
6.5.2	Le régime visqueux	93
6.5.3	La cavitation	96
6.5.4	Le diagramme de phases	98
6.5.5	Comparaison du modèle théorique et des expériences	100
6.6	Conclusion	101
7	Déformation et rupture d'une huile de silicones très visqueuse	103
7.1	Dispositif expérimental	105
7.1.1	Caractérisation du matériau	105
7.1.2	Protocole expérimental	108
7.2	Mise en évidence des différents régimes	110
7.2.1	Effet de la vitesse de traction	110
7.2.2	Effet du confinement	112
7.2.3	Conclusion	113
7.3	Le régime lent	115
7.3.1	Identification des mécanismes de rupture	115
7.3.2	Comparaison de la courbe de force au modèle newtonien	116
7.3.3	Conclusion	116
7.4	Le régime intermédiaire	117
7.4.1	Identification du mécanisme de rupture	117
7.4.2	Interprétation et discussion	119
7.4.3	Conclusion	121
7.5	Le régime rapide	122
7.5.1	Identification du mécanisme de rupture	122
7.5.2	Interprétation de l'évolution des courbes de force	125
7.5.3	Conclusion	133
7.6	Diagramme de phases et évolution de la date du pic de force	135
7.6.1	L'équation d'évolution initiale	135
7.6.2	Les principaux types d'évolution	142
7.6.3	Déclenchement des mécanismes de rupture	152
7.6.4	La cavitation et sa cinétique	155
7.6.5	La fracture interfaciale interne	162
7.6.6	Construction du diagramme de phase	166
7.6.7	Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux	169
7.6.8	Conclusion	180

V	Mélanges d'huiles de silicones et de résines MQ	183
8	Mélanges d'huiles de silicones et résines MQ	185
8.1	Caractérisation des mélanges huile de silicones et résines MQ	186
8.1.1	Les résines MQ	186
8.1.2	Préparation des mélanges	187
8.1.3	Caractérisation des matériaux	189
8.1.4	Rhéologie des échantillons	200
8.2	Protocole expérimental des expériences de probe-tack pour les mélanges huile et résine MQ	217
8.2.1	Préparation de l'échantillon	217
8.2.2	Protocole d'une expérience de tack	217
8.2.3	Influence du temps de contact	218
8.2.4	Influence de la vitesse d'approche	226
8.3	Rôle de la concentration en résine sur l'adhésion des échantillons	229
8.3.1	Comparaison des phases de relaxation	229
8.3.2	Comparaison des courbes de traction	231
8.3.3	Conclusion	231
8.4	Échantillons de concentration inférieure ou égale à 45%	233
8.4.1	Influence de la vitesse de traction sur l'échantillon 25%.	233
8.4.2	Comparaison des échantillons de concentration inférieure ou égale à 45%	236
8.4.3	Conclusion	240
8.5	Échantillons 50% et 60%	241
8.5.1	Échantillon 50%	241
8.5.2	Échantillon 60%	246
8.5.3	Énergie d'adhésion	250
8.5.4	Conclusion	251
8.6	Le vieillissement	252
8.6.1	Échantillon 45%	252
8.6.2	Échantillon 60%	254
8.6.3	Échantillon 50% <i>n</i>	260
8.7	Conclusion	268
VI	Conclusion générale	271

Première partie
Introduction générale

Les adhésifs sensibles à la pression sont des matériaux capables de coller instantanément à une surface sous faible pression. Deux exemples bien connus sont le scotch[®] et les post-it[®].

Le tack d'un matériau est sa capacité à adhérer instantanément à une surface. Une bonne manière d'appréhender cette notion est de faire le test simple de poser son doigt sur la partie collante d'un morceau de scotch[®]. Alors la force ou l'énergie nécessaire pour retirer son doigt est dû au tack du scotch[®].

On comprend donc qu'un adhésif doit être à la fois suffisamment liquide pour établir un bon contact avec la surface sur laquelle il est déposé et solide pour résister à la traction. Ces deux propriétés opposées impliquent que les adhésifs doivent être des matériaux viscoélastiques.

Les propriétés de tack d'un adhésif sont délicates à prédire car elles dépendent à la fois des propriétés internes du matériau, qui impliquent des propriétés rhéologiques non-linéaires aux grandes déformations, mais aussi de la surface sur laquelle il est déposé et de la façon dont elles sont mesurées.

Dans ces conditions, de nombreuses études ont été réalisées sur des matériaux modèles permettant d'expliquer certains comportements universels dans le domaine de l'adhésion.

Avec une approche comparable, l'équipe dans laquelle j'ai travaillé a étudié le tack de liquide newtonien en utilisant des huiles de silicones de différentes viscosités. L'objectif était alors d'identifier les mécanismes de rupture qui pouvaient apparaître dans un liquide newtonien et grâce à un modèle théorique construit parallèlement, en expliquer les origines. L'équipe a ainsi pu observer et expliquer l'apparition de la cavitation qui est un mécanisme couramment observé lors de la rupture de véritables adhésifs. De plus, elle a pu comprendre son impact sur l'adhésion.

Dans cette étude, nous allons continuer cette approche en étudiant le tack de deux matériaux modèles : une huile de silicones de viscosité supérieure à celles utilisées précédemment et un mélange d'huile de silicones et de particules appelées résines MQ.

L'huile de silicones utilisée possède un comportement nettement plus viscoélastique que les huiles utilisées précédemment et doit nous permettre de nous rapprocher davantage d'un véritable adhésif. Nous chercherons à identifier l'apparition de mécanismes de rupture qui peuvent apparaître du fait de la viscoélasticité du matériau et nous élaborerons un nouveau modèle théorique qui prendra en compte cette viscoélasticité.

Les mélanges d'huile de silicones et de résine MQ sont l'un des procédés couramment utilisés dans l'industrie pour élaborer des adhésifs silicones. Ces mélanges sont alors réticulés pour permettre au matériau de résister au cisaillement. Durant cette étude, nous ne réticulerons jamais nos échantillons. Nous n'aurons donc, une fois encore, pas de véritables adhésifs, mais un matériau qui s'en rapproche de plus en plus. L'objectif sera ici d'étudier l'impact des résines MQ sur la rhéologie et sur l'adhésion des mélanges. Nous prendrons donc comme huile de silicones pour le mélange l'une des huiles étudiées précédemment dont le comportement est bien connu de l'équipe.

Afin de présenter notre travail, nous adopterons un plan en quatre parties :

La première partie est une partie bibliographique qui a pour objet de présenter de manière générale les propriétés de tack d'un adhésif. Elle se divise en trois chapitres. Nous présenterons tout d'abord ce qu'est le test de probe-tack utilisé pour cette étude et l'influence des différents paramètres expérimentaux. Puis nous ferons un état de l'art des études réalisées sur le tack des liquides simples et des liquides viscoélastiques. Enfin nous présenterons la notion de seuil des mécanismes de rupture qui est très utile pour notre modèle. Nous finirons ce chapitre par un travail réalisé au cours de cette étude sur la comparaison des seuils des différents mécanismes de rupture.

La seconde partie est constitué du seul chapitre 4 qui présente le dispositif expérimental utilisé pour cette étude.

La troisième partie présente les résultats obtenus sur les huiles de silicones. Elle se divise en trois chapitres. Le chapitre 5 détaille rapidement la problématique de l'équipe et précise la rhéologie des matériaux modèles utilisés. Le chapitre 6 résume les principaux résultats obtenus lors de l'étude de Sylwia Poivet sur les huiles de silicones de différentes viscosités. Le chapitre 7 présente les résultats obtenus, durant cette étude, sur l'huile de silicones plus visqueuses.

Enfin, la quatrième partie est constituée du seul chapitre 8 qui présente le travail réalisé sur les mélanges de l'huile de silicones 48v1M et des résines MQ.

Deuxième partie

Généralités

Chapitre 1

Généralités sur le tack

Dans ce chapitre, nous allons définir ce qu'est un adhésif sensible à la pression ou PSA (pour "Pressure Sensitive Adhesive" en anglais).

Nous verrons comment on peut mesurer l'adhésion de ces matériaux.

Et nous nous intéresserons tout particulièrement au test de "probe-tack" qui sera le test utilisé durant toute cette étude.

1.1 Définition d'un adhésif sensible à la pression (PSA)

La définition d'un PSA (Everaerts et Clemens ¹ (2002)) a été donnée au "Pressure Sensitive Tape Council" ² (1996) et comprend les points suivants :

- Un PSA doit posséder une adhérence permanente.
- Un PSA doit adhérer instantanément sous une faible pression de contact.
- Un PSA ne requiert pas une activation par hydratation, solvant ou température.
- Un PSA doit exercer une force importante de tenue.
- Un PSA ne doit pas laisser de résidu lors de son retrait.

Cette définition a pour but de différencier ces adhésifs des nombreux autres matériaux collants.

Un PSA doit posséder à la fois les propriétés d'un liquide pour établir un bon contact avec la surface sur laquelle il est déposé, et les propriétés d'un solide pour résister à la traction. De plus, ces deux comportements doivent exister sans aucune opération chimique ou autre. Les adhésifs sensibles à la pression doivent donc répondre à un certain nombre de critères pour répondre à ces fonctions.

¹Everaerts A.I., Clemens L.M., "Pressure sensitive adhesives" in : *Adhesion Science and Engineering*, Vol. II Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury and A.V. Pocius, eds. Elsevier, 465-534 (2002)

²PSTC : Glossary of Terms. *Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes*, Pressure Sensitive Tape Council, 1996

Leur formulation nécessite de prendre en compte ces caractéristiques. Ils sont principalement obtenus en formulant une base polymère avec des résines tackifiantes, des plastifiants et divers stabilisants. La base polymère leur confère la tenue mécanique. Les résines tackifiantes, généralement un oligomère totalement miscible au polymère, servent à augmenter leur collant ; les plastifiants (cires), quant à eux, sont utilisés pour apporter au joint souplesse et résistance au choc.

Il existe plusieurs bases de polymères utilisées dans l'industrie : le caoutchouc naturel, les copolymères à blocs, les acryliques, les huiles de silicones et quelques autres.

Enfin, les produits utilisant des adhésifs sensibles à la pression sont utilisés dans de très nombreux domaines dans la société moderne. On pourra citer en exemple la médecine avec les pansements, les patchs et les électrodes ou la signalisation avec les nombreux panneaux d'indication ou encore les très courantes étiquettes auto-collantes comme les post-it® ou le scotch®.

1.2 Évaluation de l'adhésion d'un PSA

Les performances d'un PSA sont généralement déterminées par trois tests (Creton ³, 1997) :

- **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 en cisaillement sous déformations excessives,
- **le pelage**, qui teste les propriétés d'adhésion aux temps longs : on mesure la force (ou l'énergie) à fournir pour décoller l'adhésif d'une surface,
- **le tack** (Creton ⁴, 2002), 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).

1.2.1 Test de 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 alors le temps t nécessaire à la rupture de l'assemblage (voir la figure 1.1).

Ce test évalue la résistance au fluage de l'adhésif et nous informe sur les propriétés cohésives de l'adhésif aux temps longs. Le paramètre expérimental important est ici le poids imposé. D'un point de vue pratique, on peut vouloir déterminer la température à laquelle le joint cède instantanément : on parle de SAFT : Shear Adhesion Failure Temperature.

³Creton C., *Materials Science of Pressure Sensitive Adhesives*, 1st ed ; Meijer, H.E.H., Ed., VCH :Weinheim, Vol 18, 707-741 (1997)

⁴Creton C., Fabre P., "Tack" in : *Adhesion Science and Engineering*, Vol. I : The Mechanics of Adhesion, D.A. Dillard and A.V. Pocius, 535-576 (2002)

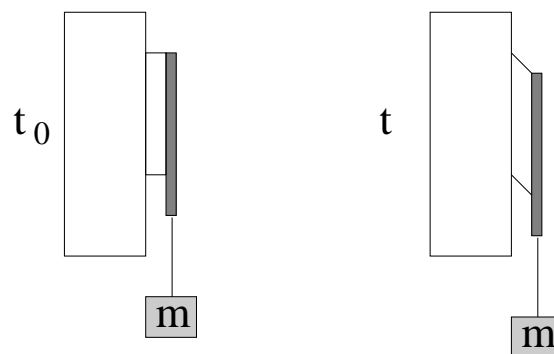


FIG. 1.1 – Test de résistance au cisaillement

1.2.2 Test de pelage

Le test du 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 (typiquement une demi-heure), le ruban adhésif est retiré à une vitesse V et sous un angle donné Θ (souvent 90 ou 180 degrés) par rapport au plan du substrat (voir la figure 1.2).

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

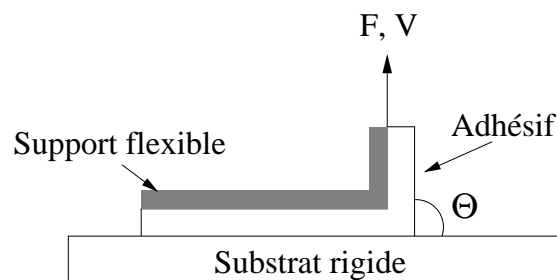


FIG. 1.2 – Test de pelage

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

1.2.3 Test 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 mesurable avec une surface sous l'effet d'une faible pression de contact" (ASTM D 1878-61T).

Par définition donc, les matériaux qui ont du tack sont collants au toucher. Toutes les méthodes permettant de mesurer le tack d'un matériau cherchent donc à reproduire de manière quantifiable le test "du pouce" qui est mis en contact avec la surface de l'adhésif puis retiré ultérieurement.

Les principales méthodes expérimentales utilisées pour quantifier le tack peuvent être divisées en deux catégories :

Tout d'abord il existe les méthodes qui mesurent une seule valeur caractéristique du tack du matériau et qui permettent la comparaison rapide des différents adhésifs testés. Les paramètres expérimentaux de ces expériences sont raisonnablement reproductibles mais ne peuvent généralement pas être contrôlés de manière indépendante. Ces tests sont :

- **Le tack à la bille** (voir la figure 1.3 a), le plus ancien (Dow ⁵ 1954) dans lequel 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 reliée à son tack : plus la distance parcourue par la bille sera courte, plus l'adhésif aura du tack.
- **Le tack à la boucle** qui permet de mesurer la force maximale à exercer pour séparer une bande adhésive souple mise en contact avec un substrat (voir la figure 1.3 b).

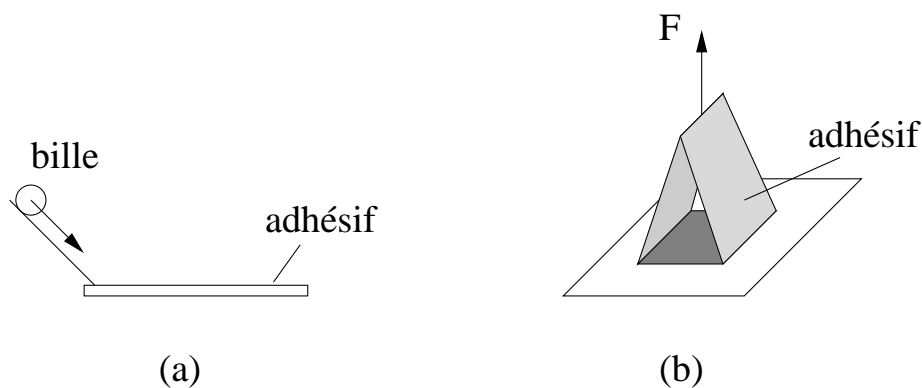


FIG. 1.3 – À gauche (a) : tack à la bille, à droite (b) : tack à la boucle

Enfin, l'autre catégorie est représentée par **le test de probe-tack** qui permet de contrôler les paramètres expérimentaux de l'expérience indépendamment les uns des autres. Parce que ce test est celui qui donne le plus d'informations et est plus rigoureux, nous l'avons utilisé durant cette étude. Il fait donc l'objet d'une description détaillée dans les paragraphes suivants.

⁵Dow J., *J. Proc. Inst. Rub. Ind.*, **1**, 105 (1954)

1.3 Le test de "probe-tack"

1.3.1 Description du test de "probe-tack"

Afin de sonder l'adhésion instantanée du matériau, le test de "probe-tack" (voir la figure 1.4) 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) à une vitesse V_a d'un film mince d'adhésif (typiquement d'une épaisseur de $100 \mu\text{m}$) jusqu'à ce que celle-ci exerce une force de contact nominale F_c .
- **une étape de relaxation** : on laisse la sonde en contact avec l'adhésif pendant un temps t_c . Cette étape s'effectue classiquement soit à déplacement constant (le déplacement de la sonde est stoppée lorsque $F = F_c$, la force a tendance à diminuer légèrement par relaxation de l'adhésif), soit à force F_c constante (le déplacement est asservi de sorte à maintenir F_c constante). Ces deux premières étapes visent à établir rapidement le contact entre la sonde et l'adhésif.
- **une étape de traction** : on éloigne la sonde à vitesse constante V .

Les différents paramètres V_a , F_c , t_c et V peuvent être variés indépendamment les uns des autres et durant chacune des étapes on mesure l'évolution de la force ainsi que la position de la sonde en fonction du temps.

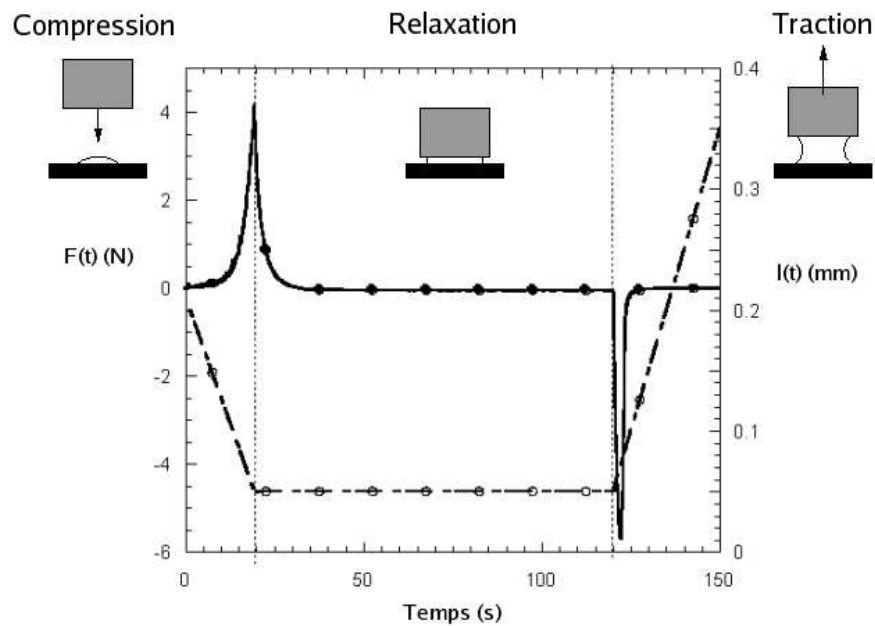


FIG. 1.4 – Courbe expérimentale de tack obtenue durant un test de probe tack à indenteur plat. On mesure la force (\bullet) et la position de la sonde (\circ) en fonction du temps.

1.3.2 Les géométries

Dans un test de "probe-tack", deux géométries sont classiquement disponibles : la portion de la sonde qui est mise en contact avec l'adhésif peut être plane ou sphérique.

Le choix de la géométrie est très important. Il va jouer un rôle sur le parallélisme entre la sonde et le substrat, ainsi que sur le confinement de l'adhésif. Ces paramètres peuvent influencer le type de mécanisme de rupture apparaissant durant la traction (Crosby ⁶, 2000).

Sonde sphérique : Test JKR

La méthode utilisant une sonde hémisphérique est appelée méthode JKR, du nom de ses inventeurs Johnson, Kendall et Roberts (Johnson ⁷, 1971).

Cette géométrie présente l'avantage de résoudre le problème du parallélisme, paramètre souvent limitant pour la formation reproductible d'un lien adhésif.

De plus, dans le cas des adhésifs suffisamment élastiques, cette géométrie permet d'étudier quantitativement la propagation d'une fracture interfaciale circulaire dès son apparition et donne accès au paramètre G_0 , le taux de restitution d'énergie (Crosby ⁸, 1999), qui caractérise les interactions entre l'adhésif et la sonde.

De par les contraintes induites à l'adhésif, cette géométrie est la plus appropriée aux PSA relativement élastiques.

Sonde plane

Pour les systèmes mous et très viscoélastiques, le choix d'une sonde plate est préférable. En effet, la répartition des contraintes étant relativement uniforme avec cette géométrie 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. La première référence est le "Polyken Probe Tack" développé par Hammond (Hammond ⁹, 1964). Pour ce test la force de contact est contrôlée en posant un poids sur l'adhésif. Diverses améliorations furent apportées.

Zosel notamment, a réussi à contrôler de nombreux paramètres (utilisation d'une enceinte thermorégulée, d'un montage à déplacement contrôlé, etc) qui ont permis une meilleure compréhension des paramètres et des phénomènes relatifs au tack (Zosel ^{10 11}, 1985, 1989).

⁶Crosby A., Shull K.R., Lakrout H., Creton C., *J. Appl. Phys.*, **88**, 2956-2966 (2000)

⁷Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., *Proc. Royal Society of London, series A : Mathematical and Physical Sciences*, **A234**, 301 (1971)

⁸Crosby A., Shull K.R., *J. Polym. Sci : PartB, Polym. Phys.*, **37**, 3455-3472 (1999)

⁹Hammond F.H., *ASTM Special Technical Publication*, **360**, 123-134 (1964)

¹⁰Zosel A., *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541-553 (1985)

¹¹Zosel A., *J. Adhesion*, **30**, 135-149 (1989)

Mais ce n'est que récemment que Lakrouit et Creton, grâce à un montage optique filmant l'adhésif à travers la plaque de verre sur laquelle il est déposé, ont mis en évidence les différents mécanismes intervenant lors du décollement (Lakrouit ¹², 1999).

Une autre technique, le MOTT, Mechanical-Optical Tack Tester, a permis quant à elle de relier la courbe de force à l'aire réelle de contact grâce à la réflexion d'un faisceau lumineux à l'interface indenteur/échantillon, l'indenteur utilisé étant transparent (Tordjeman ¹³, 2000).

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 (Portigliatti ¹⁴, 2000).

Le "probe-tack" à indenteur plat étant le test que nous avons utilisé, les résultats obtenus avec cette méthode font l'objet de la suite de cette étude bibliographique.

1.3.3 La courbe de tack

Durant l'expérience de tack, l'étape qui nous intéressera tout particulièrement sera l'étape de traction durant laquelle la force mesurée représente la résistance de l'échantillon à la traction. Nous aurons alors accès, dans les coordonnées brutes de la mesure, à la force due à la traction en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ¹⁵.

L'allure de cette courbe de force donne de nombreux renseignements sur l'adhésion de l'adhésif testé.

Les courbes de tack sont souvent représentées en utilisant des paramètres renormalisés à savoir la contrainte en fonction du déplacement (voir la figure 1.5). La contrainte σ est souvent calculée comme la force F normalisée par l'aire de contact *maximale* A_{max} atteinte entre l'adhésif et la sonde. Le déplacement est $h_0 - h(t)$ avec h_0 l'épaisseur initiale de l'adhésif.

Cette courbe de contrainte nous donne accès à plusieurs paramètres permettant de quantifier les propriétés de tack de l'adhésif :

- la contrainte maximale atteinte σ_{max} ,
- le déplacement maximal atteint ϵ_{max} ,
- l'énergie d'adhésion G_{tack} par unité de surface, donnée par l'intégrale de la courbe. Cette énergie représente l'énergie nécessaire à la séparation de l'assemblage adhésif/indenteur.

¹²Lakrouit H., Sergot P., Creton C., *J. Adhesion*, **69**, 307-359 (1999)

¹³Tordjeman Ph., Papon E., Villenave J.J., *J. Polym. Sci. : Part.B, Polym. Phys.*, **38**, 1201-1208 (2000)

¹⁴Portigliatti M., Hervet H., Léger L., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.1**, Série IV, 1187-1196 (2000)

¹⁵Nous verrons plus tard que la complaisance de la machine joue ici un rôle important sur la courbe de tack.

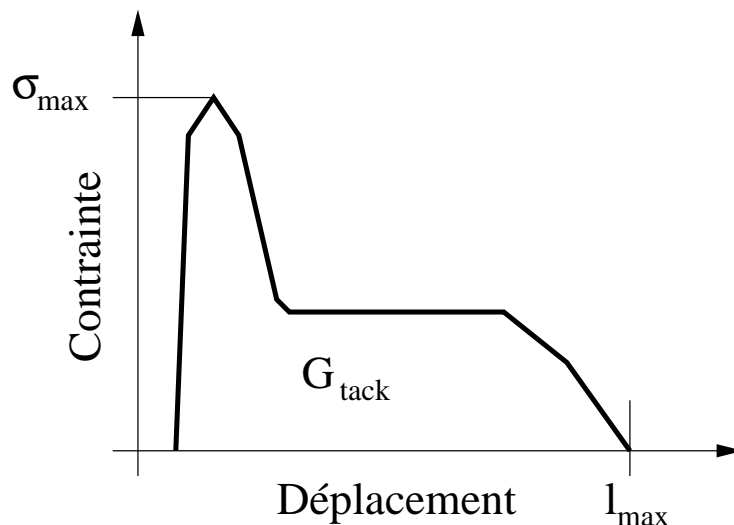


FIG. 1.5 – Courbe de tack et paramètres descriptifs

Enfin, une dernière information importante pour l'adhésion d'un adhésif, non présente dans la mesure de la force de traction, est le type de rupture de l'adhésif. Schématiquement, il existe deux types de rupture possibles :

- **la rupture cohésive** lorsque la rupture se fait dans la masse de l'adhésif. Il reste alors du matériau des deux côtés : sur la sonde et sur le support.
- **la rupture adhésive** lorsque la rupture se fait à l'une des interfaces. Il reste alors du matériau uniquement sur l'un des côtés : sur la sonde ou sur le support.

Le type de rupture est généralement défini de manière visuelle en regardant s'il reste du polymère sur l'une des interfaces après la rupture.

1.3.4 Courbe de tack typique et mécanismes de rupture associés

La 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.

Lakrout *et al* (Lakrout, 1999) ont pu observer, grâce à un montage optique, les mécanismes de rupture apparaissant au cours de la traction. Ils ont alors associé ces mécanismes aux différentes étapes de la courbe de tack (voir la figure 1.6).

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 ensuite de façon moins rapide et passe par un maximum. Cette

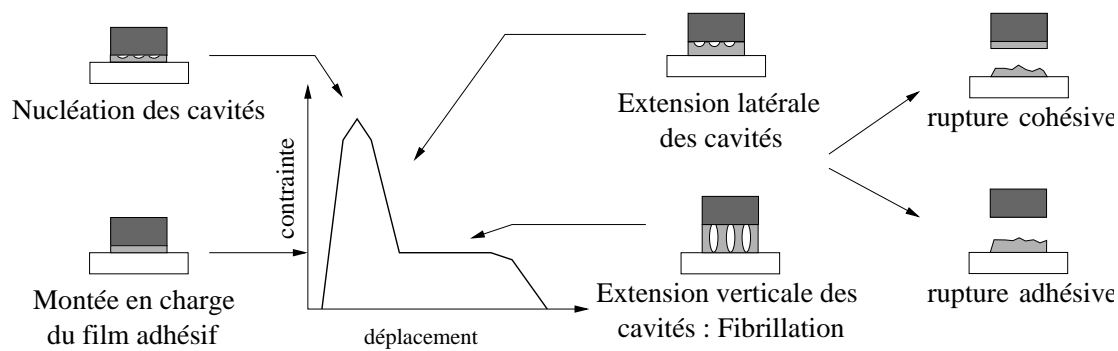


FIG. 1.6 – Courbe de tack standard et phénomènes associés

séquence est associée à la nucléation de cavités qui apparaissent dans le volume de l'adhésif ou à l'interface adhésif/indenteur.

- Durant la décroissance de la force, ces cavités grandissent de façon isotrope.
- Elles s'allongent ensuite dans le sens de la traction (extension verticale des cavités). On tire alors sur les murs d'adhésifs qui entourent ces bulles : ce phénomène, aussi appelé fibrillation, est associé au plateau de contrainte.
- Enfin, la force chute lors de la rupture du lien. La rupture peut être adhésive ou cohésive.

1.4 Rôle des différents paramètres expérimentaux

L'un des avantages du test de "probe-tack" est de pouvoir faire varier l'un des paramètres expérimentaux indépendamment des autres. Ainsi, de nombreux paramètres peuvent être changés : la température, la vitesse d'approche, la pression de contact, le temps de contact, la vitesse de traction et les interfaces.

Nous allons ici rappeler rapidement l'impact de ces différents paramètres sur l'adhésion (Creton, 2002) :

1.4.1 Température

La température optimale T_m a été mise en évidence par Zosel ¹⁶ (1992).

- 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 assurée mais le matériau manque de cohésion pour résister à de grandes déformations sans rompre dans sa masse.

¹⁶Zosel A., *Adv. Pressure Sensitive Adhes. Technol.*, **1**, 92-127 (1992)

La figure 1.7 schématise la température optimale. elle se situe en pratique très au-dessus de la T_g des polymères (Chu ¹⁷, 1989).

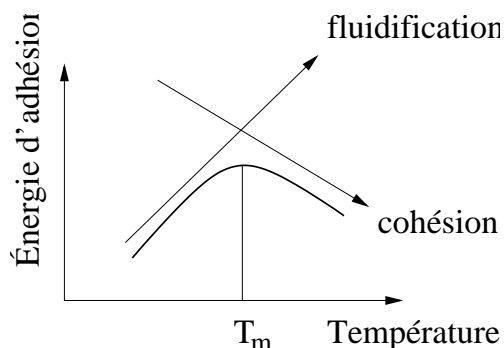


FIG. 1.7 – Représentation schématique de l'influence de la température sur le tack.

1.4.2 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.

Zosel (Zosel, 1992) a étudié l'influence du temps de contact sur l'adhésion. Il a observé que l'énergie d'adhésion augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre un seuil au-delà duquel elle ne varie plus. Il interprète cette augmentation de l'énergie d'adhésion par une augmentation de l'aire réelle de contact du fait du fluage du matériau.

Plus précisément, des études ont montré par la suite (Creton et Leibler ¹⁸ (1996) et Zosel ¹⁹ (1998)) que ce qui importait réellement était le rapport du temps de contact au temps de relaxation de l'adhésif. Ainsi, au cours de la phase de relaxation, l'adhésif relaxe plus ou moins suivant le temps de contact. Lorsque l'aire macroscopique de contact est gardée constante, l'énergie d'adhésion peut donc augmenter grâce à la relaxation du matériau. De plus, une fois que les contraintes ont relaxé dans l'échantillon, le temps de contact n'a plus d'influence sur le tack : l'énergie d'adhésion ne varie plus.

Nous présenterons, durant cette étude (voir paragraphe 8.19), l'influence du temps de contact sur la relaxation des contraintes dues à la phase de compression et nous montrerons les effets que cela peut avoir sur l'adhésion de l'échantillon.

¹⁷Chu S.G., Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives. In : Satas, D. (Ed.), *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 191 (1989)

¹⁸Creton C., Leibler L., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **34**, 545-554 (1996)

¹⁹Zosel A., *Int. J. Adhes. Adh.*, **18**, 265-271 (1998)

1.4.3 Vitesse de traction

Lakrouit et al.²⁰ (2001) introduisent dans le cas de polymères linéaires monodisperses la notion de fréquence efficace, à savoir la fréquence à laquelle est soumis l'échantillon durant la traction, qu'ils définissent par $f_{eff} = V/h_0$ où V est la vitesse de traction et h_0 est l'épaisseur initiale de l'échantillon.

Il semble cependant que le problème soit plus complexe car :

- La complaisance de la machine joue un rôle non négligeable sur le déplacement effectif de l'indenteur. La vitesse de traction V évolue donc au cours de la traction.
- La déformation du matériau est inhomogène durant l'expérience. Les bords sont plus cisailés et donc plus sollicités que le centre de l'échantillon. La fréquence de sollicitation n'est donc pas homogène dans l'échantillon.

Plusieurs expériences montrent que l'augmentation de la vitesse de traction agit sur les mécanismes de rupture apparaissant durant la traction. Ondarçuhu²¹ (1997), Zosel (Zosel, 1998) et Lakrouit *et al* (Lakrouit, 1999) ont remarqué sur des systèmes différents que l'augmentation de la vitesse faisait évoluer la rupture d'un régime de fibrilles qui tiennent sur de longues distances, à un régime de fractures interfaciales qui décollent rapidement l'échantillon. Dans le même temps la rupture évolue d'une rupture cohésive à une rupture adhésive.

Dernièrement, Poivet *et al*^{22 23} (2003, 2004) ont montré que dans un liquide newtonien l'augmentation de la vitesse de traction entraînait une transition entre un régime de digitation et un régime de cavitation. Ils ont de plus corrélé l'impact de la vitesse de traction à la dépression apparaissant dans l'échantillon à cause de l'écoulement et ont pu expliquer ainsi la transition entre ces deux régimes.

La vitesse de traction sera l'un des paramètres les plus utilisés de cette étude.

1.4.4 Influence des paramètres de surface

Nous avons considéré jusqu'à maintenant uniquement les paramètres de l'expérience (T , t_c , P_c et v) et quelques aspects de la rhéologie du matériau (fluage) plutôt que la chimie ou la rugosité des surfaces pour comprendre le tack des adhésifs.

On sait cependant que ces deux paramètres peuvent jouer un rôle sur le tack d'un adhésif en influençant la surface du contact entre la sonde et l'échantillon et l'évolution des mécanismes de rupture qui apparaissent durant la traction.

Ces effets restent cependant très complexes et ils sont souvent corrélées à l'adhésif utilisé. Il est donc encore difficile de connaître précisément les effets de ces paramètres.

²⁰Lakrouit H., Creton C., Ahn D., Shull K.R., *Macromolecules*, **34**, 7448-7458 (2001)

²¹Ondarçuhu T., *J. Phys. II*, **7**, 1893 (1997)

²²Poivet S., Nallet F., Gay C., Fabre P., *Europhys. Lett.*, **62**, 244 (2003)

²³Poivet S., Nallet F., Gay C., Teisseire J., Fabre P., *Eur. Phys. J.E.*, **15**, 97 (2004)

Traitement des plaques

Pour que les interactions avec la surface soient suffisantes, Zosel a montré que les meilleurs résultats (en terme 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 (Zosel, 1985).

Dernièrement, Crosby *et al* (Crosby, 2000) et Creton *et al.*²⁴ (Creton, 2001) ont mis en évidence l'importance du terme G_0 appelé taux de restitution de l'énergie qui correspond à l'énergie minimale au-delà de laquelle une fracture peut se propager à l'interface, sur les mécanismes de rupture observés. Nous en reparlerons en détail dans le chapitre 3.

Rugosité des plaques ou de l'échantillon

Greenwood et Williamson²⁵ (Greenwood, 1966) ont été les premiers à mesurer et à considérer la rugosité d'une surface dure métallique.

Fuller et Tabor²⁶ (Fuller, 1975) ont étudié l'effet de la rugosité sur l'adhésion pour un matériau parfaitement élastique en s'appuyant sur la description de Greenwood des surfaces rugueuses.

Puis Creton et Leibler (Creton, 1996) et Hui et al²⁷ (2000) ont calculé pour un matériau viscoélastique comment évoluait l'aire de contact de l'échantillon en fonction de la rugosité, du temps de contact et de la pression de contact. Ils ont alors montré l'impact de l'aire réelle de contact entre l'indenteur et l'échantillon sur l'adhésion de l'échantillon. Ce modèle semble cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus par Zosel²⁸ (1997).

Cependant, le contact n'est jamais parfait et des bulles d'air peuvent être piégées durant l'établissement du contact entre l'indenteur et l'échantillon et jouer ensuite le rôle de ventouses durant la traction renforçant ainsi l'adhésion de l'adhésif (Gay et Leibler²⁹ 1999).

De même, des expériences réalisées par Hooker et al.³⁰ (1999) montrent que la rugosité peut piéger les cavités et favoriser la fibrillation en bloquant la progression des fractures interfaciales.

Plus récemment encore, Chiche *et al.*³¹ (2000) ont réalisé des expériences avec des indenteurs de rugosité contrôlée et des échantillons rugueux. Ils montrent que la rugosité joue un rôle sur l'apparition et le développement des cavités et sur la forme de la courbe de force.

²⁴Creton C., Hooker J., Shull K.R., *Langmuir*, **17**, 4948-4954 (2001)

²⁵Greenwood J.A., Williamson J.B.P., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **A295**, 301 (1966)

²⁶Fuller K.N.G., Tabor D., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **A345**, 327 (1975)

²⁷Hui C.Y., Lin Y.Y., Baney J.M., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **38**, 1485-1495 (2000)

²⁸Zosel A., *J. Adhesion Sci. Tech.*, **11**, 1447-1457 (1997)

²⁹Gay C., Leibler L., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 936-939 (1999)

³⁰Hooker J.C., Creton C., Tordjeman P. Shull K.R., *Proceeding of 22nd Annual Meeting of the Adhesion Society ; Panama City ; 415-417 (1999)*

³¹Chiche A., Pareige P., Creton C., *C.R. Acad. Sci. Paris, IV*, **1**, 1197-1204 (2000)

Il semble y avoir ici encore un compromis entre une surface trop rugueuse, qui ne permettra pas d'établir un contact suffisant entre l'adhésif et l'indenteur, et une surface trop lisse qui favorisera la propagation de fissures au détriment de la fibrillation.

1.4.5 Conclusion

Cette partie nous a permis de définir ce qu'était un PSA ou adhésif sensible à la pression.

Nous avons de plus présenté les différents tests utilisés pour étudier l'adhésion de ces matériaux et tout particulièrement le test de probe tack que l'on utilisera durant cette étude.

Nous avons vu ensuite l'impact des différents paramètres expérimentaux qui peuvent être modifiés indépendamment les uns des autres, sur l'adhésion.

De nombreux points restent cependant à éclaircir. Le tack est en effet un problème complexe faisant intervenir à la fois les propriétés macroscopiques mais aussi microscopiques du matériau.

Chapitre 2

État de l'art sur le tack de liquides visqueux ou viscoélastiques

Comme nous venons de le voir les adhésifs PSA doivent pouvoir établir un bon contact lors de l'élaboration du lien adhésif puis garder, durant la traction, une bonne cohésion pour leur permettre de se déformer beaucoup sans rompre prématurément. Ce sont donc des matériaux qui possèdent des propriétés viscoélastiques complexes pour avoir ce double comportement liquide et solide nécessaire pour les propriétés de tack. La prédiction du tack de ces matériaux est donc souvent difficile notamment à cause des grandes déformations induites par le test de tack qui font intervenir leur rhéologie non-linéaire.

De nombreuses études se sont alors orientées sur l'adhésion de matériaux modèles. En effet ces matériaux permettent de mettre en évidence les phénomènes universels qui se produisent durant la traction tout en donnant les moyens de modéliser et donc de comprendre l'origine de ces phénomènes. Cela permet ensuite de tenter d'expliquer l'adhésion de véritables adhésifs sensibles à la pression.

Une grande partie de ces études a été réalisée sur des polymères linéaires fondus de masses variables qui peuvent se comporter suivant la sollicitation à laquelle ils sont soumis comme de simples liquides newtoniens ou comme des liquides viscoélastiques.

Cette thématique étant la base du travail de l'équipe, nous nous intéresserons ici en particulier aux expériences de "probe-tack" réalisées sur ces matériaux modèles.

2.1 Les liquides simples

Krenceski et Johnson ¹ (Krenceski, 1989) et Zosel (Zosel, 1992) ont réalisé des expériences sur des homopolymères isomoléculaires de masse de chaînes variable.

¹Krenceski M.A., Johnson J.F., *J. F. Polym. Engng. Sci.*, **29**, 36 (1989)

Zosel, à partir d'expériences sur du polyisobutylène de masses molaires comprises entre $M_w = 4.10^3$ g/mol et $M_w = 5.10^6$ g/mol, a montré que l'énergie de tack présentait un optimum pour la masse de $M_w = 5.10^4$ g/mol. Il explique ses résultats par le fait que les chaînes de masses faibles sont trop courtes pour être enchevêtrées. L'échantillon se comporte alors comme un liquide simple. Inversement, lorsque les chaînes sont de tailles plus importantes, elles sont enchevêtrées et l'échantillon évolue vers un comportement élastique. L'optimum est donc entre ces deux extrêmes.

Bohr *et al*² (Bohr, 1994) ont réalisé plusieurs expériences sur des liquides de différentes viscosités dans une géométrie similaire à celle du test de probe tack : les liquides étaient confinés entre deux plaques planes dont l'une est tirée à vitesse constante. Une caméra permet d'observer l'évolution de l'échantillon au cours de la traction mais aucune mesure de force n'est faite. Ils ont mis en évidence l'apparition et la propagation de doigts d'air dans l'échantillon durant la traction, ainsi que l'apparition de la cavitation pour une grande vitesse de traction.

Francis et Horn³ (2001) furent, quant à eux, les premiers à proposer une méthode pour modéliser la courbe complète force-déplacement d'un test de probe-tack en géométrie JKR dans le cas d'un liquide newtonien. Ils ont pour cela calculé la force visqueuse induite par l'écoulement de l'échantillon sous traction et ont considéré cette force égale à la force transmise par le capteur de force modélisé par un ressort élastique. Ils ont alors mis en évidence que le pic de force mesuré expérimentalement était dû à la complaisance de la machine. Ils ont démontré le rôle important de la complaisance de la machine sur la courbe de force.

Tirumkudulu *et al*⁴ (Tirumkudulu, 2003) ont corrélé des expériences de traction réalisées sur deux liquides newtoniens de viscosités différentes (huile minérale $\eta_{hm} = 1.8$ Pa.s et huile de silicones $\eta_{hs} = 59.3$ Pa.s) aux courbes complètes force-déplacement et déplacement-temps en tenant compte de la complaisance de la machine.

De plus, ils ont observé l'apparition de cavités dans l'échantillon au cours de la traction. L'origine de la cavitation est due, d'après eux, à la décroissance de la pression dans l'échantillon induite par les écoulements dus à la traction. Lorsque la pression devient inférieure à la pression de la vapeur saturante du matériau, des cavités apparaissent. Ils ont remarqué cependant que cette limite ne semblait pas valide pour les liquides très visqueux (huile de silicones). Alors, en modélisant l'évolution du rayon d'une cavité dans l'échantillon au cours de la traction et en calculant son impact sur le champ de pression présent dans l'échantillon, ils ont pu calculer l'évolution de la force au cours de la traction avec la présence de cavités. Ils ont alors obtenu une bonne adéquation entre les expériences et la théorie.

²Bohr J., Brunak S., Norretranders T., *Europhys. Lett.*, **25**, 245-252 (1994)

³Francis B.A., Horn R.G., *J. Appl. Phys.*, **89**, 4167 (2001)

⁴Tirumkudulu M., Russel W.B., Huang T.J., *Phys. Fluids*, **15**, 1588 (2003)

Dans le même temps, Poivet *et al* (Poivet, 2003 et 2004) ont mis en évidence, sur des huiles de silicones de différentes viscosités (entre $\eta = 5$ Pa.s et $\eta = 1000$ Pa.s), une transition en fonction de la vitesse de traction entre deux régimes : un régime de digitation et un régime de cavitation. De plus, ils ont montré l'impact de ces mécanismes sur les courbes de forces.

Ils ont ensuite modélisé (Poivet, 2004) l'évolution complète de la force et du déplacement au cours de la traction et expliqué l'apparition de la cavitation avec l'augmentation de la vitesse de traction. Ils ont aussi élaboré un diagramme de phase prédisant les différents régimes atteignables par l'échantillon et prédit l'évolution du pic de force en fonction de ces différents régimes.

Le travail réalisé par Sylwia Poivet étant la base de cette thèse, nous exposerons en détail son travail dans le chapitre 6.

Dans le même temps, Derks *et al* ⁵ (Derks, 2003) se sont intéressés quant à eux à l'apparition et la propagation de la digitation dans un liquide newtonien (huile de silicones $\eta = 92$ Pa.s) et un fluide à seuil (gel de polymères dans l'eau). Ils ont aussi été les premiers à appliquer, dans le cadre d'un test de "probe-tack" à sonde plane, les calculs de Francis et Horn pour la détermination de la courbe force - déplacement. Leurs résultats montrent un effet faible de la digitation sur les courbes de force pour le liquide newtonien et fort pour le fluide à seuil.

Récemment Lindner *et al* ⁶ (Lindner, 2005) ont étudié l'évolution non linéaire des doigts au cours de la traction et Amar et Bonn ⁷ (Amar, 2005) ont étudié la croissance en trois dimension des doigts dans l'échantillon au cours de la traction. Ces études, bien que donnant une interprétation plus juste de la digitation durant la traction, surestiment systématiquement le nombre de doigts apparaissant durant la traction. Enfin, dernièrement, Oliviera et Miranda ⁸ (2006) ont modélisé des expériences similaires avec un ferrofluide et ont pu influencer les instabilités créées par la traction grâce à des champs magnétiques. Ils ont alors mis en évidence le rôle des contraintes normales (visqueuses et magnétiques) sur l'apparition de l'instabilité et notamment le nombre de doigts. La description de l'apparition de doigts d'air et leur propagation dans des matériaux modèles reste encore un problème ouvert et fort intéressant.

Enfin, Shull et Creton ⁹ (2004) ont récemment résumé la plupart de ces résultats obtenus sur des matériaux modèles et les ont comparés à ceux obtenus sur de véritables adhésifs.

⁵Derks D., Lindner A., Creton C., Bonn D., *J. Appl. Phys.*, **93**, 1557 (2003)

⁶Lindner A., Derks D., Shelley J., *Phys. fluids*, **17**, 072107 (2005)

⁷Ben Amar M., Bonn D., *Physica D*, **209**, 1 (2005)

⁸Oliviera R.M., Miranda J.A., *Phys. Review E.*, **73**, 036309 (2006)

⁹Shull K.R., Creton C., *J. Polym. Sci. B*, **42**, 4023 (2004)

2.2 Les liquides viscoélastiques

Pour se rapprocher d'un véritable adhésif tout en restant sur des matériaux modèles, des études se sont basées sur des matériaux liquides viscoélastiques. Il s'agit toujours de polymères linéaires mais de grandes masses et donc fortement enchevêtrés.

Ces matériaux possèdent alors un temps de désenchevêtrement τ qui devient suffisamment important pour influencer les expériences de tack. Avant ce temps, le matériau a un comportement élastique (plateau caoutchoutique). Au-delà de ce temps, l'échantillon coule comme un liquide.

Ces matériaux présentent en général de bonnes propriétés de tack mais ne résistent pas au cisaillement puisqu'ils sont liquides et ne font donc pas de bons adhésifs.

L'étude de Zosel (Zosel, 1992) sur l'effet de la masse des chaînes de polymères évoquée plus haut permet de passer d'un liquide simple à un liquide viscoélastique en fonction de la masse des chaînes et donc de leur enchevêtrement. L'optimum découvert par Zosel montre l'importance du comportement viscoélastique sur le tack d'un matériau.

Ondarçuhu (Ondarçuhu, 1997) a fait plusieurs expériences de tack sur une huile de silicones de grande masse ($M_w = 497000$ g/mol) avec une géométrie JKR. Il a mis en évidence deux régimes en fonction de la vitesse de traction, qui peuvent être corrélés aux propriétés rhéologiques du matériau : un régime liquide dans lequel les écoulements conduisent à la formation d'une fibrille centrale qui rompt dans son volume (rupture cohésive) et un régime élastique dans lequel apparaît et se propage une fracture interfaciale externe (venant des bords extérieurs de l'échantillon) qui mène à une rupture adhésive.

De plus, Ondarçuhu a observé deux évolutions de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de propagation de la fracture : lorsque ce temps est inférieur au temps de désenchevêtrement, l'échantillon est élastique et l'énergie reste constante et égale à G_0 qui représente le taux de restitution extrapolé à vitesse nulle à savoir 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. Lorsqu'il est supérieur, les dissipations visqueuses dans le volume de l'échantillon augmentent l'énergie d'adhésion (augmentation linéaire de l'énergie). Cette évolution de l'énergie d'adhésion est bien décrite par le modèle théorique de la trompette viscoélastique de de Gennes¹⁰ (de Gennes, 1988). Ondarçuhu a aussi comparé l'allure de la fracture et a montré qu'au cours de sa propagation son allure se rapproche de celle décrite par De Gennes dans son modèle.

L'origine exacte de l'énergie G_0 reste cependant encore mal comprise (indépendante de la surface de la sonde) et l'étude précise de l'allure de la fracture nécessite un montage expérimental différent.

Récemment Saulnier *et al*¹¹ (Saulnier, 2004) ont repris le modèle de la trompette

¹⁰de Gennes P.G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 1949 (1988)

¹¹Saulnier F., Ondarçuhu T., Aradian A., Raphaël E., *Macromolecules*, **37**, 1067-1075 (2004)

viscoélastique de de Gennes pour deux matériaux différents : un élastomère et un polymère fondu.

Ils ont alors calculé pour les différentes zones de la fracture (élastique ou visqueuse) la dissipation visqueuse de l'énergie de la fracture. Ils ont ainsi mis en évidence, suivant la vitesse de propagation de la fracture, l'importance de cette dissipation dans l'énergie de la fracture.

Enfin, leur modèle a permis aussi de prédire l'évolution de l'énergie observée par On-darçuhu (1997) durant ces expériences, ainsi que le profil des fractures observées.

Dernièrement Yamaguchi *et al*¹² (2006) ont modélisé numériquement l'apparition de cavités ainsi que leur croissance dans un fluide de Maxwell sous traction à deux dimensions (en tenant compte de la présence de microcavités dans l'échantillon). Ils prédisent la courbe de force et montrent l'impact de la cavitation sur celle-ci (présence d'un plateau de force).

¹²Yamaguchi T., Morita H., Doi M., *Eur. Phys. J.E.* (2006)

Chapitre 3

Cavitation et fracture interfaciale : une histoire de seuil

La cavitation et la fracture interfaciale sont des mécanismes de rupture habituellement observés lors du décollement de films d'adhésif.

Nous allons dans ce chapitre rappeler la valeur des seuils de contrainte de ces mécanismes en fonction des propriétés du matériau considéré purement élastique et les comparer pour identifier quel mécanisme de rupture apparaîtra lors de la traction.

3.1 Mécanismes de rupture

Aux cours d'une expérience de traction, deux mécanismes de rupture sont habituellement observés :

- La cavitation (Bohr, 1994) qui représente l'apparition et la croissance de cavités dans le volume de l'échantillon.
- La fracture interfaciale qui représente l'apparition de cavités interfaciales (au niveau de l'indenteur ou de la plaque support) et leur propagation au niveau de l'interface.

La figure 3.1 représente schématiquement les deux mécanismes de rupture ainsi que les différents paramètres expérimentaux importants.

Nous considérerons dans ce chapitre un échantillon élastique (de module de cisaillement G), de tension de surface γ , contenant initialement deux types de défauts : des microcavités, de rayon r_0 , présentes dans le volume de l'échantillon et des microfractures, de rayon b et de profondeur δ , présentes à l'une des interfaces.

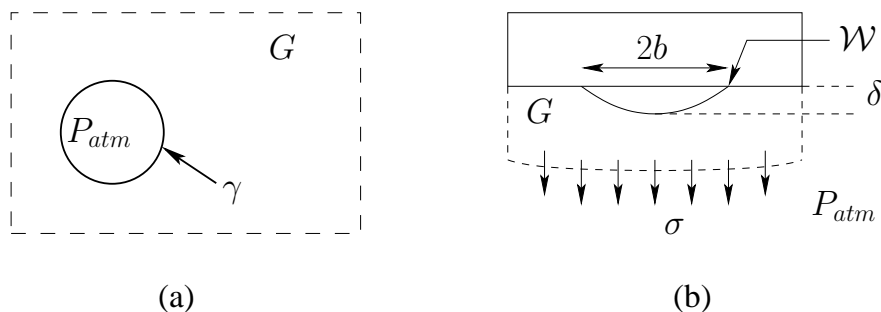


FIG. 3.1 – À gauche (a) : **Cavitation**. Trois ingrédients physiques interviennent lors de la croissance d’une cavité et déterminent la valeur du seuil de contrainte (non-homogène) de cavitation dans un matériau élastique : la dilatation du gaz (dont la valeur est du même ordre de grandeur que la pression atmosphérique), la tension de surface γ et l’élasticité du matériau qui entoure la cavité (de module élastique G). À droite (b) : **Fracture interfaciale**. Les principaux ingrédients physiques qui déterminent la propagation d’une fracture à l’interface entre un objet solide et un matériau élastique déformable sont : la contrainte appliquée σ , le module élastique G , l’énergie de Dupré \mathcal{W} et la pression atmosphérique P_{atm} . Les dimensions de la fracture b et δ sont aussi indiquées.

3.2 La cavitation

3.2.1 Historique du problème

Gent et Lindley ¹ (1958) ont décrit la croissance d’une microcavité sphérique dans un matériau élastique incompressible néo-Hookéen infini sous contrainte en écrivant la relation entre le rayon de la cavité et la contrainte hydrostatique :

$$\sigma = \frac{E}{6} \left[5 - 4 \left(\frac{r_0}{r} \right) - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \quad (3.1)$$

où E est le module de Young (avec $E = 3G$ pour un échantillon incompressible de coefficient de Poisson $\nu = 1/2$). On remarque qu’il suffit d’une contrainte finie de valeur $\sigma = 5E/6$ pour que le rayon de la cavité diverge.

Gent et Lindley ont ainsi mis en évidence un seuil de contrainte à partir duquel la cavité va croître.

¹Gent A.N., Lindley P.B., *Proc. Roy. Soc. London*, **249 A**, 195 (1958)

Plus tard, Gent et Tompkins ² (1969) vont rajouter l'effet de la tension de surface et montrer que le module élastique seul ne suffit plus à définir le seuil à partir duquel la cavité va croître :

$$\sigma = \frac{E}{6} \left[5 - 4 \left(\frac{r_0}{r} \right) - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right] + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.2)$$

La contrainte à atteindre pour que la cavité se propage est donc dépendante à la fois de la valeur du module élastique et de la tension de Laplace. Deux cas vont alors être mis en évidence en fonction de la taille de la cavité :

- si la cavité est petite, $2\gamma/r_0 \gg G$ alors la tension de Laplace dominera,
- si la cavité est grande, $2\gamma/r_0 \ll G$ alors le module élastique dominera.

Nous voyons donc que le seuil à partir duquel la cavitation pourra croître dépendra du module élastique mais aussi de la taille initiale de la cavité.

Enfin, Kaelble ^{3 4 5} (1965, 1969, 1972) a adapté le modèle de Gent et Tompkins aux matériaux viscoélastiques incompressibles en considérant des cavités sphériques placées dans la masse ou à l'interface. Il a ajouté un nouvel ingrédient physique qui est la dilatation du gaz présent dans la microcavité due à une forte dépression dans l'échantillon et qui peut favoriser la croissance de la cavité. De plus, il tient compte de l'évolution du système au cours du temps :

$$\bar{\sigma} - P_{atm} = \frac{E(t)}{6} \left[5 - 4 \left(\frac{r_0}{r} \right) - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right] + \frac{2\gamma}{r} - P_{int} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \quad (3.3)$$

où $E(t)$ représente le module d'Young qui évolue au cours de la croissance de la cavité, $P_{int} = P_{atm} + 2\gamma/r_0$ la pression initiale dans la cavité et P_{atm} la pression atmosphérique.

Dernièrement Dollhofer et al ⁶ (2004) ont étudié théoriquement l'impact du modèle de Gent et Tompkins sur la croissance de microcavités dans une expérience de traction. Ils ont pour cela considéré un échantillon élastique incompressible néo-Hookéen de taille finie soumis à une force constante F (charge constante). En faisant une analyse numérique de l'énergie potentielle, ils ont retrouvé, en incluant dans leur analyse l'épaisseur finie de l'échantillon, les deux évolutions possibles des cavités en fonction de la valeur du rayon des cavités identifiées par Gent et Tompkins.

Ils ont ainsi mis en évidence, dans le cas des petites cavités ($2\gamma/r_0 \gg G$) et si la contrainte est suffisamment importante, une évolution possible des cavités entre un état métastable de cavités contractées par la tension de Laplace et un état stable de cavité en expansion.

²Gent A.N., Tompkins D.A., *J. Appl. Phys.*, **40**, 2520 (1969)

³Kaelble D.H., *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, 135 (1965)

⁴Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 102-135 (1969)

⁵Kaelble D.H., *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 275 (1972)

⁶Dollhofer J., Chiche A, Muralidharan V., Creton C., Hui C.Y., *Int. J. Solids Struct.*, **41**, 6111 (2004)

Ce modèle a été comparé aux expériences de Chiche et al ⁷ (2005) réalisées sur un échantillon confiné avec un indenteur de surface lisse. Le modèle semble bien décrire la croissance de chacune des différentes populations de cavités observées caractérisées par leur taille et leur date d'apparition au cours de la traction.

3.2.2 Le seuil de cavitation

D'après le travail de Kaelble, nous pouvons dire que le seuil de contrainte à partir duquel la cavité va pouvoir croître comporte, dans notre cas d'un matériau élastique néo-Hookéen incompressible, trois termes essentiels :

L'élasticité

Ce terme représente la résistance élastique du matériau à la croissance de la cavité. Ce facteur, identifié à Gent et Lindley, peut s'écrire dans le cas d'un matériau néo-Hookéen incompressible ($E = 3G$) :

$$\sigma_{Gent} \simeq G \quad (3.4)$$

La dilatation

La croissance d'une microcavité à une taille millimétrique implique une dilatation importante du gaz présent dans la cavité. La croissance de la cavité est en effet trop rapide, dans une expérience de traction, pour qu'une diffusion de gaz entre le volume et la cavité soit possible. Ainsi, la chute de pression dans la cavité est de l'ordre de la pression atmosphérique.

$$\sigma_{dilatation} \simeq P_{atm} \quad (3.5)$$

La tension de surface

Ce terme représente la tension de Laplace exercée par l'interface cavité/matériau extérieur à la cavité.

$$\sigma_{Laplace} \simeq \gamma/r_0 \quad (3.6)$$

Le seuil de cavitation

Le seuil de cavitation va alors pouvoir s'écrire dans notre cas comme la somme de ces trois termes (version simplifiée de l'équation de Kaelble) et représente les résistances du matériau, du gaz et de l'interface à la croissance de la cavité :

⁷Chiche A, Dollhofer J., Creton C., *Eur. Phys. J.E.*, **17**, 389-401 (2005)

$$\sigma_{cav} \simeq G + P_{atm} + \gamma/r_0 \quad (3.7)$$

Finalement, lorsque la différence entre ces termes sera importante, nous pourrons donc considérer que le seuil de cavitation sera le maximum de ces trois termes, à savoir :

$$\sigma_{cav} \simeq \max [G; P_{atm}; \gamma/r_0] \quad (3.8)$$

3.2.3 Diagramme de phases

La figure 3.2 présente un diagramme de phases dans lequel les trois régimes de cavitation apparaissent, suivant la valeur du seuil et donc des différents termes définis précédemment. Les lignes épaisses représentent les transitions entre les différents régimes. Les coordonnées sont logarithmiques.

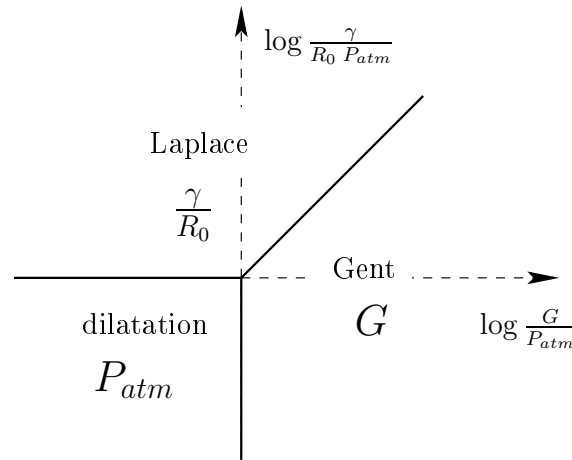


FIG. 3.2 – Diagramme de Kaelble pour la valeur du seuil de contrainte pour la cavitation sphérique en volume (en coordonnées logarithmique). Le seuil de contrainte est la plus grande des trois valeurs données par le module élastique (G), la dilatation du gaz (P_{atm}) et la tension de Laplace (γ/R_0).

L'axe des abscisses compare la valeur du module de cisaillement G à la pression atmosphérique P_{atm} . Ainsi la transition entre les deux régimes correspond à $G = P_{atm}$.

- Lorsque $G \ll P_{atm}$, à gauche de l'axe des ordonnées. Ce sera le terme de dilatation qui dominera.
- Lorsque $G \gg P_{atm}$, à droite de l'axe des ordonnées. Ce sera le terme de Gent qui dominera.

L'axe des ordonnées compare la tension de Laplace γ/r_0 à la pression atmosphérique P_{atm} . Ainsi la transition entre les deux régimes correspond à $\gamma/r_0 = P_{atm}$ tant que $G \ll P_{atm}$.

- Lorsque $\gamma/r_0 \ll P_{atm}$, au dessous de l'axe des abscisses, la tension de Laplace sera inférieure à la pression atmosphérique. Ce sera le terme de dilatation qui dominera.
- Lorsque $\gamma/r_0 \gg P_{atm}$, au dessus de l'axe des abscisses, la tension de Laplace sera supérieure à la pression atmosphérique et ce sera le terme de Laplace qui dominera.

Enfin, il reste à comparer γ/r_0 avec G (lorsque nécessairement $G \gg P_{atm}$) qui est représenté par la première bissectrice.

- Lorsque $\gamma/r_0 \ll G$, au dessous de la première bissectrice, la tension de Laplace sera inférieure au module de cisaillement. Ce sera le terme de Gent qui dominera.
- Lorsque $\gamma/r_0 \gg G$, au dessus de la première bissectrice, la tension de Laplace sera supérieure au module de cisaillement et ce sera le terme de Laplace qui dominera.

Les paramètres expérimentaux qui jouent ici un rôle sont le module de cisaillement du matériau G , sa tension de surface γ et la taille initiale des microcavités r_0 .

Si par exemple on augmente le module de cisaillement, on se déplace horizontalement sur le diagramme. Si la taille des microcavités diminue, on se déplace verticalement de bas en haut sur le diagramme.

Cette simple discussion nous permet ici de tenir compte des différents termes essentiels mis en évidence par Kaelble pour identifier le critère de cavitation et permet d'établir un diagramme de phases qui précise quel terme dominera et donc quel mécanisme de rupture apparaîtra dans le matériau en fonction de ses caractéristiques.

3.3 La fracture

Nous nous plaçons toujours dans le cas d'un matériau néo-Hookéen élastique incompressible dans lequel se trouvent des microcavités plates (voir la figure 3.1) à l'interface échantillon-indenteur (ou échantillon plaque support). Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser à la valeur du seuil nécessaire à la propagation d'une fracture interfaciale à partir de cette microcavité. Dans la suite de la discussion, nous nous placerons dans le cas où les microcavités se situent à l'interface indenteur-échantillon.

3.3.1 L'énergie de rupture d'une fracture interfaciale

Lors de la propagation de la fracture, la création d'interfaces nouvelles coûte de l'énergie. Dans une première approche thermodynamique, l'énergie dépend de la tension de surface de l'interface adhésif-indenteur détruite par l'avancée de la fracture $\gamma_{ind-adh}$ et des deux nouvelles interfaces créées adhésif-air (γ_{adh}) et indenteur-air (γ_{ind}). Ce bilan est résumé dans l'énergie thermodynamique \mathcal{W}_0 de Dupré.

$$\mathcal{W}_0 = \gamma_{adh} + \gamma_{ind} - \gamma_{ind-adh} \quad (3.9)$$

L'énergie de Dupré représente donc le travail nécessaire pour séparer les deux surfaces à l'échelle moléculaire.

Dans la pratique, l'énergie nécessaire pour décoller un adhésif d'une surface solide \mathcal{W} est bien plus grande que \mathcal{W}_0 (Kaelble, 1969). De nombreuses études ont cherché à expliquer cette différence entre les résultats expérimentaux et l'approche thermodynamique (Gent *et al.* ⁸ ⁹ 1971, 1972; Andrews *et al.* ¹⁰ 1973). Une estimation plus élaborée doit inclure les dissipations locales du mécanisme et le rôle de molécules du polymère proche de l'interface (de Gennes ¹¹ 1995 et Raphaël *et al.* ¹² 1992).

$$\mathcal{W} > \mathcal{W}_0 \quad (3.10)$$

L'énergie de rupture d'une fracture est donc difficile à appréhender et suppose de mieux comprendre les mécanismes de déformations qui se produisent lors de la séparation du lien.

3.3.2 Les seuils de fracture

Lorsqu'un champ de dépression normal et uniforme σ est appliqué sur un matériau élastique, la présence de cavités interfaciales induit un légère réduction de l'énergie élastique car la présence de la fracture entraîne la création de volume dans les zones voisines. En d'autres termes, si la taille de la cavité b augmente, alors le coût interfacial augmente tandis que l'énergie élastique emmagasinée diminue.

Ainsi Griffith ¹³ (Griffith, 1920) a montré qu'à partir d'une valeur suffisamment grande du champ de pression appliqué σ (seuil de contrainte), l'équilibre entre l'énergie élastique emmagasinée soulagée par la propagation de la cavité et l'énergie interfaciale créée par la propagation de la cavité permettra l'augmentation de la taille de la cavité.

Le critère de Griffith

Les conditions de propagation d'une fracture dans un matériau élastique est connu comme le critère de Griffith (Griffith, 1920). En omettant les préfacteurs numériques, on peut écrire :

$$\sigma_{Griffith} = \sqrt{\frac{GW}{b}} \quad (3.11)$$

⁸Gent A.N., Kinloch A.J., *Trans. Soc. Rheol.*, 659 (1971)

⁹Gent A.N., Shultz J., *J. Adhesion*, **3**, 281 (1972)

¹⁰Andrews E.H., Kinloch A.J., *Proc. Roy. Soc. London*, **232 A**, 385 (1973)

¹¹de Gennes P.G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320**, 193-197 (1995)

¹²Raphaël E., de Gennes P.G., *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002-4007 (1992)

¹³Griffith A.A., *Phil. Trans. R. Soc. London*, **221 A**, 163 (1920)

La dilatation

L'approche de Griffith est élaborée pour un matériau dur et difficilement déformable. Dans un tel contexte, l'épaisseur δ de la fracture (voir la figure 3.1) est toujours petite au début de la propagation.

Pour des matériaux plus mous comme les adhésifs, le volume de la fracture peut être suffisamment important pour que le travail exercé contre la pression atmosphérique devienne supérieur à celui de l'élasticité et du travail interfacial (critère de Griffith). Dans ce cas là, le seuil de propagation de la fracture pourra à nouveau dépendre de la dilatation du gaz : $\sigma = P_{atm}$.

Discussion sur les seuils

Dans ces conditions, le seuil de fracture interfaciale pourra être reformulé comme :

$$\sigma_{fracture} \simeq P_{atm} + \sqrt{\frac{GW}{b}} \quad (3.12)$$

Pour les mêmes raisons que le seuil de cavitation, on peut considérer que le seuil de fracture sera le maximum de ces deux termes :

$$\sigma_{fracture} \simeq \max \left[P_{atm}; \sqrt{\frac{GW}{b}} \right] \quad (3.13)$$

La relation 3.13 généralise donc la relation 3.11 dans le cas d'un matériau mou ou de faible résistance interfaciale ce qui peut être vrai dans le cas des adhésifs¹⁴. Il faudra donc que la contrainte soit plus importante que l'un de ces deux termes pour que la fracture puisse se propager. La figure 3.3 présente les deux régimes en fonction du paramètre $GW/(P_{atm}^2 b)$ qui compare les deux termes.

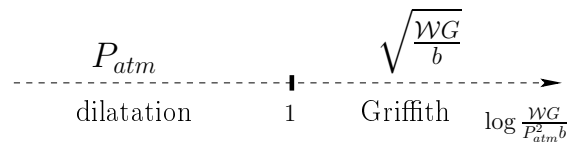


FIG. 3.3 – Valeurs du seuil de contrainte pour une fracture interfaciale. Le seuil de fracture (expression 3.13) sera la valeur la plus grande entre le seuil de Griffith $\sqrt{GW/b}$ et la pression atmosphérique P_{atm} .

¹⁴Dahlquist C.A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhesion, Fundamental and Practice* (MacLaren and Sons, Ltd. London) 1966

3.4 Compétition entre la cavitation et la fracture

Nous allons maintenant comparer les seuils de cavitation et de fracture interfaciale pour déterminer quel mécanisme de rupture apparaîtra dans le matériau.

Nous rappellerons tout d'abord la discussion faite par Crosby *et al.* (Crosby, 2000) sur ce sujet puis nous ajouterons une discussion réalisée dans le cadre de notre étude qui sort donc de ce rappel bibliographique, dans laquelle nous résumons les différents points abordés tout au long du chapitre.

Tout d'abord, Crosby *et al.* (Crosby, 2000) ont déjà abordé cette question en comparant le seuil de cavitation de Gent et Lindley à l'énergie nécessaire à la propagation de la fracture donnée. Ils ont de plus tenu compte du confinement de l'échantillon et de deux types de fracture : la fracture interfaciale interne (qui se propage depuis une microcavité piégée à l'interface indenteur - adhésif) et la fracture interfaciale externe (qui se propage depuis le bord). La figure 3.4 présente leur diagramme présentant en coordonnées logarithmiques le rapport $G_c/(Ea)$ en fonction de a/h .

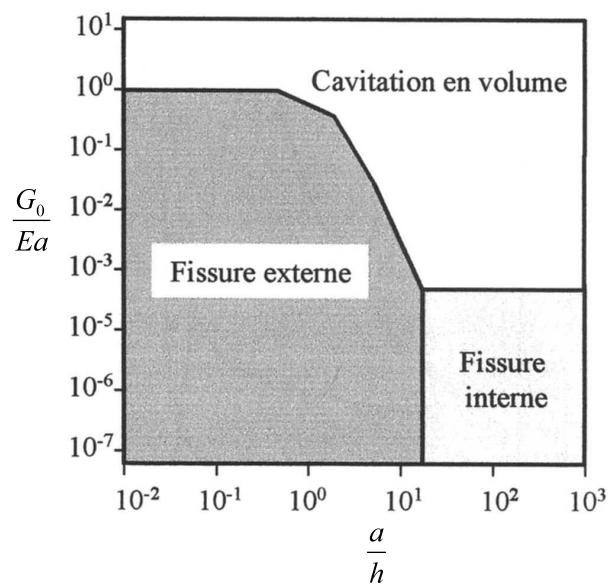


FIG. 3.4 – Diagramme présentant la compétition entre les différents mécanismes de rupture : la cavitation dans le volume, la fracture interfaciale interne et la fracture interfaciale externe (coordonnées logarithmique $(G_c/(Ea); a/h)$).

G_0 représente le taux de restitution extrapolé à vitesse nulle, E le module d'Young du matériau, a le rayon initial de l'échantillon et h son épaisseur.

On peut remarquer les trois régions qui distinguent les trois mécanismes différents : la cavitation, la fracture interfaciale interne et externe.

Crosby *et al.* comparent le seuil de cavitation de Gent et Lindley au seuil de fracture qui évolue en fonction du confinement et montrent que l'un des seuils devient dominant par rapport aux autres.

Expression générale du seuil de rupture

La discussion que nous proposons ici est similaire mais dans un cadre beaucoup plus général en tenant compte de la tension de surface et de l'effet de la dilatation du gaz enfermé dans les microcavités.

Ainsi, entre la cavitation et la fracture interfaciale (dans notre cas), le mécanisme qui apparaîtra en premier sera celui dont le seuil est le plus petit. En effet, la contrainte augmente dans l'échantillon jusqu'à atteindre un seuil de rupture qui alors pourra se propager. Dans ces conditions, on peut déduire des relations 3.8 et 3.13 :

$$\sigma_{rupture} \simeq \min [\sigma_{cavitation}; \sigma_{fracture}] \quad (3.14)$$

$$\sigma_{rupture} \simeq \min \left[\max [G; P_{atm}; \gamma/r_0]; \max \left[P_{atm}; \sqrt{\frac{GW}{b}} \right] \right] \quad (3.15)$$

Cas d'un matériau élastique contenant de grandes microcavités et une interface solide

En pratique, pour avoir de petites cavités dans le matériau, il est nécessaire de piéger de petites quantités de gaz dans le matériau durant la formation du contact.

Dans le cas d'une huile de silicone ($\gamma = 21,6$ mN/m) pour que le seuil de Laplace soit supérieur au seuil de dilatation ($P_{atm} = 10^5$ Pa), il faut que les microcavités soient au maximum de taille nanométrique. En pratique les défauts contenus dans le matériau sont de l'ordre du micron. Le seuil de Laplace peut donc être négligé.

Nous allons donc considérer un matériau élastique de microcavités micrométriques ($\gamma/r_0 \ll 1$) avec un interface solide ($W > bP_{atm}$). Dans ces conditions la figure 3.5 résume la valeur des seuils en fonction de la contrainte imposée au matériau et de la valeur du module de cisaillement G comparé à la pression atmosphérique.

Les deux lignes continues représentent les seuils de cavitation et de fracture interfaciale interne. La ligne épaisse qui passe d'une ligne à l'autre représente le seuil minimal entre les deux mécanismes possibles. On peut remarquer ainsi que :

- lorsque le module élastique est très faible (avant A), il est difficile de savoir quel seuil entre la cavitation et la fracture va être franchi en premier,
- lorsque le module augmente mais qu'il reste toujours inférieur à la pression atmosphérique (entre A et B sur le diagramme), le seuil de cavitation est le plus faible et a la valeur $\sigma = P_{atm}$,
- puis lorsque le module devient supérieur à la pression atmosphérique (entre B et C sur le diagramme), le seuil de cavitation est toujours le plus faible mais a la valeur $\sigma = G$,

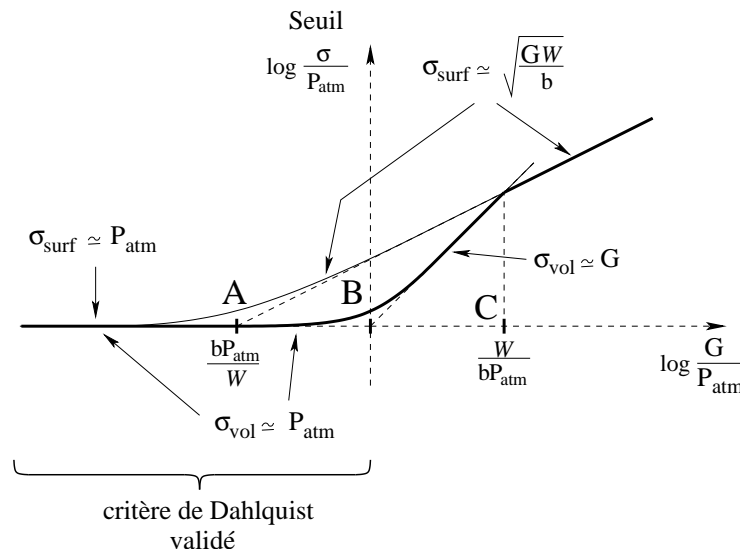


FIG. 3.5 – Valeur du seuil de contrainte d’apparition d’un mécanisme de rupture (cavitation ou fracture interfaciale) pour un matériau élastique en fonction du module élastique G (tracé en log-log) lorsque les microcavités ne sont pas trop petites ($\gamma/R_0 > P_{atm}$) et quand l’interface est forte ($W/(bP_{atm}) > 1$). Les deux lignes continues représentent les seuils de cavitation et de fracture interfaciale. La ligne épaisse et continue qui passe d’une ligne à l’autre illustre la compétition entre les mécanismes de rupture apparaissant dans le volume (cavitation) ou à l’interface (fracture interfaciale). Elle représente le seuil minimal entre les deux mécanismes possibles.

- enfin, lorsque le module est important (au-delà de C), le seuil de fracture devient le plus faible et est égal au seuil de Griffith.

Cas d’un matériau viscoélastique

Lorsque le matériau est viscoélastique, la valeur du seuil de contrainte pour l’apparition d’un mécanisme de rupture dépend du comportement de l’échantillon lorsque le seuil est atteint.

Si le seuil est atteint lorsque le matériau est élastique, alors la discussion correspond à celle faite précédemment et le seuil de rupture est donné par la relation 3.15.

Si le seuil est atteint lorsque le matériau est visqueux, alors la fracture interfaciale ne peut pas apparaître et le seuil de cavitation est indépendant de la valeur du module élastique. Dans ces conditions, le seuil de cavitation dépend uniquement de la tension de Laplace et de la dilatation du gaz.

3.5 Critère de Dahlquist

Le critère de Dahlquist ¹⁵ précise que, pour être un bon adhésif, un matériau élastique devrait avoir son module élastique inférieur à 10^5 Pa.

Au vu de la discussion précédente, et comme la valeur numérique donnée par Dahlquist correspond à la valeur de la pression atmosphérique, il apparaît que le critère de Dahlquist coïncide avec la transition entre les deux régimes de cavitation dans le régime élastique de Gent ($\sigma_{cav} = G$) et dans le régime de dilatation ($\sigma_{cav} = P_{atm}$), à savoir :

$$G \simeq P_{atm} \quad (3.16)$$

En pratique, si le module élastique suit efficacement le critère de Dahlquist, la cavitation de Gent ne doit pas être représentative de la cavitation observée dans les adhésifs mous. Il semble que les seuils de cavitation de Laplace ou de dilatation ainsi que le seuil de fracture de Griffith pour la fracture soient prédominants dans ces matériaux.

Plus précisément, dans le cas où les cavités ne sont pas trop petites, les adhésifs se placeront sur la figure 3.5 entre les points A et B.

3.6 Conclusion

Cette discussion sur les seuils de rupture a permis de mettre en avant les différents termes qui influent sur l'apparition d'un des deux mécanismes de rupture habituellement observés durant la rupture d'un adhésif : la cavitation et la fracture interfaciale.

Nous avons de plus identifié quels paramètres pouvaient influencer la valeur des seuils de ces mécanismes à savoir le module élastique G , la tension de surface γ , la taille des microcavités r_0 et l'énergie de création d'interface \mathcal{W} . Ainsi en jouant sur ces paramètres, l'expérimentateur devrait pouvoir favoriser l'apparition d'un mécanisme de rupture par rapport à l'autre. Nous avons aussi mis en évidence une explication possible du critère de Dahlquist.

Enfin cette discussion est applicable à des matériaux viscoélastiques et donc généralise les discussions précédentes faites sur le sujet.

Cependant cette discussion peut être encore complétée par l'existence de nouveaux mécanismes de rupture : fracture dans le volume et cavitation à l'interface. De plus, certains paramètres méritent d'être pris en compte comme la tension de surface dans le cas des fractures, ou l'effet de l'air confiné dans les cavités (Gay et Leibler, 1999).

Cependant ces discussions supplémentaires dépasseraient l'objectif de ce paragraphe.

¹⁵Dahlquist C.A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhes.*, **Chap. 5**, 143, McLaren and Sons Ltd, London (1966)

Troisième partie
Dispositif expérimental

Au cours de cette étude, nous allons étudier le tack de matériaux. Comme nous avons vu précédemment, il existe plusieurs tests possibles. Nous utiliserons uniquement le test de "probe-tack" à indenteur plat.

En effet, comme nous n'étudierons que des matériaux mous, le choix d'une sonde plane permet de répartir les contraintes de manière relativement uniforme lors de la mise en contact de l'indenteur et de l'échantillon. De même, durant la traction, la déformation du matériau est assez homogène et permet une meilleure compréhension des mécanismes de rupture observés.

Dans cette partie, nous allons présenter tout d'abord les deux machines de traction (ou pégosimètres) utilisées durant cette étude.

Nous détaillerons ensuite le protocole utilisé pour réaliser les expériences de traction (ou de tack).

Enfin nous aborderons le problème du traitement des données et nous tiendrons compte en particulier de la complaisance de la machine.

Chapitre 4

Dispositif expérimental

4.1 Description des pégosimètres

4.1.1 Caractéristiques des pégosimètres utilisés

Pour mesurer le tack des matériaux, nous avons eu à notre disposition deux pégosimètres différents :

- le pégosimètre Zwick
- le pégosimètre multifonction

Quel que soit le montage, la géométrie utilisée est celle du probe-tack à indenteur plat. Le dispositif est constitué de deux surfaces rigides, planes et parallèles : un indenteur et une plaque sur laquelle le matériau est déposé. Alors que la plaque support du matériau est immobile, un moteur permet le déplacement vertical de l'indenteur. Ce dernier est relié à un capteur de force de 100 N (voir le tableau 4.1) fixé à une traverse mobile qui se déplace verticalement à une vitesse nominale V choisie par l'opérateur. Le capteur de force ainsi qu'un capteur de position nous donnent accès à chaque instant t à la force $F(t)$ et à la position de la traverse $l(t)$ (voir la figure 4.1).

Le pégosimètre "Zwick" est une simple machine de traction/compression commercialisée par la société Zwick. Le pégosimètre multifonction, quant à lui, a été construit par la cellule "instrumentation et mesure" du CRPP. Il offre la possibilité d'observer le matériau dans son volume et présente l'originalité de pouvoir enregistrer le son durant une expérience.

Selon le pégosimètre, les caractéristiques des systèmes mécaniques (fréquence d'acquisition, précision sur la mesure de la force, du déplacement, gamme de vitesses, ...) et les caractéristiques surfaciques de l'indenteur et de la plaque support du matériau (nature, diamètre et rugosité) peuvent être différentes (elles sont données dans le tableau 4.1). Précisons que la rugosité des indenteurs et des plaques n'a pas été déterminée. Des études de Greenwood et Williamson (Greenwood, 1966) ont montré que pour l'acier poli, l'amplitude typique de la rugosité est de l'ordre du micron.

Le tableau 4.1 résume les différentes caractéristiques des deux pégosimètres.

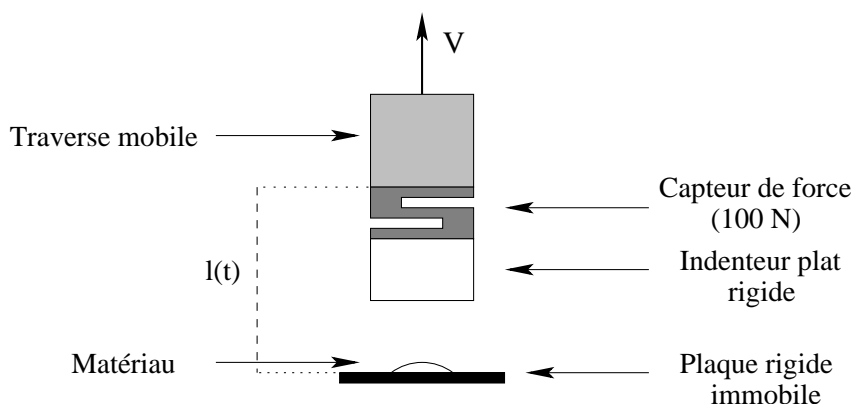


FIG. 4.1 – Principe d'un pégosimètre

	Pégosimètre Zwick	Pégosimètre multifonction
Fréquence d'acquisition	50 Hz	10 – 1000 Hz
Gamme de vitesse	0 – 13 mm/s	0.01 – 10 mm/s
Précision de la force	± 0.003 N	± 0.1 N
Caractéristique de l'indenteur	Cylindre de surface plane en inox ($d \simeq 1.6$ cm)	Cylindre de surface plane en inox ($d \simeq 1.2$ cm)
Caractéristique de la plaque support	Plaque plane en aluminium anodisé ou lamelle de microscope découpée ($25 \times 25 \times 1$ mm)	Cylindre de surface plane en verre d'épaisseur 5 mm et de diamètre 1.8 cm
Caméra	aucune	rapide 50 – 500 images/s résolution : $\pm 100 \mu m$

TAB. 4.1 – Descriptif des différentes caractéristiques des deux pégosimètres

4.1.2 Le pégosimètre Zwick

Ce pégosimètre, visible sur la photographie 4.2, présente l'avantage de permettre le réglage du parallélisme entre l'indenteur et la plaque support, grâce à la présence d'une rotule entre le capteur de force et l'indenteur. De plus, la gamme de vitesses de traction accessible est plus étendue et le capteur de force est plus sensible que sur le pégosimètre multifonction (voir tableau 4.1). Cependant, contrairement au pégosimètre multifonction, la fréquence d'acquisition n'est pas adaptable (50 Hz) et peut, pour des vitesses de traction élevées (> 1 mm/s), se révéler insuffisante (points trop peu nombreux sur la courbe de force).

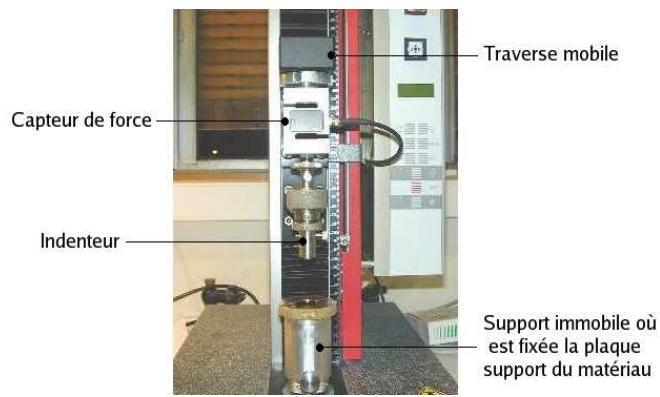


FIG. 4.2 – Le pégosimètre Zwick

4.1.3 Le pégosimètre multifonction

Ce pégosimètre, dont le dispositif optique est très largement inspiré du montage élaboré par Lakrou *et al.*¹ (1999), permet de corréler de façon synchrone des données mécaniques et sonores à un enregistrement vidéo.

Description du pégosimètre

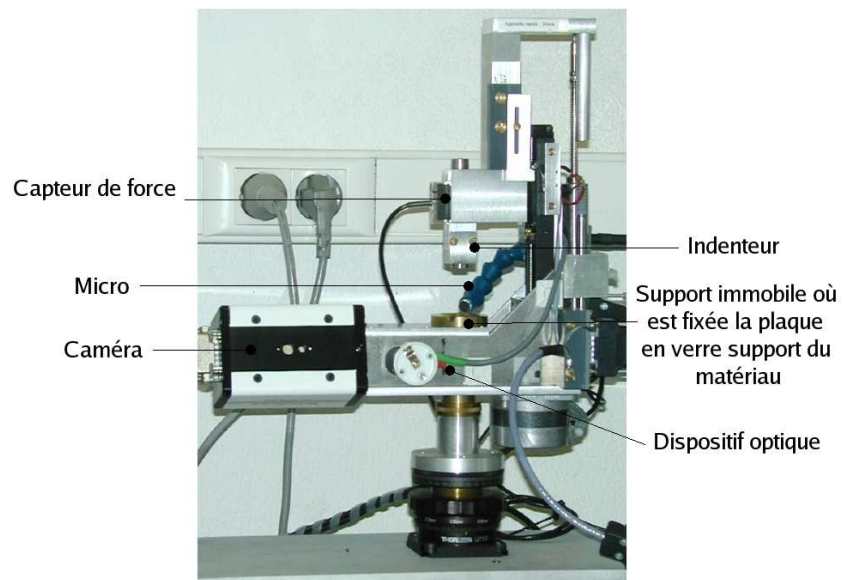


FIG. 4.3 – Le pégosimètre multifonction

¹Lakrou H., Sergot P., Creton C., *J. Adhesion*, **69**, 307-359 (1999)

L'indenteur est ici un cylindre en inox de surface plane et la plaque support du matériau est un cylindre en verre (voir la figure 4.3 et le schéma 4.4). Cette dernière est fixée dans un tube qui contient tout le dispositif optique.

De plus, un microphone, fixé à la traverse et placé à quelques centimètres de l'échantillon, permet d'enregistrer à chaque instant l'intensité du son produit lors du décollement du matériau. Une horloge interne permet de synchroniser, à moins d'une image près, l'enregistrement vidéo, les données mécaniques et sonores.

Le dispositif optique

Le pégosimètre multifonction permet de visualiser le matériau sur toute son épaisseur. Le principe de l'observation est schématisé ci-dessous :

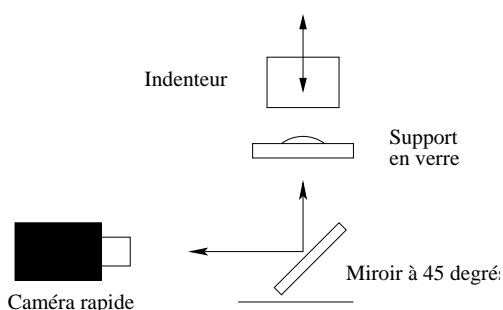


FIG. 4.4 – Principe du montage optique du pégosimètre multifonction



FIG. 4.5 – Image obtenue avec le pégosimètre multifonction : visualisation du matériau dans la totalité de son épaisseur (les dimensions latérales du champ de vision sont 8×7 mm).

Le tube contenant le montage optique est muni d'une source de lumière blanche. Un miroir, orienté à 45 degrés par rapport à la surface de la plaque de verre du matériau, permet de déporter l'observation, grossie par ailleurs par une lentille (résolution $100\mu m$). L'observation et l'enregistrement vidéo sont effectués par une caméra rapide (fréquence d'acquisition : 50-500 images/s), elle nous permet de suivre très précisément les différentes étapes du décollement. Néanmoins, la profondeur de champ est de plusieurs centaines de micromètres. Dans sa géométrie actuelle, ce montage ne nous permet pas de connaître la profondeur à laquelle les phénomènes se produisent.

Ces deux appareils nous donnent donc accès à des informations complémentaires. Le pégosimètre Zwick permet d'obtenir des mesures plus précises (meilleur parallélisme et meilleure précision du capteur de force) pour de faibles vitesses de traction. Le pégosimètre multifonction, quant à lui, permet d'observer les mécanismes de rupture apparaissant durant la traction et d'utiliser des vitesses de traction plus élevées tout en gardant des données convenablement échantillonnées grâce à sa fréquence d'acquisition modulable.

4.2 Protocole expérimental

4.2.1 Description d'une expérience de traction : test de probe tack

Nous avons utilisé tout au long de cette étude le test de "probe tack" à indenteur plat habituellement utilisé pour les adhésifs.

Avant chaque expérience, les échantillons sont préalablement déposés sur la plaque support. Nous verrons ultérieurement pour chaque matériau étudié les étapes nécessaires à sa préparation pour les expériences de probe tack.

Ensuite, quel que soit le pégosimètre utilisé, l'expérience de tack se déroule en trois étapes durant lesquelles on mesure la force $F(t)$ et la position de la traverse $l(t)$ au cours du temps (figure 4.6) :

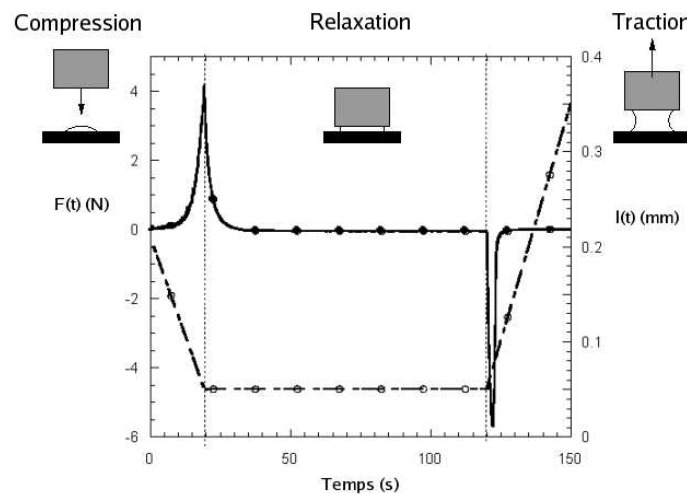


FIG. 4.6 – Test de probe-tack : mesure de l'évolution de la force $F(t)$ (\bullet) et de la position de la traverse $l(t)$ (\circ) en fonction du temps.

- On approche tout d'abord l'indenteur de l'échantillon avec une vitesse d'approche V_a jusqu'à ce que la traverse atteigne une position l_0 ou jusqu'à ce qu'une force de compression F_c (non nulle et de valeur choisie) soit mesurée par le capteur de force. C'est l'étape de la compression.
- On laisse ensuite relaxer l'échantillon durant un temps de contact t_c pendant lequel la traverse est gardée à position fixe. C'est l'étape de la relaxation.
- Enfin, la traverse est retirée à la vitesse nominale constante V . C'est l'étape de la traction.

4.2.2 Effet du parallélisme

Le test de probe tack à géométrie plane implique la nécessité de contrôler le parallélisme entre l'indenteur et la plaque support. Ce problème est d'autant plus important que le confinement de l'échantillon est grand.

En effet, un mauvais parallélisme implique un confinement inhomogène de l'échantillon (voir la figure 4.7) ce qui aura deux effets principaux :

- Tout d'abord, l'épaisseur initiale de l'échantillon sera (en moyenne) supérieure à l'épaisseur h_0 imposée par l'opérateur (voir la figure 4.7).
- De plus, les déformations induites dans l'échantillon ne seront pas homogènes.

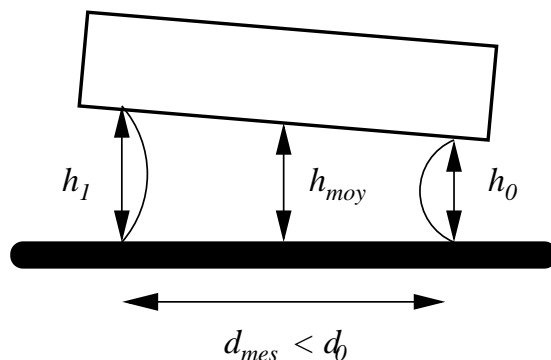


FIG. 4.7 – Représentation schématique d'un parallélisme imparfait (avec $h_{moyen} = \frac{h_0+h_1}{2}$)

Expérimentalement, nous pouvons mesurer très simplement la qualité du parallélisme entre la plaque support et l'indenteur. En effet, nous pouvons contrôler la masse de l'échantillon déposé sur la plaque support et, en connaissant la masse volumique du matériau, en déduire son volume. Ensuite, en confinant avec l'indenteur l'échantillon (supposé incompressible) jusqu'à une épaisseur choisie ², on doit obtenir un diamètre donné de l'échantillon que l'on peut mesurer après la rupture. Ainsi, la différence entre le diamètre d_0 prévu et le diamètre d_{mes} mesuré est liée à la qualité du parallélisme.

Par exemple, dans nos expériences, le volume d'une goutte d'huile de silicones de masse $m = 8 \text{ mg}$ est $\Omega = 8,21 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ ($\rho_{PDMS} = 0.975 \rho_{eau}$). Ainsi, pour une épaisseur initiale $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ on devrait obtenir un diamètre $d_0 = 10,2 \text{ mm}$ ³. Or les diamètres mesurés d_{mes} sont typiquement compris entre 8 et 10 mm. Ils sont systématiquement inférieurs au diamètre prévu car le parallélisme n'est jamais parfait.

Avant chaque série d'expériences, nous devons donc régler le parallélisme du montage.

Dans le cas du pégosimètre commercial Zwick pour lequel le parallélisme est réglable, nous pouvons décider que tant que le diamètre mesuré d'une goutte d'huile de silicones

²Cela suppose une relaxation complète des contraintes pour que $l = h$ (voir chapitre 4.3). Nous utilisons donc des échantillons liquides.

³Le volume de l'échantillon s'écrit : $\Omega = \frac{\pi d_0^2}{4} h_0$

confinée est inférieur à un diamètre donné, le parallélisme devra être réglé. Nous aurons alors un critère pour décider si le parallélisme du montage est bon ou non. En pratique nous faisons en sorte d'avoir un diamètre toujours supérieur à $d = 9,2 \text{ mm}$ (ce qui implique une épaisseur initiale moyenne $h_{moyen} \leq 120 \text{ }\mu\text{m}$).

Dans le cas du pégosimètre multifonction, pour lequel le parallélisme n'est pas réglable, nous pouvons juste mesurer la qualité du parallélisme après les expériences sur des échantillons liquides.

4.3 Traitement des données : effet de la complaisance du montage

Dans la suite de la thèse, lorsque nous parlerons de courbe de force, nous nous intéresserons essentiellement à la partie relative à la traction. Les courbes de force seront tracées dans les coordonnées [force - position de l'indenteur].

La position de l'indenteur correspond à la distance (nominale) $h(t)$ séparant, à chaque instant t , la surface de la plaque 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 pilotée par l'instrument.

4.3.1 Détermination de la position de l'indenteur $h(t)$

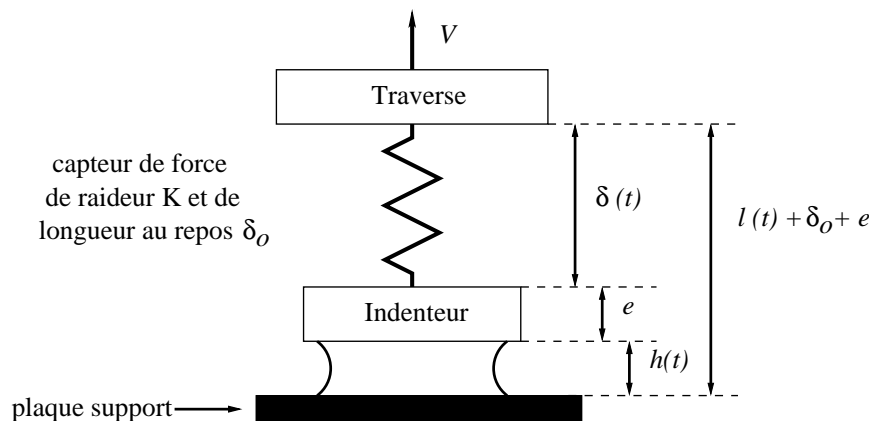


FIG. 4.8 – Représentation schématique d'un pégosimètre complaisant

L'indenteur, la traverse et la plaque sont supposés indéformables et nous admettons que le capteur de force se comporte comme un ressort idéal de raideur K et de longueur δ_0 lorsqu'aucune force n'est exercée sur lui. L'origine de la position de la traverse est

déterminée par le contact indenteur/plaque en l'absence d'échantillon et choisie telle que $l(t) = h(t) = 0$ au moment du contact, à force nulle.

Ainsi, comme l'indique le schéma de la figure 4.8, le déplacement imposé à la traverse lors de la traction implique en fait une déformation du système [échantillon-capteur de force] amenant à l'égalité suivante :

$$l(t) + e + \delta_0 = h(t) + e + \delta(t) \quad (4.1)$$

soit

$$l(t) - h(t) = \delta(t) - \delta_0 \quad (4.2)$$

où e est l'épaisseur de l'indenteur et $\delta(t)$ correspond à la longueur du capteur à l'instant t .

Sachant que la mesure expérimentale de la force repose, par définition, sur la déformation du capteur, on a alors :

$$F(t) = K [\delta(t) - \delta_0] = K [l(t) - h(t)] \quad (4.3)$$

soit

$$\boxed{h(t) = l(t) - \frac{F(t)}{K}} \quad (4.4)$$

où :

- K est la raideur du capteur de force, assimilé ici à un ressort idéal ($1/K$ est la complaisance),
- $[l(t) - h(t)]$ représente l'extension du capteur de force à l'instant t ,
- $l(t) = Vt + h_0$ est la position de la traverse pilotée par la machine, position qu'aurait l'indenteur si le capteur était infiniment rigide,
- $h(t)$ est la position réelle de l'indenteur,
- $F > 0$ en traction et $F < 0$ en compression.

4.3.2 Détermination de la complaisance des montages

La raideur des différents montages a été déterminée en traction et en compression lors de la thèse de Sylwia Poivet (Poivet, 2003). Elle diffère suivant les montages et la raideur en traction est toujours inférieure à celle mesurée en compression (voir tableau 4.2).

Pégosimètre	K_{comp} (N/m)	K_{tract} (N/m)
Zwick	$(7.6 \pm 0.3) \times 10^5$	$(4.6 \pm 0.7) \times 10^5$
multifonction	$(5 \pm 0.3) \times 10^5$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^5$

TAB. 4.2 – Raideur en compression K_{comp} et en traction K_{tract} des différents montages.

En compression, la raideur des montages K_{comp} a été déterminée en comprimant, en l'absence de matériau, une plaque rigide ; K_{comp} correspond alors à la pente de la droite [force - déplacement de la traverse] résultante.

La détermination de la raideur en traction K_{tract} , qui nous intéresse ici, a été inspirée par la méthode développée par Francis et Horn (Francis, 2001) pour modéliser la courbe [force - déplacement] d'un liquide newtonien. Leur analyse a été réalisée pour une géométrie de test JKR (sphère/plan) mais d'autres auteurs après eux (Derks, 2003) l'ont reprise et adaptée pour une géométrie plan/plan.

Francis et Horn ont calculé la force visqueuse induite par l'écoulement d'un liquide newtonien sous traction et ont considéré cette force égale à la force transmise par le capteur de force, modélisé par un ressort élastique.

Comme nous le verrons plus tard, la force transmise par un liquide newtonien est proportionnelle à la vitesse réelle de déplacement de l'indenteur \dot{h} . De plus, au départ de la traction, la force (et donc \dot{h}) est nulle car on a attendu suffisamment longtemps dans la phase de relaxation pour que les contraintes dues à la compression soient totalement relaxées. On obtient en dérivant l'équation 4.4 par rapport au temps :

$$K_{tract} = \frac{\dot{F}(0)}{\dot{h}(0)} \quad (4.5)$$

Ainsi, en ayant considéré que les huiles de silicones utilisées par Sylwia Poivet sont des liquides newtoniens (ce qui est vrai au moins au départ de la traction où elles sont très peu cisailées) et en utilisant la relation 4.5, nous avons déterminé la raideur en traction K_{tract} des deux montages présentés plus haut en ajustant K_{tract} pour annuler la pente de $h(t)$ en $t = 0$.

4.3.3 Conséquences de la complaisance du montage

Dans cette partie, nous allons expliciter quelques effets de la complaisance des montages.

Tout d'abord, et comme nous l'avons vu, la position réelle de l'indenteur $h(t)$ sera différente de la position de la traverse. En accord avec l'équation 4.4, la position efficace de l'indenteur sera d'ailleurs d'autant plus éloignée de celle de la traverse que les forces sont grandes (voir la figure 4.9) ou que la machine est complaisante.

Ainsi, sur les courbes de force que nous représenterons par la suite en coordonnées $[F(t) - h(t)]$, la correction apportée par la prise en compte de la complaisance se remarque surtout au voisinage du pic de force, ce dernier ayant lieu pour un déplacement réel beaucoup plus faible que le déplacement de la traverse mesuré par les capteurs de position (voir la figure 4.10).

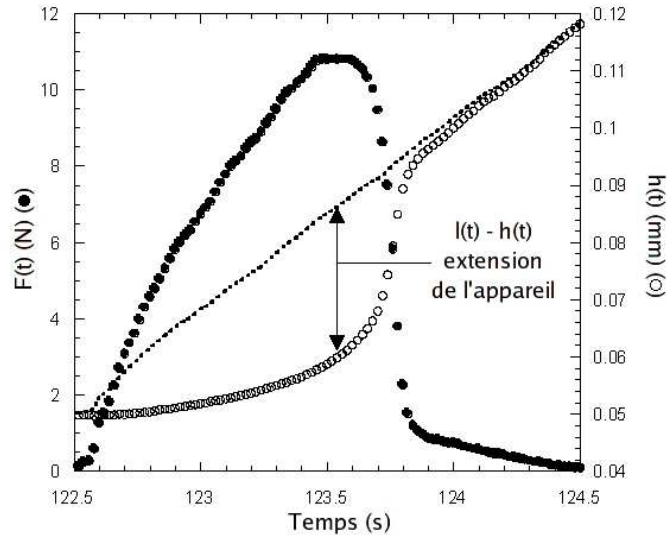


FIG. 4.9 – Évolution de la position de l’indenteur $h(t)$ (\circ) et de la force $F(t)$ (\bullet) au cours de la traction. La ligne en pointillé représente la position de la traverse $l(t) = h_0 + Vt$ (Données expérimentales : huile 48v1M, $h_0 = 100 \mu\text{m}$, $V = 0,03 \text{ mm/s}$, pégosimètre Zwick, thèse Sylwia Poivet (2004))

En influant directement sur le déplacement réel subi par l’échantillon, la complaisance de la machine a plusieurs conséquences (Francis et Horn (2001), Tirumkudulu *et al.* (2003)) :

- Tout d’abord, la vitesse réelle de déformation de l’échantillon n’est pas constante et peut être très différente de la vitesse nominale V imposée à la traverse lors de l’expérience. Comme le montre la figure 4.9, au départ de la traction, l’indenteur se déplace à une vitesse très faible ($\dot{h} < V$) puis subit une accélération ($\dot{h} > V$) avant de rattraper la traverse ($h(t) \simeq l(t)$; $\dot{h} \simeq V$) aux temps longs. Au cours d’une expérience, l’échantillon pourra ainsi subir des écoulements beaucoup plus “violents” que ceux qui résulteraient d’un déplacement à la vitesse nominale V .
- Ensuite, la complaisance est responsable de la présence du pic systématiquement observé sur les courbes de force. En effet, l’augmentation linéaire de la force, observée au départ de la traction, ne reflète pas la résistance associée à la déformation de l’échantillon (l’indenteur est quasi-immobile, $h \simeq h_0$) mais correspond en fait uniquement à la réponse élastique de l’instrument. La chute de force, qui suit le pic, coïncide quant à elle avec les phases d’accélération puis de décélération du déplacement de l’échantillon durant laquelle l’indenteur tente de rattraper la traverse. Ce dernier la rattrape aux temps longs lorsque la force est faible (voir la figure 4.9). Précisons d’ores et déjà que, même si la complaisance est responsable de la présence du pic de force, la valeur de la force au pic ainsi que la date à laquelle la force maximale

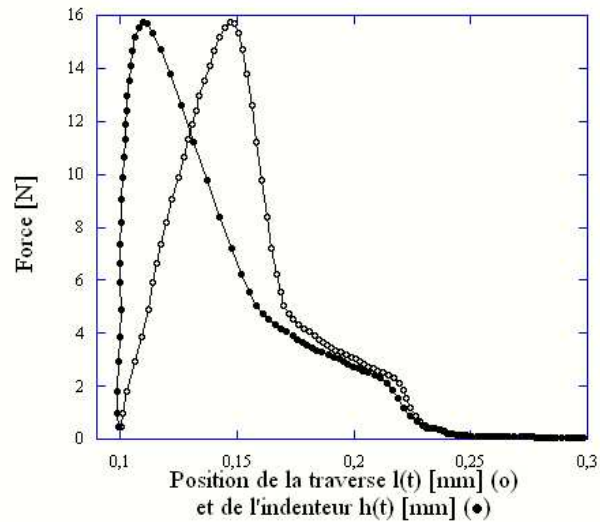


FIG. 4.10 – Allure des courbes de force en fonction de la position de l'indenteur $h(t)$ ((●), données corrigées) et de la traverse $l(t)$ ((○), données brutes). (Données expérimentales : huile 48v1M, $h_0 = 100 \mu\text{m}$, $V = 0,03 \text{ mm/s}$, pégosimètre Zwick, thèse Sylwia Poivet (2004))

est atteinte restent, comme nous le verrons, reliées aux écoulements induits dans le matériau et contiennent donc des informations sur les propriétés du matériau.

- Enfin, nous noterons que, la complaisance étant différente suivant les pégosimètres (voir le tableau 4.2) les données obtenues pour des conditions identiques (V, h_0 , huile identiques, ...) mais avec des machines différentes ne seront pas directement comparables.

Toutes les expériences de probe tack présentées durant cette étude seront désormais présentées en données corrigées de la complaisance de la machine, autrement dit dans les variables F et h .

Quatrième partie
Huiles de silicones

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction générale, notre équipe cherche à identifier et comprendre le déclenchement et le déroulement des mécanismes à l'œuvre dans le décollement d'un adhésif. Pour ce faire, nous travaillons sur des matériaux modèles.

Nous détaillerons tout d'abord dans le chapitre 5 la démarche de l'équipe. Nous replacerons cette étude dans l'historique du travail de l'équipe puis nous discuterons rapidement de la rhéologie des matériaux modèles utilisés.

Nous présenterons ensuite dans le chapitre 6 l'étude réalisée par Sylwia Poivet sur des huiles de silicones de différentes viscosités considérées comme des liquides newtoniens (Poivet 2003, 2004). Nous montrerons que Sylwia Poivet a mis en évidence deux mécanismes de rupture : la digitation visqueuse et la cavitation. Un modèle théorique décrivant un liquide newtonien sous traction a été développé et comparé aux expériences réalisées.

Dans le chapitre 7, nous présenterons nos résultats obtenus sur une huile de silicones très visqueuse. Nous cherchons ainsi à nous rapprocher davantage d'un adhésif en choisissant un matériau nettement viscoélastique. Nous chercherons à identifier les mécanismes de rupture qui apparaissent dans ce matériau puis nous présenterons un nouveau modèle tenant compte de la viscoélasticité.

Chapitre 5

Problématique

Ce court chapitre pour préciser l'origine de ce travail et l'idée de matériau modèle. Nous nous appuierons tout d'abord sur une frise détaillant la démarche de l'équipe avant de parler de la rhéologie des matériaux modèles.

5.1 La démarche de l'équipe

Comme nous avons vu dans le chapitre 1, les adhésifs sont des matériaux complexes tant par leur composition chimique que par leurs propriétés rhéologiques. Il est donc difficile de comprendre leur comportement sous traction. Ainsi, depuis Zosel (1985), de nombreuses études sont faites sur ces matériaux afin de comprendre et d'améliorer leur propriétés d'adhésion.

La démarche de l'équipe, illustrée par la frise de la figure 5.1, est tout d'abord d'étudier l'adhésion d'un matériau modèle le plus simple possible (un liquide newtonien) puis de se rapprocher d'un véritable adhésif en complexifiant de manière continue et contrôlée la rhéologie et la composition des matériaux modèles utilisés.

La première étape de ce travail, réalisée par Sylwia Poivet, fut donc de travailler sur des matériaux dont le comportement sous traction pouvait être modélisé comme un liquide newtonien. Nous rappelons ici que d'autres équipes ont eu une démarche similaire comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.1. Sylwia Poivet a, quant à elle, réalisé ses études sur des huiles de silicones de faibles masses. Les résultats obtenus par Sylwia Poivet au cours de sa thèse sont rapidement présentés dans le chapitre 6.

L'étape suivante qui fait l'objet du travail présenté ici, est l'étude de l'adhésion de liquides viscoélastiques. En effet il a été montré que la viscoélasticité joue un rôle primordial sur l'adhésion des véritables adhésifs et quelques résultats précurseurs ont été mis en évidence par d'autres équipes sur ce sujet (voir le paragraphe 2.2). Deux approches ont été menées dans le cadre de ce travail.

Tout d'abord, des expériences ont été menées sur une huile de silicones de masse plus

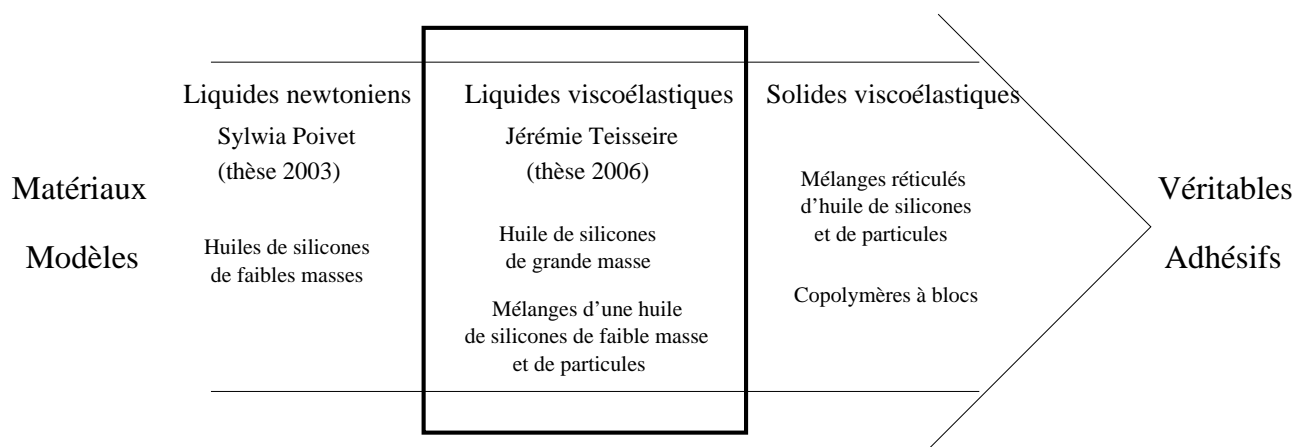


FIG. 5.1 – Frise illustrant la démarche de l'équipe : l'étude de matériaux modèles de plus en plus complexes pour se rapprocher peu à peu du comportement d'un véritable adhésif. La partie encadrée correspond à l'étude présentée ici.

importante que celles utilisées par Sylwia Poivet. Il est ainsi attendu que le caractère viscoélastique du matériau puisse apparaître durant les expériences de traction. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 7.

La deuxième approche consiste à prendre pour base une huile de silicones utilisée par Sylwia Poivet et dont le comportement sous traction est connu puis d'y ajouter une proportion contrôlée de particules appelées : résines MQ. Le comportement rhéologique du matériau devrait ainsi évoluer de celui d'un liquide newtonien à celui d'un liquide viscoélastique. De plus, pour ajouter à l'originalité de ce travail, il convient de préciser que le mélange d'huiles de silicones et de résine MQ est l'un des procédés industriels utilisés pour obtenir de véritables adhésifs. Ainsi ce travail est une déformulation d'un véritable adhésif afin d'obtenir un matériau modèle et utilisable pour nos expériences. Les résultats obtenus sur ces systèmes sont présentés dans le chapitre 8.

Enfin, l'étape suivante sera d'étudier un solide viscoélastique dont le comportement est proche de celui d'un véritable adhésif. Cette étape n'a pas été réalisée durant ce travail et pourra faire l'objet d'un prochain travail dans le cadre de l'équipe.

5.2 Les matériaux modèles

La rhéologie est l'étude des lois de comportement mécanique d'un matériau. Son but est donc le lien entre la contrainte qu'il subit et la déformation qui en résulte.

Les matériaux modèles sont des matériaux qui possèdent des lois de comportement simples. Nous allons donc maintenant rapidement présenter les lois de comportement des matériaux modèles utilisés dans cette étude.

5.2.1 Liquide newtonien

Un matériau est liquide si, soumis à une contrainte constante il n'atteint jamais un état d'équilibre statique : sa déformation augmente indéfiniment, le matériau s'écoule.

Le modèle le plus simple décrivant l'écoulement d'un liquide est celui du liquide visqueux newtonien. Un liquide est dit newtonien si son taux de déformation dépend uniquement et linéairement de la contrainte qu'on lui applique. Dans un mode de sollicitation en cisaillement son équation rhéologique s'écrit :

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (5.1)$$

σ la contrainte de cisaillement est proportionnelle au taux de cisaillement (dérivée temporelle de la déformation de cisaillement γ). La constante de proportionnalité η représente la viscosité du fluide et est indépendante, pour un liquide newtonien, de la contrainte appliquée.

5.2.2 Matériau élastique

Un matériau élastique réagit instantanément à l'action d'une contrainte par une déformation. Lorsque l'on relâche cette contrainte, il retrouve instantanément sa forme initiale. En mécanique, la réversibilité de la déformation est nommée élasticité.

Le modèle décrivant le comportement d'un matériau élastique parfait est le modèle hookéen. Un élastique est dit hookéen si sa déformation et la contrainte sont reliées par une relation linéaire, la loi de Hooke, qui s'exprime par :

$$\sigma = k \cdot \epsilon \quad (5.2)$$

σ représente la contrainte, ϵ la déformation et k est un coefficient de proportionnalité qui dépend du type de déformation imposée. Les modes de sollicitation les plus courants sont la traction, le cisaillement et la compression.

Ainsi, plusieurs cas sont observables :

- dans le cas d'une élongation uniaxiale (traction), on a : $\sigma_{xx} = E\epsilon_{xx}$ où E représente le module d'Young et ϵ_{xx} l'allongement relatif exprimé par $\Delta L/L_0$.
- dans le cas d'une sollicitation en cisaillement, on a : $\sigma_{zx} = G\epsilon_{zx}$ où G représente le module de cisaillement et ϵ_{zx} la déformation relative exprimée par $\Delta x/\Delta z$.
- dans le cas d'une sollicitation en compression ou dilatation volumique, on a : $\Delta V/V = -K\Delta P$. Le module volumique K associe la variation de la pression hydrostatique ΔP à la dilatation/compression volumique $\Delta V/V$.

Dans les matériaux hookéens isotropes, les trois modules E , G et K sont reliés entre eux par le coefficient de Poisson ν . Ce dernier est une mesure de la contraction latérale que subit

un échantillon au cours d'une expérience d'élongation. ν vérifie $-1 < \nu < 0,5$. Lorsque ν tend vers 0,5, le matériau devient incompressible (K devient infini pour $\nu = 0,5$).

Par exemple, la relation entre le module de cisaillement G et le module d'Young E s'écrit : $E = 2G(1 + \nu)$. Dans le cas d'un matériau incompressible la relation devient donc : $E = 3G$.

Le modèle élastique Hookéen est limité aux petites déformations ou aux faibles contraintes. Pour décrire l'évolution du matériau aux grandes déformations il existe plusieurs modèles possibles. L'un d'entre eux est le modèle Néo-Hookéen ou modèle d'hyper-élasticité. Il est une extension du modèle Hookéen aux grandes déformations.

5.2.3 Fluide de Maxwell

Un corps qui exhibe simultanément des propriétés élastiques (donc indépendantes du temps) et un caractère visqueux (forcément dépendant du temps) est dit viscoélastique. Selon l'échelle de temps de l'expérience, c'est l'un ou l'autre de la composante élastique ou visqueuse qui domine.

Un matériau qui répond aux critères de viscoélasticité linéaire peut être décrit comme une combinaison linéaire de comportements visqueux et de comportement élastique hookeens. On illustre ces différents comportements en représentant le comportement élastique par un ressort et le comportement visqueux par un piston. Il existe ainsi plusieurs modèles viscoélastiques qui combinent de manière différente ces ressorts et pistons. On présentera ici essentiellement un de ces modèles qui nous intéressera ensuite dans cette étude : le modèle du fluide de Maxwell.

Le fluide de Maxwell est constitué de l'association en série d'un ressort (de module G) et d'un piston (de viscosité η) (voir la figure 5.2).

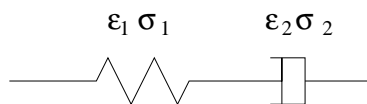


FIG. 5.2 – Modèle du fluide de Maxwell.

Soient ϵ_1 et ϵ_2 les déformations et σ_1 et σ_2 les contraintes respectivement du ressort et du piston. D'après les lois d'associations en série la déformation et la contrainte totale s'écrivent :

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (5.3)$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (5.4)$$

si bien que :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma \quad (5.5)$$

Il apparaît dans ce modèle un temps caractéristique τ (accessible dans des expériences dynamiques et défini par $\tau = \eta/G$) qui détermine quand on passe du comportement élastique au comportement visqueux.

Pour un polymère très monodisperse, le modèle de Maxwell peut être une bonne approximation de son comportement rhéologique aux petites contraintes. Cependant pour un polymère polydispense, les chaînes de polymère ont différentes tailles et possèdent chacune un comportement différent et donc un temps de relaxation propre. Il existe un modèle, appelé le modèle de Maxwell généralisé, qui combine en parallèle plusieurs éléments de Maxwell comme celui présenté figure 5.2. Ainsi ce modèle tient compte des différents temps du matériau et se rapproche donc de son véritable comportement rhéologique.

Dans notre étude, nous modéliserons notre matériau comme un fluide de Maxwell et donc nous ne tiendrons pas compte de la polydispersité de notre matériau.

5.2.4 Matériau élasto-plastique

Lorsqu'ils sont déformés de manière importante, les matériaux élastiques peuvent se comporter de différentes façons :

- soit ils se cassent. Ces matériaux sont alors appelés **fragiles**.
- soit ils se déforment de manière irréversible et sur de grandes tailles. Ces matériaux sont alors appelés **ductiles**. Ces matériaux ont un comportement élasto-plastique.

Les matériaux élasto-plastiques possèdent généralement un comportement élastique pour les petites déformations (ou faibles contraintes). Ils obéissent alors à la loi de Hooke. Au-delà d'un seuil de contrainte σ_y (appelé seuil de plasticité) le matériau va se déformer de manière irréversible, ce sera une déformation plastique. La contrainte ne sera alors plus proportionnelle à la déformation. Le comportement du matériau une fois la contrainte de plasticité atteinte est difficilement modélisable car il n'est plus linéaire et dépend des propriétés microscopiques du matériau.

5.3 Discussion

On a l'habitude d'associer liquide et visqueux (une huile épaisse est un liquide visqueux) ainsi que solide et élastique (un ressort est un solide élastique). En fait, lorsque l'on essaie de déformer un matériau, certaines des propriétés listées précédemment se manifestent aux temps courts, d'autres aux temps longs ¹.

Les caractères liquide et solide sont des propriétés aux temps longs :

¹Voir : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Rh%C3%A9ologie>

- si le matériau, après s'être déformé, résiste finalement, c'est un solide,
- si au contraire le matériau finit par s'écouler, c'est un liquide.

Inversement, les caractères élastique et visqueux (ou les comportements intermédiaires comme viscoélastiques) se manifestent aux temps courts :

- si la déformation du matériau suit la force ou les contraintes appliquées, alors le matériau est élastique,
- si c'est la dérivée de la déformation par rapport au temps (taux de déformation) qui suit la force ou les contraintes, alors le matériau est visqueux.

Les caractères liquide et solide, visqueux et élastique sont décelables pour de faibles contraintes appliquées. Si l'on applique une forte contrainte, un matériau qui semblait solide peut se mettre à s'écouler. Il révèle alors un caractère plastique qui comme nous l'avons vu ci-dessus apparaît pour de fortes contraintes. On parle alors de solide plastique.

Par habitude, on parle de solide plastique lorsque le seuil de plasticité est plutôt élevé, et de fluide à seuil lorsque le seuil de plasticité est plutôt bas. Il n'y a cependant pas de différence fondamentale entre ces deux notions.

Dans notre étude nous étudierons donc des matériaux liquides qui possèdent un comportement viscoélastique aux temps courts.

Chapitre 6

Principaux résultats obtenus par Sylwia Poivet

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux résultats de Sylwia Poivet obtenus durant sa thèse (Poivet 2003, 2004) sur le décollement de "liquides simples". Ces résultats serviront à introduire le travail présenté dans les chapitres suivants.

Nous présenterons tout d'abord rapidement les huiles de silicones utilisées pour cette étude.

Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus. Nous rappellerons ainsi les deux régimes principaux observés lors du décollement d'un liquide visqueux.

Ensuite nous exposerons l'étude détaillée de ces deux régimes ainsi que l'interprétation faite à l'aide d'un modèle newtonien.

Enfin, nous présenterons le diagramme de phases obtenu dans le cas du modèle newtonien ainsi que la comparaison de ce modèle aux expériences.

6.1 Les huiles de silicones

Au cours de sa thèse, Sylwia Poivet a étudié le tack de cinq huiles de silicones non volatiles de différentes viscosités (entre 5 et 1000 Pa.s) commercialisées par Rhodia Silicones.

Ces huiles sont composées uniquement de chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) ($-Si(CH_3)_2-O-$), dont les bouts de chaînes sont fonctionnalisés ($-OH$ pour les huiles référencées 48 ou $-CH_3$ pour les huiles référencées 47).

Le tableau 6.1 indique leurs principales caractéristiques, données par le fournisseur :

Nom commercial	Nom abrégé	Viscosité nominale [Pa.s]	Masse molaire [g/mol]
47v5000	47v5k	5	28000
48v20000	48v20k	20	40000
47v100000	47v100k	100	65000
47v1000000	47v1M	1000	120000
48v1000000	48v1M	1000	120000

TAB. 6.1 – Principales caractéristiques des huiles de silicones utilisées par Sylwia Poivet.

Données supplémentaires (selon le fournisseur) :

- Indice de polymolécularité : $I_p \simeq 2$,
- Masse critique d'enchevêtrement : $M_c = 17000$ g/mol,
- Température de transition vitreuse : $T_g = -123$ degrés Celsius,
- Tension de surface : $\gamma = 21.6$ mN/m (à 25 degrés),
- Densité : $d = 0.975$.

Il est à noter que, pour toutes les huiles utilisées, les chaînes polymères sont enchevêtrées (la masse des chaînes étant toujours supérieure à la masse critique d'enchevêtrement M_c).

Enfin, de par leur T_g très basse, les huiles sont fluides à température ambiante, température à laquelle ont été réalisées toutes les expériences de tack.

6.2 Mise en évidence de deux régimes

6.2.1 Effet de la vitesse de traction

La figure 6.1 présente les courbes [Force-Position de l'indenteur] $[F(t)-h(t)]$ obtenues pour différentes vitesses de traction V . Les expériences ont été réalisées sur l'huile de silicones 47v1M (voir le tableau 6.1) avec le pégosimètre Zwick et sur une plaque support en aluminium anodisé. L'épaisseur initiale est $h_0 = 100$ μm et les contraintes de la phase de décompression sont totalement relaxées au début de la phase de traction ($t_c = 100$ s).

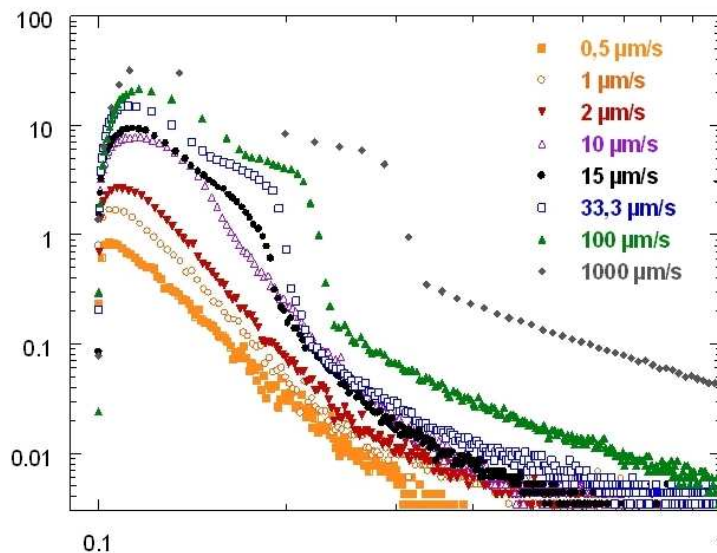


FIG. 6.1 – Courbe de tack de l’huile 47v1M pour différentes vitesses de traction V (résultat de Sylwia Poivet (2003)).

Deux allures types de la force après le pic peuvent être distinguées :

- Pour de faibles vitesses de traction, $V = 1 \mu\text{m/s}$ par exemple, la force décroît de manière monotone.
- Pour des vitesses élevées, comme $V = 100 \mu\text{m/s}$, on voit apparaître sur les courbes un épaulement suivi d’une chute de force brutale.

La transition entre ces deux régimes, que nous appellerons par la suite régime lent et régime rapide, se produit pour une vitesse critique V_c . Expérimentalement, cette vitesse est définie comme étant la première vitesse pour laquelle on observe (en représentation log-log) un point d’inflexion sur la courbe de traction. Dans le cas de l’huile 47v1M, la vitesse critique est $V_c = 15 \mu\text{m/s}$.

On peut ajouter à ces observations plusieurs remarques :

- La vitesse influe directement sur la valeur du pic de force. Même si la présence du pic de force est la signature de la complaisance (voir le paragraphe 4.3.3), la hauteur du pic de force sont directement corrélées aux écoulements induits par la traction dans l’échantillon.
- Quelle que soit la vitesse, la rupture est toujours cohésive (dans la masse du matériau et non à l’interface huile/indenteur).
- L’épaulement (ou plateau de force) est de plus en plus marqué avec l’augmentation de la vitesse de traction. De plus, un son bref est systématiquement entendu lors du décollement pour les courbes présentant un épaulement.

6.2.2 Effet du confinement et de la viscosité

Sylwia Poivet a aussi mis en évidence durant sa thèse l'influence de la viscosité η de l'huile et de l'épaisseur initiale h_0 sur la vitesse critique V_c :

- la vitesse critique décroît lorsque la viscosité de l'huile augmente (voir la figure 6.2).
- la vitesse critique décroît lorsque l'épaisseur initiale h_0 décroît (voir la figure 6.2).

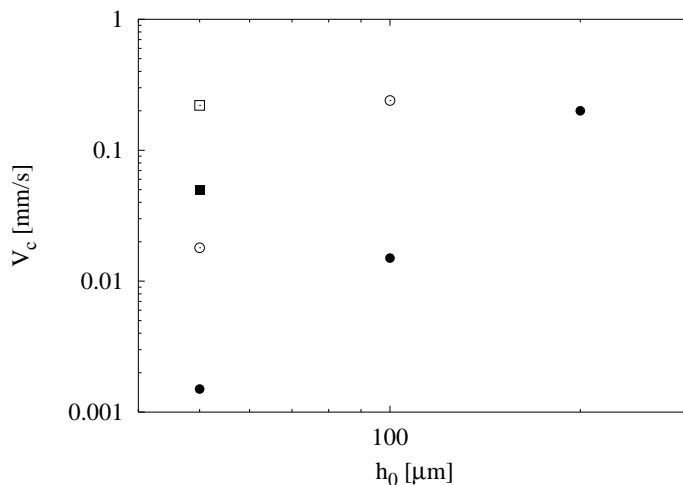


FIG. 6.2 – Valeur de la vitesse critique V_c en fonction de l'épaisseur initiale h_0 pour l'huile 47v1M (●) et 47V100k (○) et pour $h_0 = 50 \mu\text{m}$ pour l'huile 48v20k (■) et 47v5K (□).

6.3 Le régime lent

Grâce aux observations optiques réalisées durant la traction avec le pégosimètre multifonction, nous pouvons observer les mécanismes de rupture propres aux deux régimes.

Nous avons choisi, pour ce paragraphe, une vitesse de traction illustrant le régime lent : $V = 20 \mu\text{m/s}$. Cette vitesse de traction est inférieure à la vitesse critique qui est de $V_c = 50 \mu\text{m/s}$ pour l'huile de silicones 48v1M utilisée pour cette expérience et confinée à $h_0 = 100 \mu\text{m}$ sur le pégosimètre multifonction.

6.3.1 Identification du mécanisme de rupture

La figure 6.3 présente la courbe de force obtenue ainsi que quatre photos de l'échantillon durant la traction.

On remarque tout d'abord sur les deux premières photos (a) et (b) que l'échantillon sous traction s'écoule vers le centre de manière radiale et symétrique :

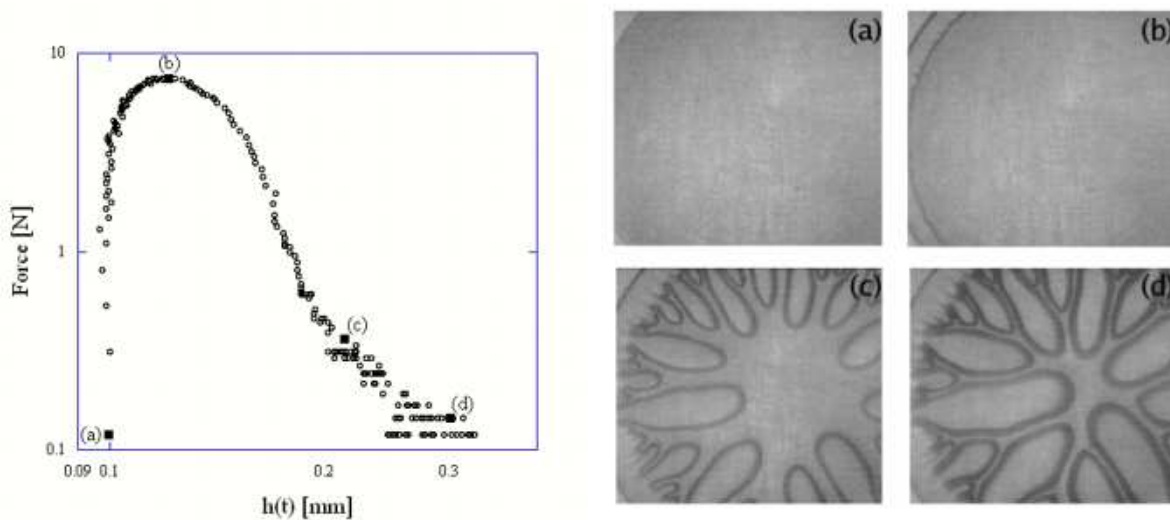


FIG. 6.3 – Courbe de force obtenue avec le pégosimètre multifonction sur l’huile de silicones 48v1M à la vitesse de traction $V_c = 20 \mu\text{m/s}$ ainsi que quatre photos corrélées à la courbe de force. Les points noirs identifiés par une lettre sur la courbe de force correspondent aux photos.

La première photo (a) présente l’échantillon au début de la traction. La zone grise représente la goutte d’huile confinée entre l’indenteur et la plaque support. Dans les deux coins de gauche, la zone extérieure est visible en gris clair.

Sur la deuxième photo (b) on peut observer un cercle intérieur représentant le ménisque causé par l’écoulement radial. Le cercle extérieur est la limite initiale de l’échantillon : celui-ci laisse un mince film de matériau sur les deux surfaces tandis que l’écoulement se produit.

Ensuite, juste après le pic de force, (voir la photo (c)) le contour de l’échantillon se déstabilise de façon évidente, entraînant la formation et la croissance de doigts d’air convergent vers le centre de l’échantillon durant toute la traction (voir la photo (d)).

Ce phénomène, appelé digitation visqueuse, correspond au développement de l’instabilité de Saffman-Taylor ¹ (1958). Cette dernière se déclenche en milieu confiné lorsqu’un fluide moins visqueux (l’air dans notre cas) pénètre un fluide plus visqueux (l’huile de silicones). La déstabilisation résulte d’une compétition entre les forces capillaires et les forces visqueuses. Dans notre cas, c’est l’écoulement créé par la traction qui déstabilise l’interface air/huile (voir schéma 6.4).

Ce phénomène a déjà été observé et étudié de nombreuses fois comme nous l’avons vu dans le chapitre 2.

¹Saffman P.G., Taylor G.I., *Proc. Roy. Soc. London A*, **245**, 312 (1958)

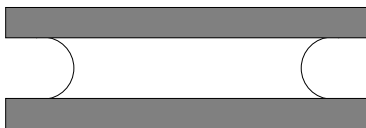


FIG. 6.4 – Schéma représentant le ménisque qui se forme en périphérie de la goutte d’huile de silicones durant la traction. La digitation observée correspond alors à la destabilisation de ce ménisque. Nous précisons qu’il s’agit ici d’une description schématique.

Le régime lent sera donc caractérisé par un écoulement radial et convergent associé à une instabilité de digitation. Ces deux mécanismes sont à l’origine de la décroissance monotone de la force : ils relaxent les contraintes induites par la traction au matériau. Nous appellerons donc ce régime : **le régime de digitation visqueuse**.

6.3.2 Interprétation théorique

Nous allons tenter, grâce à un modèle simple, de donner une interprétation des courbes de forces.

Hypothèses

Nous ferons tout d’abord l’hypothèse que notre matériau est un liquide newtonien. Les huiles de silicones sont en réalité des liquides viscoélastiques. Cependant en comparant le temps d’une expérience de tack et le temps caractéristique des matériaux, tant qu’il n’est pas trop visqueux, nous pouvons faire l’approximation que l’échantillon est purement liquide.

De plus, nous négligerons l’effet de la digitation visqueuse et calculerons la force de traction comme si le contour du fluide restait toujours circulaire au cours de la traction. Le matériau étant supposé incompressible, le volume de l’échantillon Ω doit rester constant durant la traction. Ainsi, lors du déplacement de l’indenteur $h(t)$, le rayon de la goutte $a(t)$ diminuera à chaque instant (voir la figure 6.5) pour que le volume reste constant :

$$\Omega = h(t)\pi a(t)^2 \quad (6.1)$$

Par conséquent, la vitesse moyenne aux bords de l’échantillon $v = a\dot{h}/(2h)$ reste très supérieure, en valeur absolue, à la vitesse de traction \dot{h} . De plus, tant que l’échantillon reste confiné ($a(t) \gg h(t)$), ce qui est vrai aux temps courts, on peut donc considérer que le champ de vitesse est parallèle aux parois (approximation de lubrification) : $\vec{v} = v(r, z)\vec{u}_r$. Donc l’échantillon est essentiellement cisailé.

Enfin, à partir des hypothèses faites précédemment, l’écoulement doit être modélisé par un écoulement de Poiseuille convergent. Cet écoulement, caractérisé par un profil de

vitesse parabolique sur l'épaisseur de l'échantillon, est induit par l'existence d'un gradient de pression créé lors de la traction de l'échantillon.

Nous allons maintenant chercher à calculer le champ de pression présent dans l'échantillon puis la force visqueuse.

Calcul du champ de pression

Dans le cas d'un écoulement de Poiseuille, en admettant que le liquide ne glisse pas aux parois (condition de non-glissement), le profil de vitesse est parabolique sur l'épaisseur (figure 6.5) (Guyon ² 1991). Si les plaques sont situées en $z = \pm h/2$, l'équation du profil de vitesse est donnée par :

$$v(r, z) = \frac{3}{2}v(r) \left[1 - \frac{z^2}{(h/2)^2} \right] \quad \text{avec} \quad v(r) = \frac{r\dot{h}}{2h} \quad (6.2)$$

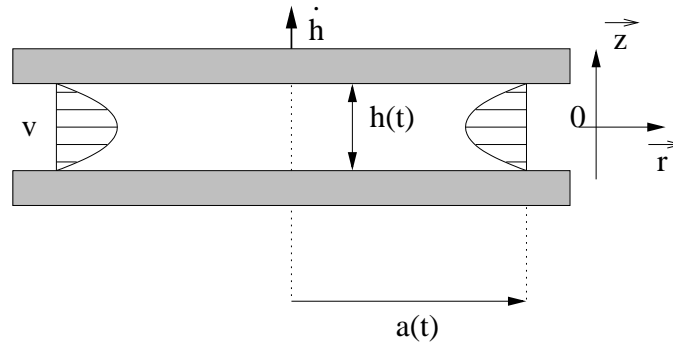


FIG. 6.5 – Écoulement d'un échantillon liquide sous traction : écoulement de Poiseuille (profil de vitesse parabolique) radial et convergent

Les forces exercées sur un élément de volume $rd\theta drh$ allant d'une paroi à l'autre (voir la figure 6.6) sont :

$$F_{parois} = 2rd\theta dr\sigma_{parois} \quad (6.3)$$

$$F_{volume} = hrd\theta (P(r) - P(r + dr)) \quad (6.4)$$

Le bilan des forces donne :

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{2}{h}\sigma_{parois} \quad (6.5)$$

²Guyon E., Hulin J.P., Petit L., *Hydrodynamique physique*, CNRS Editions, Paris (1991)

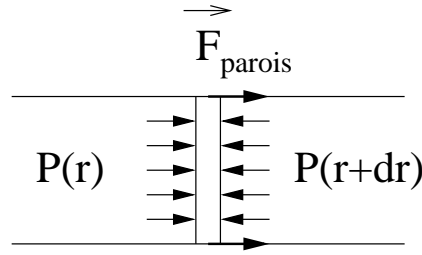


FIG. 6.6 – Forces exercées sur un élément de volume allant d’une paroi à l’autre et de petite surface

Dans notre cas d’un échantillon liquide, la contrainte de cisaillement σ_{parois} est donnée par :

$$\sigma_{parois} = \eta \dot{\gamma} = \eta \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{h/2} = \frac{3\eta r \dot{h}}{h^2} \quad (6.6)$$

Ainsi en combinant les équations 6.5 et 6.6 on obtient :

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{6\eta r \dot{h}}{h^3} \quad (6.7)$$

En intégrant cette équation on trouve que le champ de pression en tout point r de l’échantillon est parabolique et s’écrit :

$$P(r) = P_{atm} - P_{pois} \left[1 - \frac{r^2}{a^2(t)} \right] \quad (6.8)$$

avec :

$$P_{pois} = \frac{3 \eta \Omega \dot{h}}{\pi h^4(t)} \quad (6.9)$$

où η est la viscosité du matériau, Ω le volume de l’échantillon, t le temps et P_{atm} la pression aux bords de l’échantillon ($r = a(t)$). Elle correspond ici à la pression atmosphérique.

Prédiction de la force

Enfin, on peut calculer la force mesurée $F(t)$ en faisant l’intégrale de la différence entre la pression extérieure au-dessus du capteur (qui appuie sur le capteur de force) et la pression à l’intérieur de l’échantillon (qui tire sur le capteur).

$$F = \int_0^a [P_{atm} - P(r)] 2\pi r dr \quad (6.10)$$

On trouve alors :

$$F(t) = \frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 \dot{h}}{h^5(t)} \quad (6.11)$$

Modélisation de la courbe Force-Déplacement

Afin de rendre compte de la forme complète de la courbe Force-Déplacement, il nous faut tenir compte de la complaisance de la machine (Francis et Horn, 2001).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4.3, la force mesurée correspond à la déformation du capteur de force et est donnée par l'équation 4.4 à savoir : $F(t) = K[Vt + h_0 - h(t)]$.

Ainsi, en égalant la force visqueuse donnée par l'équation 6.11 à celle produite par l'extension du capteur de force, la modélisation de la courbe complète Force-Déplacement revient à résoudre l'équation différentielle suivante (Derks *et al.*, 2003 et Poivet *et al.* 2004) :

$$\frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 \dot{h}}{h^5(t)} = F = K [Vt + h_0 - h(t)] \quad \text{avec} \quad h(0) = h_0 \quad (6.12)$$

Cas d'un système infiniment rigide

Si la machine est infiniment rigide (complaisance nulle, $\dot{h} = V$, et $h(t) = Vt + h_0$) l'équation 6.11 devient :

$$F_{rigide}(t) = \frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 V}{(Vt + h_0)^5} \quad (6.13)$$

Contrairement à ce qui est observé expérimentalement, la courbe de force ne présenterait pas de pic de force. La force ne ferait que décroître avec le déplacement de l'indenteur selon une loi de puissance h^{-5} à partir d'une valeur $F(0) = 3\eta\Omega^2V/(2\pi h_0^5)$. Cette limite n'est donc jamais pertinente en principe même si elle est acceptable, en pratique, pour la phase finale de la traction.

6.3.3 Discussion

La figure 6.7 présente une courbe de force obtenue expérimentalement sur l'huile de silicones 47v1M pour une faible vitesse de traction ($V = 10 \mu\text{m/s}$, pégosimètre commercial Zwick) afin d'être dans le régime de digitation, la courbe de force calculée dans le cas d'un système rigide et la courbe de force provenant de la résolution numérique de l'équation 6.12. Seule l'épaisseur initiale $h_0 = 100 \mu\text{m}$ dans l'expérience a été ajustée à une valeur supérieure $h_0 = 115 \mu\text{m}$ pour tenir compte du défaut de parallélisme qui influe de manière importante la hauteur du pic de force.

On peut remarquer que l'accord entre les courbes de force théorique et expérimentale est bon dans la première partie de la traction. Il apparaît en effet durant la suite de la

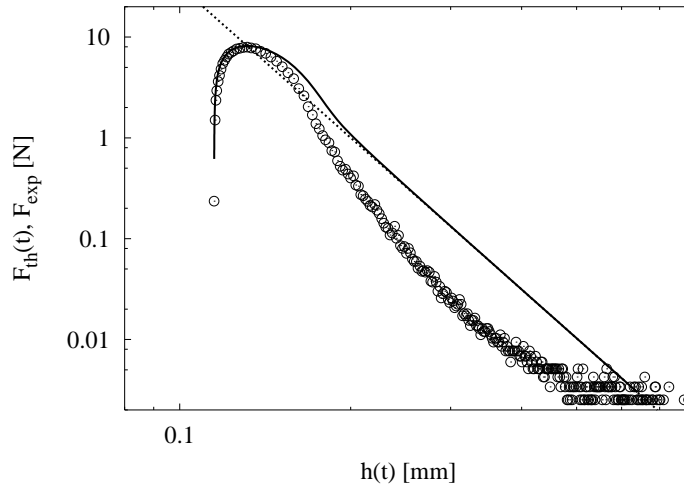


FIG. 6.7 – Courbe de force expérimentale (\circ) obtenue sur l’huile de silicones 47v1M ($\eta = 1000$ Pa.s) avec le pégosimètre commerciale Zwick pour une vitesse de traction $V = 10 \mu\text{m/s}$. La ligne continue représente la force théorique $F_{th}(t)$ en fonction du déplacement de l’indenteur $h(t)$ calculée à partir de l’équation 6.12 avec $\Omega = 8,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$, $V = 10 \mu\text{m/s}$, $\eta = 1000$ Pa.s, $K = 4,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}$ et l’épaisseur initiale ajustée à $h_0 = 115 \mu\text{m}$. La courbe en pointillé représente la courbe de force dans le cas d’un système infiniment rigide (équation 6.13).

traction un écart important entre l’expérience et la théorie qui s’accroît pour les vitesses de traction importantes (mais toujours inférieure à la vitesse critique V_c).

Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences observées entre les expériences et le modèle théorique :

- Tout d’abord, la digitation peut influencer la décroissance de la force après le pic. En effet, aux vitesses de traction les plus faibles, pour lesquelles la digitation est faible, la décroissance de la force mesurée est proche de celle prédite en h^{-5} (voir la figure 6.8).
- Ensuite, les propriétés d’écoulement non-linéaires n’ont jamais été prises en compte dans le modèle. Cela reste cependant un point particulièrement délicat.
- Enfin, la prise en compte des forces capillaires. Celles-ci sont toujours présentes durant l’expérience mais elles sont le plus souvent négligeables devant la force visqueuse. Elles peuvent cependant devenir dominantes en fin d’expérience. À partir de la relation de Laplace, on peut donner une expression de l’évolution de la force qui semble correspondre à l’évolution observée.

Dans le cas d'un mouillage total, le rayon de courbure du ménisque est $h/2$. La dépression capillaire est donc $2\gamma/h$. Comme elle s'exerce sur toute la surface Ω/h du contact entre le liquide et la plaque, l'expression des forces capillaires s'écrit :

$$F_{cap}(t) \simeq \frac{2\gamma \Omega}{h^2(t)} \quad (6.14)$$

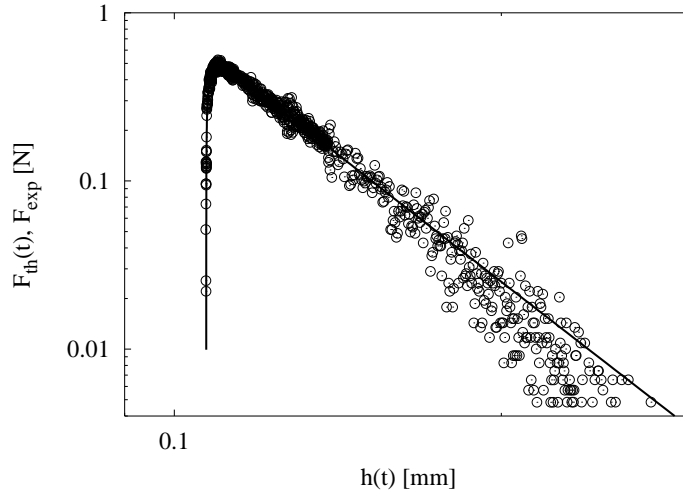


FIG. 6.8 – Courbe de force expérimentale (\circ) obtenue sur l'huile de silicones 47v1M ($\eta = 1000$ Pa.s) avec le pégosimètre commerciale Zwick pour une vitesse de traction $V = 0,25 \mu\text{m/s}$. La ligne continue représente la force théorique $F_{th}(t)$ en fonction du déplacement de l'indenteur $h(t)$ calculée à partir de l'équation 6.12 avec $\Omega = 8,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$, $V = 10 \mu\text{m/s}$, $\eta = 1000$ Pa.s, $K = 4,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}$ et l'épaisseur initiale ajustée à $h_0 = 107 \mu\text{m}$.

6.4 Le régime rapide

Nous avons choisi, pour ce paragraphe, une vitesse de traction illustrant le régime rapide : $V = 400 \mu\text{m/s}$. Cette vitesse de traction est supérieure à la vitesse critique qui est pour l'huile de silicones 48v1M confinée à $h_0 = 100 \mu\text{m}$ utilisée pour cette expérience $V_c = 50 \mu\text{m/s}$ sur le pégosimètre multifonction.

6.4.1 Identification du mécanisme de rupture

La figure 6.9 présente la courbe de force obtenue ainsi que quatre photos de l'échantillon durant la traction.

Les deux premières photos ((a) et (b)) montrent que l'écoulement est à nouveau centripète, radial et symétrique.

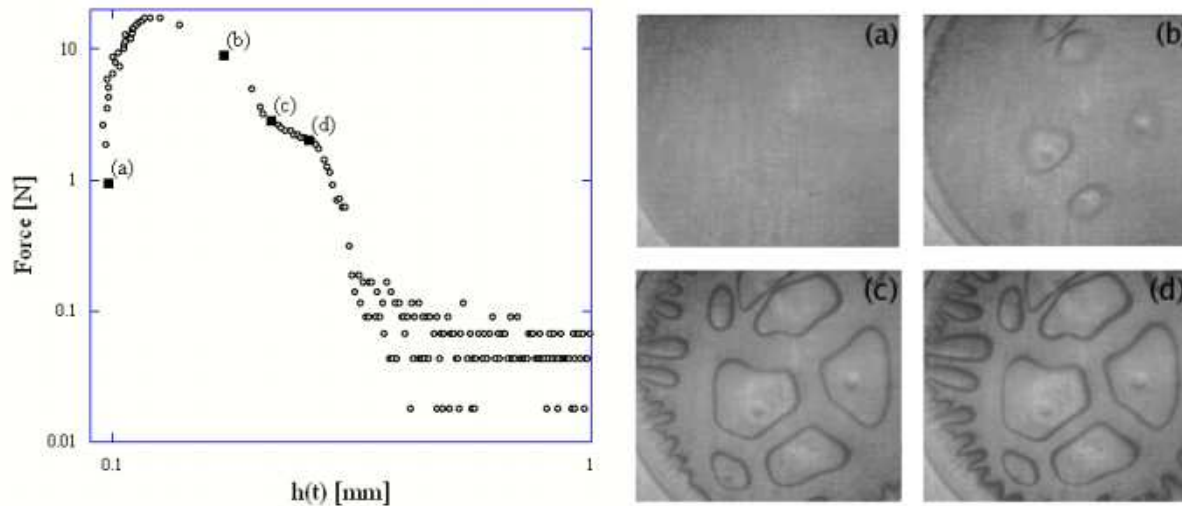


FIG. 6.9 – Courbe de force obtenue avec le pégosimètre multifonction sur l’huile de silicones 48v1M à la vitesse de traction $V_c = 400 \mu\text{m/s}$ ainsi que quatre photos corrélées à la courbe de force. Les points noirs identifiés par une lettre sur la courbe de force correspondent aux photos.

On remarque cependant, sur la deuxième photo (b), plusieurs cavités qui sont apparues. Leur croissance, durant la décroissance de la force qui suit le pic de force jusqu’au début du plateau (photo (c)), est essentiellement latérale et parallèle à la surface.

Dès leur visualisation (grâce à la caméra) la taille des cavités est de l’ordre de $50 \mu\text{m}$. Elles vont alors rapidement atteindre l’épaisseur de l’échantillon $h_0 = 100 \mu\text{m}$ puis leur croissance verticale étant limitée par l’indenteur et la plaque support, elles vont croître latéralement (photo (b) et (c)).

On peut aussi observer sur la photo (c) l’apparition et la croissance de doigts d’air au niveau de l’interface air - échantillon.

Ensuite, durant tout le plateau de force jusqu’à la chute de force (photo (d) et schéma (a) de la figure 6.10) on peut remarquer que la surface des cavités reste constante. La surface de l’échantillon ne variant essentiellement pas, le plateau correspond, afin de satisfaire l’augmentation du volume imposée par la traction, à l’allongement vertical des bulles (perpendiculaire à l’interface). De plus, les doigts d’air continuent de croître.

Ces doigts finissent par toucher les cavités au niveau de la chute de force (photo (d) et schéma (b) de la figure 6.10). On entend alors systématiquement un "pop" sonore.

Enfin, après la chute, la force décroît de manière monotone tandis que les parois entre cavités s’amincissent latéralement tout en s’étirant verticalement.

Le régime rapide est donc caractérisé par une décroissance après le pic de force comportant successivement un plateau et une chute brutale de force, avec apparition de cavités dans l’échantillon : on l’appellera **le régime de cavitation**.

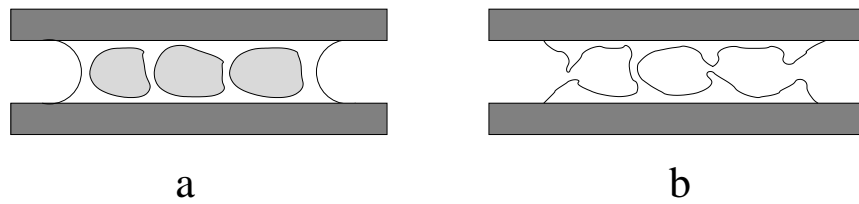


FIG. 6.10 – Schéma représentant la cavitation (schéma (a)) et la pénétration d'air dans les cavités (schéma (b)) durant la traction. Nous précisons qu'il s'agit ici d'une description schématique.

6.4.2 La cavitation

La cavitation est un mécanisme de rupture bien connu pour les adhésifs (Lakrou, 1999). Nous allons maintenant chercher à comprendre pourquoi la cavitation peut être aussi observée dans des liquides simples.

Le critère de cavitation

Dans le chapitre 3, nous avons vu que pour un matériau élastique la cavitation nécessitait la présence de microcavités dans l'échantillon, ainsi que le franchissement d'un seuil de contrainte pour que ces microcavités puissent croître. La problématique est similaire pour les huiles de silicones.

Considérons tout d'abord, avant la traction, une microcavité sphérique de rayon R_0 et de tension de surface γ , à l'équilibre dans la masse liquide (voir la figure 6.11). La pression dans l'échantillon est la pression atmosphérique P_{atm} . La pression dans la cavité P_0 est alors supérieure à la pression dans l'échantillon du fait de la pression de Laplace : $P_0 = P_{atm} + 2\gamma/R_0$.

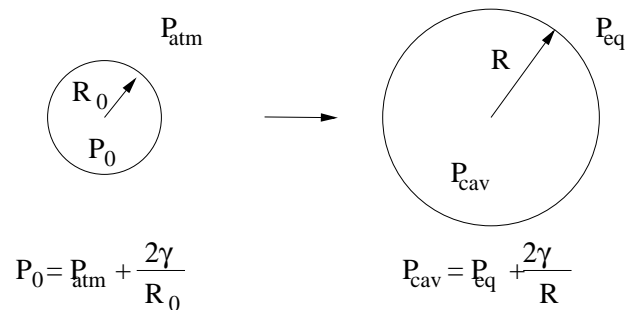


FIG. 6.11 – Cavités à l'équilibre dans deux états différents en fonction de la taille de la cavité, de la tension de Laplace et de la pression extérieure aux environs de la cavité.

Si l'on considère cette même cavité, toujours à l'équilibre et à température constante après qu'elle a grossi jusqu'à une certaine taille R , (voir la figure 6.11), alors, en accord avec la loi des gaz parfaits, la pression du gaz qu'elle contient a diminué d'un facteur :

$$P_{cav} = \frac{R_0^3}{R^3} P_0 \quad (6.15)$$

Si l'on considère maintenant P_{eq} la pression juste à l'extérieur de la cavité requise pour qu'elle soit à l'équilibre, la pression dans la cavité s'écrit : $P_{cav} = P_{eq} + 2\gamma/R$.

La pression d'équilibre P_{eq} s'écrit alors :

$$P_{eq}(R) = \frac{R_0^3}{R^3} [P_{atm} + \frac{2\gamma}{R_0}] - \frac{2\gamma}{R} \quad (6.16)$$

La fonction $P_{eq}(R)$ est représentée sur la figure 6.12 :

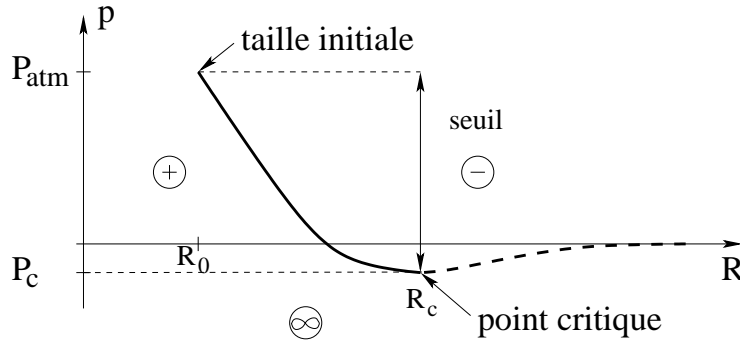


FIG. 6.12 – Condition de stabilité et de croissance d'une cavité dans le volume qui dépend de la pression extérieure. La courbe est une représentation schématique de la fonction $P(R)$ donnée par l'équation 6.16. L'évolution dynamique de la taille des cavités par les symboles (+, - et ∞). Lorsque $p(t) < P_{eq}$ alors les bulles grossissent (+). Lorsque $p(t) > P_{eq}$ alors les bulles se rétractent (-). Lorsque $p(t) < P_c$ alors les bulles explosent (∞). Le point critique détermine le seuil de pression quasi-statique.

On remarque que pour toute valeur P de la pression à l'extérieur de la cavité comprise entre P_c (< 0) et P_{atm} , il existe un rayon d'équilibre.

L'équilibre des cavités de rayons $R < R_c$ est stable en vertu de la loi dynamique de croissance des cavités alors que celui des cavités de rayon $R > R_c$ est instable. En effet, dans le cas d'un matériau liquide, la dynamique de croissance des cavités est donnée par (Brennen ³, 1995) :

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{P_{eq}(R) - p(t)}{4\eta} \quad (6.17)$$

³Brennen C.E., *Cavitation and Bubble Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1995)

Si $P_c < p(t) < P_{eq}(R)$, alors $\dot{R}/R > 0$ et la cavité grossit :

- si $R < R_c$, $P_{eq}(R)$ est décroissante donc la croissance rapproche $P_{eq}(R)$ de $p(t)$, la croissance ralentit.
- si $R > R_c$, $P_{eq}(R)$ est croissante donc la croissance éloigne $P_{eq}(R)$ de $p(t)$, la croissance s'accélère.

Si $p(t) > P_{eq}(R)$, alors $\dot{R}/R > 0$ et la cavité se referme :

- si $R < R_c$, $P_{eq}(R)$ est décroissante donc la fermeture rapproche $P_{eq}(R)$ de $p(t)$, la fermeture ralentit.
- si $R > R_c$, $P_{eq}(R)$ est croissante donc la fermeture éloigne encore $P_{eq}(R)$ de $p(t)$, la fermeture se poursuit.

Enfin, si $p(t) < P_c$, alors $\dot{R}/R > 0$ et la cavité grossit. Comme $p(t)$ est en dessous de P_c , même si $P_{eq}(R)$ se rapproche de P_c (si $R < R_c$) avec la croissance de la cavité, $P_{eq}(R) - p(t)$ reste positif et la croissance se poursuit “indéfiniment” tant que $p(t) < P_c$ si $R < R_c$ et quelle que soit $p(t)$ si $R > R_c$.

Ainsi dans un processus dynamique où la pression $p(t)$ dans le milieu décroît en fonction du temps, les cavités initialement présentes vont croître jusqu'à atteindre un état d'équilibre stable si la pression ne décroît pas sous P_c . Dans le cas contraire, la croissance ne permet pas d'atteindre un état d'équilibre et se poursuit jusqu'à l'infini.

Il y a donc un seuil de pression au-delà duquel la croissance des cavités diverge sans jamais atteindre un état d'équilibre : c'est le seuil de cavitation.

$$\sigma_{cav} = P_{atm} - P_c \quad (6.18)$$

Le seuil de cavitation

Nous avons vu, dans le chapitre 3, que le seuil de cavitation d'un échantillon élastique dépend des propriétés propres du matériau. Il est le maximum des trois seuils de dilatation, de Laplace et de Gent : $\sigma_{cav} = \max[P_{atm}; G; \gamma/R_0]$.

Nous voulons reprendre ici cette discussion dans le cas des huiles de silicones utilisées par Sylwia Poivet. Ce paragraphe ne fait pas partie de l'étude de Sylwia Poivet. Il a juste pour but préciser la valeur du seuil de cavitation.

Nous avons jusqu'à maintenant considéré les huiles de silicones utilisées comme des liquides newtoniens. Cette hypothèse est justifiée par la réponse à la traction de ces matériaux.

Dans ces conditions, les huiles de silicones sont des matériaux essentiellement visqueux. La contribution au seuil de cavitation ne dépendra alors que de la tension de Laplace et de la dilatation du gaz dans les cavités (comme nous l'avons vu dans l'équation 6.16). Nous avons donc deux seuils à comparer :

- le seuil de dilatation : qui est donné par la pression atmosphérique $P_{atm} \simeq 10^5$ Pa.
- le seuil de Laplace : qui est donné par la tension de surface et la taille des microcavités. Après dégazage, les microcavités ont une taille R_0 de l'ordre du micron. On trouve donc, avec la valeur de $\gamma = 21,6$ mN/m donnée par Rhodia Silicone : $\gamma/R_0 \simeq 2.10^4$ Pa.

Le seuil de cavitation dans les huiles de silicones sera donc essentiellement dû à la dilatation du gaz : $\sigma_{seuil} = \sigma_{dilat} = P_{atm}$.

Cela revient à dire, par rapport à la discussion précédente (équation 6.18), que la valeur de pression critique à laquelle le seuil est franchi sera $P_c \simeq 0$ Pa.

Si l'on cherche à discuter du caractère viscoélastique des huiles de silicones, la valeur du seuil dépendra de l'état du matériau au moment où le seuil est franchi. Si le matériau est élastique (avant le temps τ du matériau) alors la discussion sera identique à celle du chapitre 3. Si l'échantillon est visqueux alors la discussion sera celle faite ci-dessus.

Cependant, on peut remarquer que toutes les huiles utilisées par Sylwia Poivet au cours de sa thèse ont un module élastique G inférieur à 10^5 Pa. Pour ces matériaux, le seuil de cavitation sera donc toujours le seuil de dilatation.

Le champ de pression

À partir des observations optiques, il apparaît clairement que la traction induit, avant la cavitation, un écoulement radial convergent. Ainsi, pour un liquide newtonien, l'écoulement initialement présent dans l'échantillon peut être modélisé de manière analogue à celui du régime de digitation à savoir par un écoulement de Poiseuille. Le champ de pression qui en résulte est alors donné par l'équation 6.8 qui est rappelée ici :

$$P(r) = P_{atm} - P_{pois} \left[1 - \frac{r^2}{a^2(t)} \right] \quad (6.19)$$

avec :

$$P_{pois} = \frac{3 \eta \Omega \dot{h}}{\pi h^4(t)} \quad (6.20)$$

La figure 6.13 présente l'évolution du champ de pression induit par la traction lorsque la vitesse de traction augmente.

Le champ de pression est parabolique : la pression au bord de l'échantillon est égale à la pression atmosphérique tandis qu'elle atteint un minimum *éventuellement négatif* au centre. Ce minimum se creuse avec la vitesse, la viscosité ou le confinement.

Ainsi, tant que la dépression induite par la traction est inférieure au seuil de cavitation, c'est-à-dire tant que la pression dans l'échantillon reste supérieure à la pression critique P_c , le seuil de cavitation n'est pas franchi. Le rayon des bulles va alors continûment s'ajuster de sorte à satisfaire l'équation $P_{eq}(R)$ (équation 6.16).

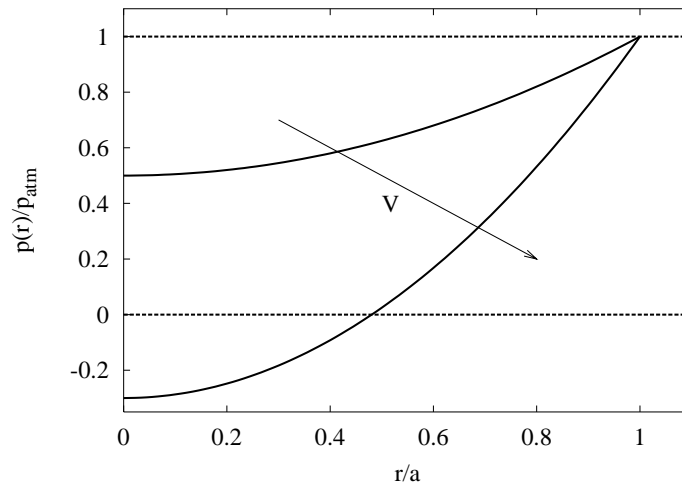


FIG. 6.13 – Évolution du champ de pression dans l'échantillon lorsque la vitesse de traction (V) augmente. En absence de traction, la pression est partout égale à la pression atmosphérique. Sous traction, la pression aux bords de l'échantillon est égale à la pression atmosphérique tandis qu'elle atteint un minimum éventuellement négatif au centre. Les deux courbes ont été tracées avec respectivement : $P_{pois} = 0,5P_{atm}$ et $P_{pois} = 1,3P_{atm}$.

En revanche, si la dépression induite devient supérieure au seuil de cavitation (c'est-à-dire si la pression dans l'échantillon devient inférieure à la pression critique P_c) alors le seuil de cavitation est franchi et les cavités vont croître indéfiniment. La pression étant minimale au centre, la cavitation sera observée dès que :

$$P_{Pois} \geq \Delta P = P_{atm} - P_c \simeq P_{atm} \quad (6.21)$$

On comprend qualitativement pourquoi le seuil de cavitation est franchi lorsque la vitesse augmente (voir l'équation 6.20). De même, on comprend pourquoi la vitesse critique V_c de transition entre les deux régimes décroît lorsque la viscosité augmente ou lorsque le confinement diminue.

6.4.3 Interprétation de la courbe de force

L'écoulement de Poiseuille et le seuil de cavitation nous permettent de comprendre l'apparition des cavités. Nous allons maintenant chercher à corréler la courbe de force avec ces interprétations et tout particulièrement à comprendre l'origine du plateau de force et de la chute de force qui sont liés à la cavitation.

La figure 6.14 présente la courbe de force de l'expérience déjà présentée pour illustrer le régime de cavitation (figure 6.9), avec quatre photos de l'échantillon qui détaillent les mécanismes de rupture au niveau du plateau de force et de la chute de force. De plus, il a

été ajouté l'évolution du son au cours de la traction.

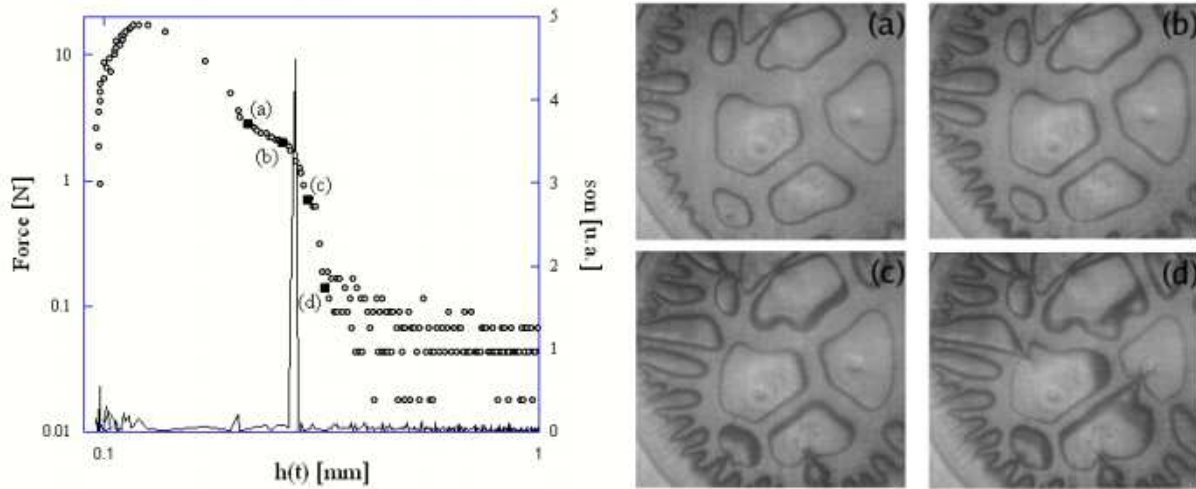


FIG. 6.14 – Courbe de force et courbe de son obtenues avec le pégosimètre multifonction sur l'huile de silicones 48v1M pour une vitesse de traction $V_c = 400 \mu\text{m/s}$. Les quatre photos représentent l'échantillon durant la traction et sont corrélées à la courbe de force (carrés noirs identifiés par une lettre correspondant aux photos).

Le plateau de force

Comme nous avons déjà vu durant l'observation du régime rapide et comme nous pouvons l'observer à nouveau sur la figure 6.14, la surface des cavités reste constante durant tout le plateau de force. Cependant, afin de satisfaire l'augmentation du volume occasionnée par la traction, et comme la surface de l'échantillon ne varie essentiellement pas, les cavités s'allongent verticalement (perpendiculairement à l'interface).

La force mesurée est alors la somme :

- de la force F_{cav} correspondant à l'étirement des cavités,
- de la force visqueuse hydrodynamique F_{hydro} provenant de l'écoulement du liquide dans les parois entre cavités et du joint qui les isole de l'extérieur,
- et des forces capillaires.

Pour comprendre simplement l'origine du plateau de force, nous allons simplifier le problème et ne considérer que la force F_{cav} , supposée dominante.

Dans le cas du régime de digitation visqueuse, nous avons calculé la force $F(t)$ en intégrant selon r la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de l'échantillon. Nous allons ici calculer la force de la même manière que précédemment en intégrant sur

la surface occupée par les cavités et en considérant la pression à l'intérieur de l'échantillon égale à la pression dans les cavités :

$$F(t) = F_{cav}(t) = \int_0^{r_c} (P_{atm} - P_{cav}) 2\pi r dr \quad (6.22)$$

où P_{cav} est la pression à l'intérieur des cavités et r_c le rayon de la région englobant les cavités.

Or la taille des microcavités initiales a augmenté de manière très importante durant la cavitation. Ainsi, la quantité de gaz présent initialement dans les cavités étant gardée constante (liquide non volatil), la pression à l'intérieur de la cavité macroscopique peut être considérée comme nulle (et cela pratiquement dès leur apparition). D'autre part, la surface de la région occupée par les cavités étant constante au cours du plateau de force, l'équation 6.22 devient donc :

$$F(t) = F_{cav}(t) = P_{atm} \pi r_c^2 \quad (6.23)$$

Cette force est donc constante et conduit à un plateau de force horizontal.

On remarque cependant, sur les courbes de force, que le plateau diminue légèrement. Un modèle plus complet a été développé par C. Gay durant la thèse de Sylwia Poivet et montre que la contribution de la force visqueuse hydrodynamique F_{hydro} peut expliquer cette faible décroissance du plateau de force. Un modèle similaire a été fait par Tirumkudulu *et al.* (2003) sur des liquides newtoniens et montre aussi l'impact des écoulements dans les parois liquides sur la courbe de force. Nous n'aborderons pas ici en détail ce point.

La chute de force

La figure 6.14 présente en détail l'échantillon durant la chute de force. On peut remarquer que durant cette partie de la courbe de force, les doigts d'air touchent les cavités et qu'un pic sonore est détecté.

Lorsque les doigts d'air touchent une cavité, celle-ci est immédiatement remplie d'air. Les cavités vides sont alors percées.

Lorsqu'il y a plusieurs cavités dans l'échantillon, les cavités en périphérie seront percées en premier par les doigts d'air. Ce sont ensuite ces cavités percées qui vont percer les cavités du centre. Le laps de temps nécessaire pour percer toutes les cavités peut amener à ne pas avoir une chute de force abrupte.

Enfin, lorsque l'air rentre dans les cavités presque vides, le brusque déplacement de l'air va produire un son que l'on peut mesurer et qui est identifié par le pic sonore observé sur la figure 6.14.

La chute de force correspond donc à la pénétration d'air dans les cavités "vides". La force mesurée par le capteur de force est ainsi soulagée brutalement d'une force ΔF de :

$$\Delta F = (P_{ext} - P_{cav})\pi r_c^2 \quad (6.24)$$

où ΔF correspond à la valeur de la chute de force qui suit le plateau, P_{ext} est la pression à l'extérieur de l'échantillon ou encore celle des cavités une fois percées, P_{cav} la pression à l'intérieur des cavités (pression nulle), r_c le rayon de la région englobant les cavités à la fin du plateau de force.

En normalisant la force par la surface occupée par les cavités, on obtient un saut de pression $\Delta P = \Delta F/\pi r_c^2$ qui, dans le cas où les cavités sont vides, est égal à la pression environnante P_{ext} .

Pour vérifier ces différentes observations, nous avons réalisé des expériences de traction sous pression contrôlée. La machine de traction fut alors placée dans une enceinte hermétique dont la pression est réglable (entre 0,3 et 1 atm).

La figure 6.15 présentent les courbes de forces obtenues pour différentes pressions extérieures P_{ext} sur l'huile de silicone 48v1M pour une vitesse de traction $V = 1$ mm/s et une épaisseur initiale $h_0 = 100$ μm .

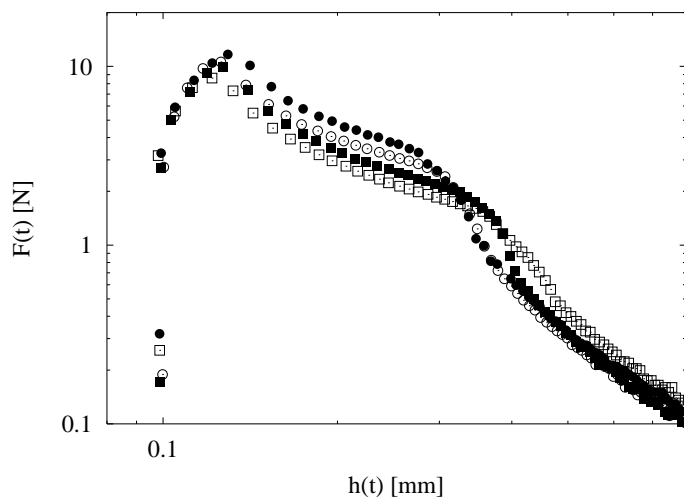


FIG. 6.15 – Courbes de tack obtenues sur l'huile de silicone 48v1M avec différentes pressions extérieures. L'épaisseur initiale est $h_0 = 100$ μm et la vitesse de traction $V = 1$ mm/s. La pression extérieure est : P_{atm} (\bullet), $0,8P_{atm}$ (\odot), $0,6P_{atm}$ (\blacksquare), $0,4P_{atm}$ (\square).

Nous constatons donc que la pression extérieure P_{ext} a un effet remarquable aussi bien sur la hauteur du plateau que sur sa longueur, le plateau s'abaissant et s'allongeant de façon régulière avec la diminution de P_{ext} . De plus, la chute de force décroît aussi avec la diminution de P_{ext} .

La diminution de la force au plateau avec P_{ext} est en accord qualitatif avec les prédictions énoncées précédemment par l'équation 6.23.

L'allongement du plateau de force, quant à lui, peut s'expliquer par le fait que la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'échantillon étant de moins en moins grande avec la diminution de P_{ext} , la progression des doigts est ralentie et retarde le percement de la paroi des cavités.

Nous pouvons donc conclure que la cavitation est à l'origine du plateau de force de par la présence de cavités macroscopiques vides dans l'échantillon. La chute de force qui suit le plateau vient, quant à elle, de la pénétration d'air dans ces cavités.

La décroissance finale

Il reste enfin une dernière partie à identifier dans les courbes de force propres au régime de cavitation : la décroissance finale de la force.

Nous savons qu'à partir de la chute de force, la force mesurée est la somme de la force visqueuse hydrodynamique F_{hydro} et des forces capillaires. De plus nous savons que ces dernières sont négligeables, leur intensité étant indépendante de la vitesse de traction. Il ne reste donc que la contribution des parois entre cavités comparable à des murs liquides, plus hauts qu'épais et donc plus étirés que cisailés.

Dans le cas d'un liquide newtonien, la force induite par un tel écoulement élongationnel correspond à :

$$F(t) = \frac{4\eta\Omega V}{h^2(t)} \quad (6.25)$$

où η est la viscosité du liquide, Ω le volume et V la vitesse de traction. La force doit donc décroître selon une loi en h^{-2} .

La figure 6.16 présente des courbes de forces normalisées par la vitesse de traction V , la viscosité η et l'épaisseur initiale h_0 obtenues sur les huiles de silicones 47v100k et 47v1M avec le pégosimètre Zwick.

Comme nous le constatons, l'estimation de la force semble raisonnable puisque sans aucun paramètre ajustable, la prédiction décrit relativement bien, sur une gamme de vitesses très large, l'allure des courbes de force expérimentales (aux temps longs).

6.5 Le modèle théorique : diagramme de phases

Un modèle théorique a été construit par C. Gay lors de la thèse de Sylwia Poivet pour décrire la rupture d'un liquide newtonien sous traction. Ce modèle a pour objectif l'élaboration d'un diagramme de phase qui permet de prédire à la fois le type de régime et la force au pic pour un régime donné.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer ce modèle qui servira de base pour le modèle théorique présenté dans le chapitre suivant décrivant la rupture d'un liquide de Maxwell.

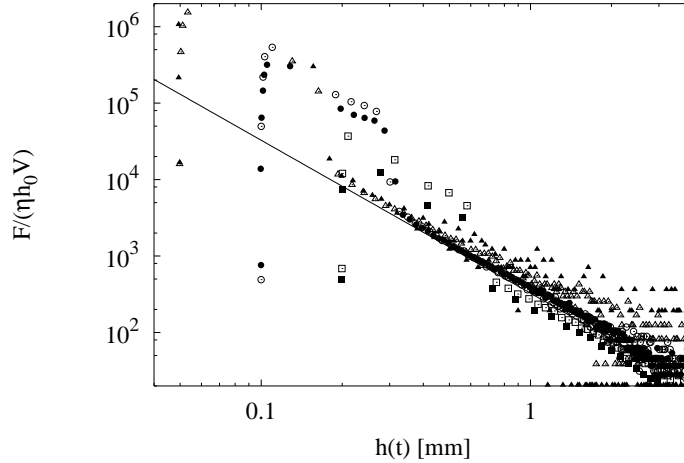


FIG. 6.16 – Courbes de force normalisées par la viscosité η_0 , l'épaisseur initiale h_0 et la vitesse de traction V . L'épaisseur initiale est soit $h_0 = 50 \mu\text{m}$ avec $V = 1\text{mm/s}$ (\blacktriangle) et $V = 0,4 \text{ mm/s}$ (\triangle), soit $h_0 = 100 \mu\text{m}$ avec $V = 1\text{mm/s}$ (\bullet) et $V = 0,6 \text{ mm/s}$ (\odot), soit $h_0 = 200 \mu\text{m}$ avec $V = 8\text{mm/s}$ (\blacksquare) et $V = 4 \text{ mm/s}$ (\square). Mise à part la première expérience (\blacktriangle) réalisées avec l'huile de silicones 47v100k, les expériences ont été réalisées avec l'huile de silicones 47v1M. La ligne continue correspond à la résolution de l'équation 6.25.

6.5.1 L'équation d'évolution

Nous avons calculé, dans le paragraphe 6.3 portant sur le régime lent, l'équation d'évolution du système (équation 6.12) recopiée ici :

$$\frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 \dot{h}}{h^5(t)} = F = K [Vt + h_0 - h(t)] \quad (6.26)$$

Nous avons, pour cela, tenu compte de la force visqueuse provenant d'une goutte de liquide newtonien confinée entre deux plaques dont la séparation augmente avec le temps (terme de gauche) et de la force élastique due à l'extension du capteur de force (terme de droite). On peut réécrire une version adimensionnée de cette équation d'évolution :

$$C \frac{\dot{H}}{H^5} = \mathcal{F} = T + 1 - H \quad (6.27)$$

avec $H = h/h_0$, $T = t V/h_0$, $\mathcal{F} = F/(K h_0)$ et $\dot{H} = dH/dT = (1/V) dh/dt$. Cette équation fait apparaître un paramètre adimensionnel C qui compare la complaisance de la machine à la complaisance de l'échantillon liquide confiné, et qui est défini par :

$$C \equiv \frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 V}{K h_0^6} \quad (6.28)$$

Nous allons maintenant chercher à comprendre, à partir de cette équation, comment va évoluer notre échantillon au cours de la traction.

6.5.2 Le régime visqueux

Tout d'abord, nous rappelons que la raideur finie de la machine est responsable de la présence du pic de force. En effet, au début de l'expérience, tandis que la traverse se déplace à vitesse constante, l'indenteur ne se déplace quasiment pas : seul le capteur se déforme et la force augmente linéairement. Nous appellerons cette étape : $V3$, en prévision du modèle présenté dans le chapitre suivant.

Ensuite, afin de rattraper la traverse, l'indenteur subit une accélération. La manière dont l'indenteur va rattraper la traverse dépend de la complaisance relative de la machine par rapport à celle de l'échantillon ; donc de la valeur du paramètre C .

Lorsque $C \ll 1$, la machine est alors plus rigide que l'échantillon et l'indenteur suit le déplacement de la traverse avec un léger décalage. Le déplacement de la traverse est suffisamment petit pour que l'épaisseur de l'échantillon n'ait pas évolué de manière significative ($H - 1 \ll 1$). Nous appellerons cette étape : $V4$.

Lorsque $C \gg 1$, l'échantillon est alors plus rigide que la machine et l'indenteur se déplacera pendant une période assez longue à vitesse beaucoup plus faible que celle de la traverse (l'étape $V3$ est plus longue que lorsque $C \ll 1$) puis, afin de rattraper la traverse, l'indenteur subit une accélération brutale que l'on appelle : le rattrapage. Nous appellerons cette étape : $V5$.

Enfin, aux temps longs et quelle que soit la valeur de C , l'indenteur finit toujours par rattraper la traverse et suit celle-ci à la vitesse nominale imposée. L'épaisseur a évolué de manière significative ($H \gg 1$). Nous appellerons cette étape : $V6$.

Les figures 6.17 et 6.18 présentent le déplacement de l'indenteur dans les deux cas décrits ci-dessus et identifient les différentes étapes.

Maintenant que nous avons vu qualitativement l'évolution du déplacement de l'indenteur, nous allons regarder plus en détail l'évolution de la force et du déplacement au cours des différentes étapes grâce à l'équation d'évolution.

Les conditions initiales sont $H = 1$ à $T = 0$. L'équation 6.27 peut s'écrire alors :

$$1 + T - H = \mathcal{F} \simeq C\dot{H} \quad (6.29)$$

Tant que $H \simeq 1$ nous aurons : $\mathcal{F} \simeq T$ et $H - 1 \simeq T^2/(2C)$. La force évolue linéairement avec le temps ; le système est dans l'étape $V3$. Le système va alors évoluer de deux manières suivant la valeur du paramètre C :

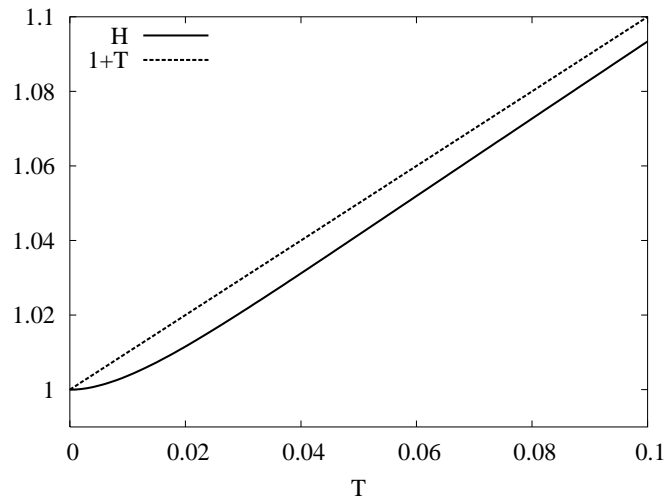


FIG. 6.17 – Comportement du système dans le cas rigide ($C = 0,01$) suivant l'équation 6.27. La position de l'indenteur H est tracée en fonction du temps T (ligne continue) avec le déplacement de la traverse donné par $1 + T$ (ligne en pointillé). On peut remarquer que rapidement la vitesse de l'indenteur \dot{H} devient asymptotiquement proche de la vitesse de la traverse. L'étape $V6$ n'est pas représentée sur cette figure.

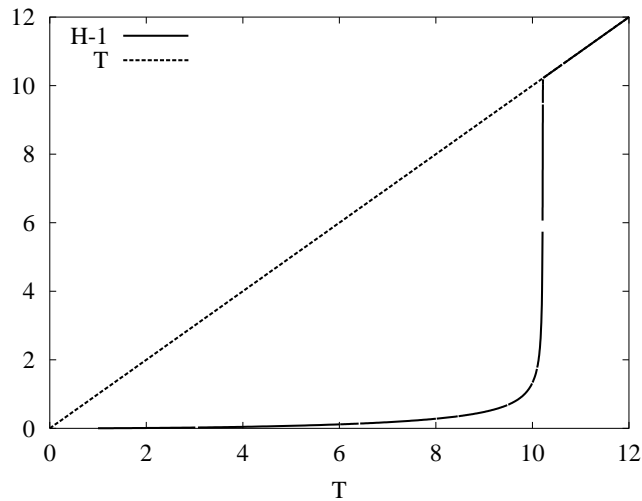


FIG. 6.18 – Comportement du système dans le cas compliant ($C = 200$) suivant l'équation 6.27. La position de l'indenteur H est tracée en fonction du temps T (ligne continue) avec le déplacement de la traverse donné par $1 + T$ (ligne en pointillé). On peut remarquer que le déplacement de l'indenteur est important avant que celui-ci ne rattrape de manière abrupte la traverse.

Lorsque $C \ll 1$, alors à $T = C$, nous aurons $\mathcal{F} = C$. De plus la déformation de l'échantillon est encore faible $H - 1 \simeq C/2$ donc l'équation 6.29 est encore valable et nous donne $\dot{H} \simeq 1$. La force est constante et l'indenteur suit la traverse, le système passe dans l'étape $V4$ dans laquelle l'échantillon va se déformer à la vitesse de la traverse.

Lorsque $C \gg 1$, alors à $T = \sqrt{C/2}$, on a $H - 1 \simeq 1$ et l'équation 6.29 n'est plus valable. L'équation d'évolution 6.27 prédit une accélération du mouvement : le système passe dans l'étape $V5$. L'échantillon se déforme alors rapidement et brutalement.

Enfin, aux temps longs, nous avons $H \simeq 1 + T \gg 1$ et donc $\mathcal{F} \simeq C/T^5$. La force décroît ; le système est dans l'étape $V6$. L'échantillon rejoint asymptotiquement le mouvement de la traverse jusqu'à la relaxation totale des contraintes.

L'échantillon peut donc suivre deux régimes différents d'écoulement suivant la valeur du paramètre C . Le premier régime, lorsque $C \ll 1$, passe donc par les étapes $V3$, $V4$ et $V6$, c'est le régime rigide. Le second régime, lorsque $C \gg 1$, passe par les étapes $V3$, $V5$ et $V6$, c'est le régime complaisant (voir figure 6.19).

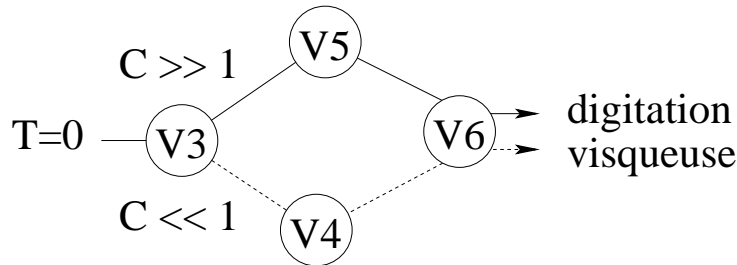


FIG. 6.19 – Évolution de l'échantillon liquide sous traction. Lorsque la machine est plus rigide que l'échantillon liquide ($C \ll 1$), l'échantillon passe par les étapes $V3$, $V4$ et $V6$. Lorsque l'échantillon liquide est plus rigide que la machine ($C \gg 1$), il passe par les étapes $V3$, $V5$ et $V6$. L'écoulement de l'échantillon liquide conduit au régime de digitation visqueuse.

Nous pouvons maintenant calculer le pic de force pour les deux régimes.

Dans le cas du régime rigide, la force augmente linéairement durant l'étape $V3$ jusqu'à l'étape $V4$ durant laquelle la force varie peu. Le maximum de force sera donc atteint à la fin de l'étape $V3$ lorsque $T \simeq C$. Nous aurons alors : $\mathcal{F} \simeq C$ ce qui donne :

$$F^* = CKh_0 = \frac{3\pi}{32} \frac{\eta V d_0^4}{h_0^3} \quad (6.30)$$

avec η la viscosité, V la vitesse de traction, d_0 la diamètre de la goutte et h_0 l'épaisseur initiale de l'échantillon. Le symbole * indique ici que la variable qui le précède est à sa valeur maximale.

Dans le cas du régime complaisant, la force augmente linéairement durant l'étape V3 jusqu'à l'étape V5 pendant laquelle la force va décroître à cause de la déformation brutale de l'échantillon. Le pic de force est donc atteint au début de l'étape V5. Nous avons alors $\mathcal{F} = T$ et $T = \sqrt{C/2}$. Nous aurons alors : $\mathcal{F} = \sqrt{C/2}$ ce qui donne :

$$F^* = \sqrt{C/2}Kh_0 = \sqrt{\frac{3\pi\eta d_0^4 V K}{64h_0^2}} \quad (6.31)$$

6.5.3 La cavitation

Dans le paragraphe précédent, nous avons regardé l'écoulement de l'échantillon au cours de la traction sans prendre en compte l'éventualité de la cavitation. Il nous reste donc maintenant à voir dans quelle condition et à quelle date la cavitation peut apparaître.

Nous savons que la cavitation pourra apparaître si l'amplitude de la dépression maximale induite par l'écoulement de Poiseuille P_{pois}^* , à savoir $[(3\eta\Omega\dot{h})/(\pi h^4(t))]^*$ est supérieure à la pression de cavitation $\Delta P = P_{atm} - P_c$ à savoir pratiquement P_{atm} . Inversement, si $P_{pois}^* < \Delta P$ alors nous serons dans le régime de digitation. Nous obtenons ainsi le critère de cavitation $P_{pois}^*/\Delta P = 1$.

Afin de simplifier le problème, replaçons-nous dans les coordonnées réduites. Sachant que $\dot{h} = V\dot{H}$, $h(t) = Hh_0$ et que $\dot{H}/H^4 = \mathcal{F}H/C$, on trouve alors que la cavitation sera observée dès que :

$$\Pi[\mathcal{F}H]^*/C \geq 1 \quad (6.32)$$

avec :

$$\Pi = \frac{3}{\pi} \frac{\eta\Omega V}{\Delta P h_0^4} = \frac{3}{4} \frac{\eta V d_0^2}{\Delta P h_0^3} \quad (6.33)$$

Le paramètre Π traduit une tendance à la cavitation. Comme il est d'autant plus facile de caviter que ΔP est faible ou que la pression de Poiseuille est grande, la cavitation sera d'autant plus favorisée que Π sera grand.

Sachant par ailleurs que $\mathcal{F}H = P_{pois}\Omega/(Hh_0^2)$, nous noterons que la variable dynamique $\mathcal{F}H$ peut être assimilée, en coordonnées réduites, à une pression : $\mathcal{F}H = P$.

La cavitation apparaîtra donc lorsque :

$$P^* \geq \frac{C}{\Pi} \quad (6.34)$$

Il faut préciser qu'une fois le seuil de cavitation atteint, les cavités vont croître et relaxer les contraintes. Dans ce modèle nous faisons l'hypothèse que la cinétique de cavitation est instantanée et donc que les contraintes sont immédiatement relaxées par la cavitation.

Nous verrons cependant dans la chapitre suivant que cette hypothèse n'est pas toujours justifiée.

Le seuil de cavitation sera donc atteint au maximum de pression P^* . Il reste à savoir maintenant quand ce maximum de pression aura lieu.

La figure 6.20 présente, dans le cas d'un échantillon plus complaisant que la machine (pour $C \gg 1$), l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon H ainsi que la valeur de la pression : $\mathcal{F}H$.

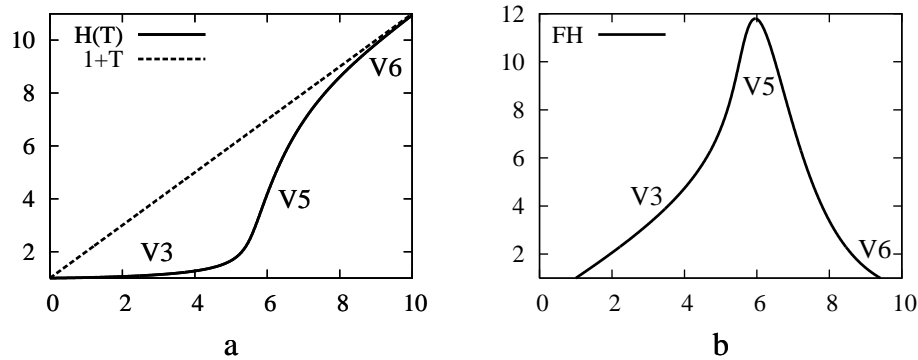


FIG. 6.20 – Évolution de l'épaisseur d'un échantillon complaisant en fonction du temps ($C \gg 1$) comparée au déplacement de la traverse (courbe de gauche) et variation de la pression durant la traction (courbe de droite). Les différentes étapes sont identifiées sur les deux courbes : $V3$ écoulement lent, $V5$ rattrapage de la traverse et $V6$ écoulement à vitesse constante.

On peut donc remarquer que la pression augmente linéairement durant l'étape $V3$ puis elle augmente brutalement avant de chuter durant l'étape $V5$. Donc dans le cas d'un échantillon complaisant ($C \gg 1$), le seuil de cavitation peut être atteint durant l'étape $V3$ ou durant le début du rattrapage (étape $V5$).

Dans le cas d'un échantillon rigide ($C \ll 1$), la contrainte n'augmente que durant l'étape $V3$ (nous avons vu qu'elle reste constante durant l'étape $V4$). Le seuil de cavitation ne peut donc être franchi que durant l'étape $V3$.

Il n'y a donc que deux cas possibles :

Tout d'abord, plaçons nous dans l'étape $V3$ (pour toutes valeurs de C). Le seuil de cavitation est franchi lorsque l'amplitude de la dépression dans l'échantillon sera suffisante pour valider l'équation 6.34. Une fois le seuil atteint, la contrainte et donc la force vont décroître du fait de la cavitation.

Le franchissement du seuil de cavitation va donc interrompre l'évolution de la pression dans l'échantillon et donc influencer le pic de force. Durant l'étape $V3$ nous avons $H \simeq 1$. Cela donne avec $P^* = [\mathcal{F}H]^* : P^* \simeq \mathcal{F}^* \simeq C/\Pi$. On obtient donc en variables dimensionnées :

$$F^* = \frac{\pi d_0^2 \Delta P}{8} \quad (6.35)$$

On constate ainsi que lorsque la cavitation est précoce (avant le pic de force dû à l'écoulement), le pic de force est indépendant de la vitesse et de la viscosité. Dans le cas où le diamètre de la goutte est gardé constant (cas de nos expériences), il est prévu que la force reste constante indépendamment de l'épaisseur initiale de l'échantillon. De plus, cette prédiction ne dépend absolument pas du caractère rigide ou complaisant de la machine.

Si l'on se place maintenant dans l'étape $V5$, la cavitation sera atteinte si l'amplitude de la dépression causée par le rattrapage sera suffisante pour valider l'équation 6.34. Le pic de force sera donné par le rattrapage visqueux. Il s'exprimera donc comme l'équation 6.31.

6.5.4 Le diagramme de phases

La figure 6.21 présente le diagramme de phases de coordonnées C (abscisse) et Π (ordonnées). Ce diagramme nous permet de résumer les prédictions pour la force au pic et de distinguer les limites des 5 domaines identifiés, à savoir :

- un premier régime de digitation lorsque l'échantillon est rigide ($C \ll 1$) qui passe par les étapes $V3$, $V4$ et $V6$. Nous le nommerons le domaine 1.
- un deuxième régime de digitation lorsque l'échantillon est complaisant ($C \gg 1$) qui passe par les étapes $V3$, $V5$ et $V6$. Nous le nommerons le domaine 2.
- un premier régime de cavitation lorsque l'échantillon est complaisant ($C \gg 1$) et que la cavitation est tardive. Le seuil est alors franchi durant le rattrapage de la traverse dans l'étape $V5$. Nous le nommerons le domaine 3.
- un second régime de cavitation lorsque l'échantillon est complaisant ($C \gg 1$) et lorsque la cavitation est précoce. Le seuil est alors franchi durant l'étape $V3$. Nous le nommerons le domaine 4a.
- enfin, un troisième régime de cavitation lorsque l'échantillon est rigide ($C \ll 1$). La cavitation est alors précoce et le seuil est franchi durant l'étape $V3$. Nous le nommerons le domaine 4b.

On remarque des lignes continues qui représentent les transitions entre le régime de digitation et de cavitation :

- Il y a la transition entre les domaines 1 et 4b pour un échantillon rigide ($C \ll 1$). Nous avons alors $H \simeq 1$ (étape $V3$), le maximum de pression correspond donc à $P^* = [\mathcal{F}H]^* \simeq \mathcal{F}^* \simeq C$. Le critère de cavitation donné par l'équation 6.32 devient alors $\Pi \geq 1$.

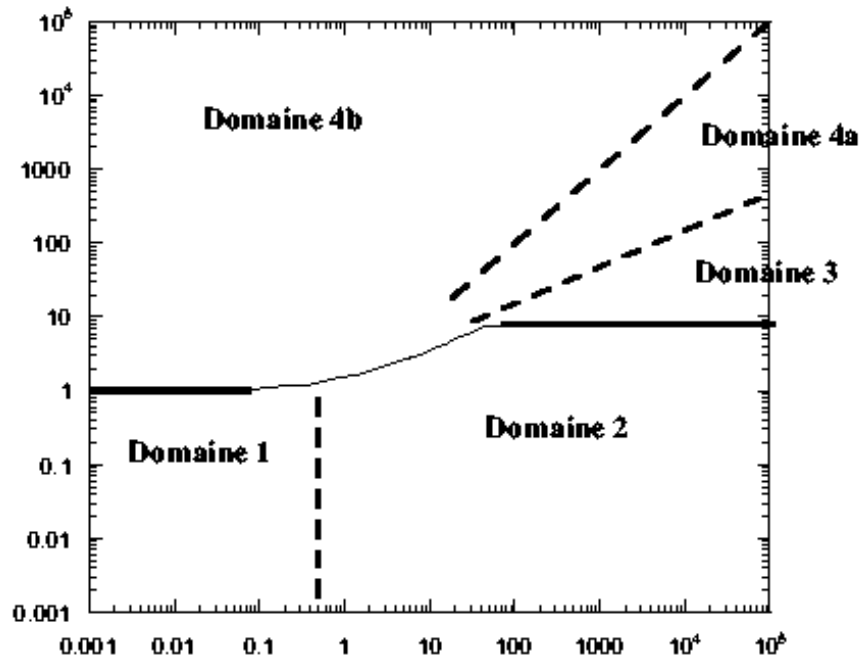


FIG. 6.21 – Diagramme de phases pour un liquide newtonien dans les coordonnées sans dimension $(\Pi; C)$ (tracé en log-log). Les traits pleins correspondent à la transition entre le régime de digitation et de cavitation ($\Pi = 1$ pour un comportement rigide et $\Pi = 8$ pour un comportement complaisant). Les traits en pointillé correspondant aux cross-overs permettant de distinguer les différents domaines (le cross-over est obtenu pour $C \simeq 1/2$ entre les domaines 1 et 2, pour $\Pi \simeq \sqrt{2C}$ entre les domaines 3 et 4 et pour $\Pi \simeq C$ entre les domaines 4a et 4b).

- Il y a la transition entre les domaines 2 et 3 pour un échantillon complaisant ($C \gg 1$). Nous avons alors $T \simeq \sqrt{C/2}$ (étape V5), le maximum de pression est la solution de l'équation $P = \mathcal{F}H = H(T + 1 - H)$. On trouve alors $P^* \simeq C/8$. Le critère de cavitation donné par l'équation 6.32 devient alors $\Pi \geq 8$.

On remarque ensuite les lignes en pointillé qui correspondent aux cross-overs permettant de distinguer les différents domaines :

- Le cross-over entre les domaines 1 et 2 qui distinguent les deux régimes de digitation rigide et complaisant, arrive lorsque $\mathcal{F}^*(rigide) \simeq C \simeq \mathcal{F}^*(complaisant) \simeq \sqrt{C/2}$ soit pour $C \simeq 1/2$.
- Le cross-over entre les domaines 3 et 4a qui distinguent les deux régimes de cavitation précoce et tardive lorsque l'échantillon est complaisant ($C \gg 1$), arrive lorsque $\mathcal{F}^*(3) \simeq \sqrt{C/2} \simeq \mathcal{F}^*(4a) \simeq C/\Pi$ soit pour $\Pi \simeq \sqrt{2C}$.
- Le cross-over entre les domaines 4a et 4b qui distinguent les deux régimes de cavi-

tation précoce rigide et complaisant, arrive lorsque $H - 1 \simeq 1$ et $H - 1 \simeq T$ avec $T \simeq T_{cav} \simeq C/\Pi$ soit pour $\Pi = C$.

Enfin, les lois identifiées sont des lois asymptotiques et ne sont donc pas tout à fait suivies lorsque nous approchons les cross-overs.

6.5.5 Comparaison du modèle théorique et des expériences

La figure 6.22 présente la valeur du pic de force mesuré au cours des expériences menées sur des huiles de silicones de différentes viscosités ($\eta = 5, 20, 100, 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) confinées avec une épaisseur $h_0 = 50 \mu\text{m}$ et pour différentes vitesses de traction ainsi que la prédiction théorique de leur évolution en fonction des différents régimes.

La valeur du pic de force est portée en fonction du produit de la vitesse de traction et de la viscosité.

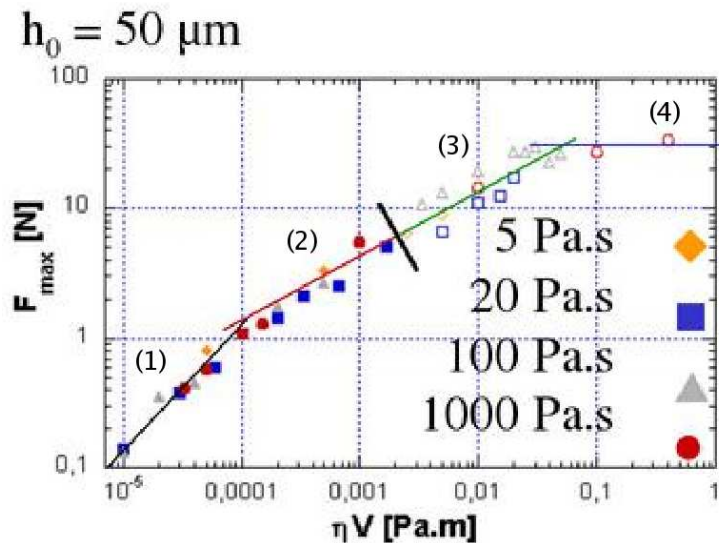


FIG. 6.22 – Valeur des pics de force d’expériences de tack réalisées sur quatre huiles silicones de différentes viscosités ($\eta = 5, 20, 100$ et $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), pour une épaisseur initiale de $50 \mu\text{m}$ et à différentes vitesses de traction (typiquement de $1 \mu\text{m}/\text{s}$ à $1 \text{mm}/\text{s}$). Les symboles pleins, à gauche du trait noir, correspondent aux cas de digitation visqueuse, tandis que les symboles ouverts, à droite, correspondent à la cavitation. La pente des droites est celle prédite par la théorie.

Les symboles fermés présentent les régimes de digitation et les symboles ouverts présentent les régimes de cavitation. La transition entre les régimes de digitation et de cavitation est identique pour les différentes huiles utilisées.

De plus, les lignes continues sont des guides pour l'œil qui représentent la variation prédite des pics de force en fonction des différents régimes. Les numéros placés sur la courbe identifient les régimes.

Ainsi, on remarque aux faibles vitesses de traction le régime de digitation rigide. L'équation 6.30 prédit une variation des pics de force en loi de puissance de pente 1 en fonction de la vitesse de traction. Cette loi de puissance est cohérente avec les expériences.

De même, aux vitesses intermédiaires, on remarque le régime de digitation complaisante suivi du régime cavitation complaisante lorsque la dépression causée par le rattrapage devient suffisante pour franchir le seuil de cavitation. L'équation 6.31 prédit une variation des pics de force en loi de puissance de pente 1/2 en fonction de la vitesse de traction. Cette loi de puissance semble aussi cohérente avec les expériences.

Enfin, il apparaît le régime de cavitation précoce lorsque la vitesse de traction est suffisante pour franchir le seuil de cavitation dès l'étape $V3$. L'équation 6.35 prédit que les pics de force doivent être constants en fonction de la vitesse de traction. Cette loi de puissance semble une fois encore cohérente avec les expériences.

On retrouve donc pour différentes huiles de silicones que les prédictions théoriques semblent rendre compte de l'évolution des pics de force.

6.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'étude réalisée par Sylwia Poivet durant sa thèse sur les huiles de silicones ainsi que le modèle élaboré par Cyprien Gay sur un liquide newtonien sous traction. Sylwia Poivet a étudié l'adhésion de liquides simples et a mis en évidence l'existence de deux modes de rupture : la digitation et la cavitation.

De plus, grâce à la modélisation de l'écoulement du liquide confiné et sous traction, Sylwia Poivet a pu donner une interprétation des courbes de force caractéristiques de ces deux régimes. La figure 6.23 résume l'essentiel des mécanismes observés durant le décollement d'un liquide newtonien.

Il a ainsi pu être montré la corrélation entre le plateau de force observé sur les courbes de force et les cavités de pression intérieure quasi nulle. De même il a été mis en évidence que la chute de force est due à la pénétration d'air dans ces cavités.

Ces deux observations semblent universelles et donc transposables aux mécanismes de rupture observés sur de véritables adhésifs.

De plus, un modèle théorique a été construit pour élaborer un diagramme de phases permettant l'identification des différents modes de rupture possibles pour un échantillon liquide et la prédiction des pics de forces pour ces différents régimes. Ce modèle a aussi mis en évidence l'importance de la complaisance de la machine dans la rupture de l'échantillon.

La comparaison des expériences et du modèle montre une corrélation très forte. Durant

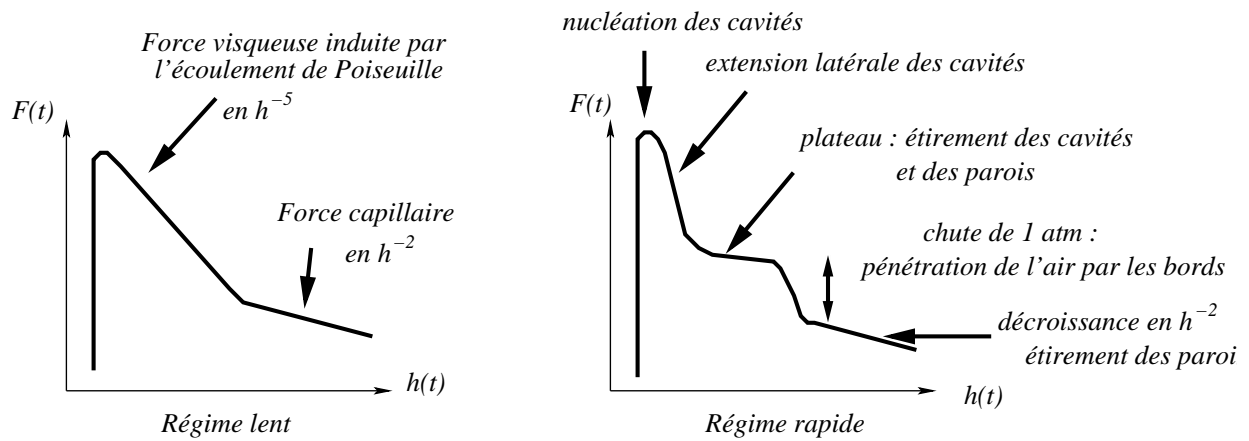


FIG. 6.23 – Schémas récapitulatifs des deux types de mécanismes de rupture observés lors du décollement d’huiles de silicones pour des tests de probe-tack en géométrie plan-plan. La transition entre ces deux régimes correspond au critère de cavitation expliqué dans le chapitre 3 et dans le paragraphe 6.4.2.

sa thèse, Sylwia Poivet a donc décrit expérimentalement et théoriquement une voie de rupture propre à des échantillons liquides.

Ce succès a donc motivé la poursuite de cette étude, à la fois expérimentale et théorique sur des matériaux plus "réalistes" mais toujours modélisables et qui sera l’objet des prochains chapitres.

Chapitre 7

Déformation et rupture d'une huile de silicones très visqueuse

Comme nous venons de le voir, le comportement des huiles de silicones pas trop visqueuses, étudiées sous traction, peut être analysé comme celui d'un liquide newtonien. L'étude de ces huiles a donc permis de mettre en évidence une voie de rupture propre aux échantillons "liquides". Les mécanismes qui rentrent alors en jeu ont pu être identifiés, à savoir la digitation et la cavitation. Cette étude a, de plus, montré l'importance de la cavitation dans l'adhésion car elle est à l'origine des plateaux observés sur les courbes de force et de la présence des fibrilles en fin de rupture, celles-ci étant les parois entre cavités. Cette étude a donc permis d'expliquer l'apparition de mécanismes de rupture universels dans l'adhésion.

En effet, nous savons que les propriétés viscoélastiques des adhésifs leur permettent de se déformer durant la traction sur de longues distances via la cavitation et la fibrillation et leur donner ainsi des propriétés d'adhésion remarquables. Seulement, les adhésifs sont des matériaux difficilement modélisables de par la complexité de leur rhéologie souvent non linéaire aux grandes déformations.

L'objectif de cette étude est de dépasser le liquide newtonien pour se rapprocher d'un véritable adhésif, tout en gardant un matériau modèle du point de vue de la rhéologie.

Pour cela, nous avons utilisé une huile de silicones de plus grande masse et donc de plus grande viscosité que celles utilisées durant la thèse de Sylwia Poivet. Nous utilisons ainsi un matériau plus viscoélastique que les précédentes huiles de silicones mais toujours comparable à elles.

Nos résultats seront présentés en six paragraphes :

Nous caractériserons tout d'abord notre huile de silicones (paragraphe 7.1).

Nous chercherons ensuite à mettre en évidence différents régimes observés expérimentalement (paragraphe 7.2).

Nous étudierons alors en détail chacun des régimes identifiés (paragraphes 7.3, 7.4 et 7.5).

Puis nous présenterons enfin un modèle théorique construit pour comprendre les différents régimes observés (paragraphe 7.6) que nous comparerons aux données expérimentales.

7.1 Dispositif expérimental

7.1.1 Caractérisation du matériau

L'huile de silicones G20M

Pour cette étude, nous avons utilisé une huile de silicones non volatile de grande viscosité ($\eta_{nominale} = 20000$ Pa.s) commercialisée par Rhodia Silicones : Rhodorsil gomme AS 522 (en abrégé G20M). Cette huile est composée de chaînes linéaires de polydiméthylsiloxane (PDMS) dont les bouts de chaînes sont fonctionnalisées (-OH).

Les principales caractéristiques, données par le fournisseur, sont résumées dans le tableau 7.1 :

Nom commercial	Rhodorsil gomme AS 522
Nom abrégé	G20M
viscosité nominale	20000 Pa.s
Masse	$\simeq 400000$ g/mol
Indice de polymolécularité	$I_p \simeq 2$
Masse critique d'enchevêtrement	$M_c = 17000$ g/mol
Température de transition vitreuse	$T_g = -123$ degrés
Tension de surface	$\gamma = 21.6$ N/m (à 25 degrés)
Densité	$d = 0.975$

TAB. 7.1 – Principales caractéristiques de l'huile de silicones G20M.

Cette huile possède donc des chaînes enchevêtrées et, de par sa température de transition vitreuse très basse, est fluide à température ambiante, température de toutes nos expériences de tack et de rhéologie.

Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre TA Instruments AR2000 fonctionnant en contrainte imposée. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan (le diamètre du cône est de 20 mm et l'angle de 4 degrés).

Deux types d'expériences ont été réalisées sur l'huile G20M :

- **une expérience de viscoélasticité linéaire** pour mesurer la variation des deux modules G' et G'' en fonction de la fréquence (balayage entre 10^{-3} et 10^2 Hz). Nous nous sommes toujours assurés de travailler dans le domaine linéaire. Pour cela, nous avons préalablement mesuré les modules G' et G'' à fréquence fixe (typiquement 0.1, 1, 10 et 100 Hz) en fonction de la contrainte (σ entre 0.05 et 1000 Pa). La déformation typique retenue dans la zone linéaire est au plus de 1%.
- **une expérience en écoulement stationnaire** pour laquelle nous mesurons la viscosité η et la force normale en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Nous attendons

pour chaque mesure d'être en régime d'écoulement stationnaire. Le critère retenu est que, pour un taux de cisaillement donné, la valeur de la viscosité doit être similaire trois fois de suite à 3% près. La valeur de la viscosité est comparée toutes les 10 secondes.

Avant de débiter les mesures, nous attendons toujours la fin de la relaxation de la force normale due à la mise en place du cône (environ quelques minutes).

De plus, les échantillons étant collants, nous ne pensons pas avoir de glissement aux parois durant les expériences de rhéologie. Il peut cependant arriver que le matériau fracture durant l'expérience d'écoulement stationnaire aux grands taux de cisaillement. Les points expérimentaux pour lesquels la fracture peut avoir eu lieu ne sont pas pris en considération.

Les résultats obtenus sont respectivement présentés sur les figures 7.1 et 7.2.

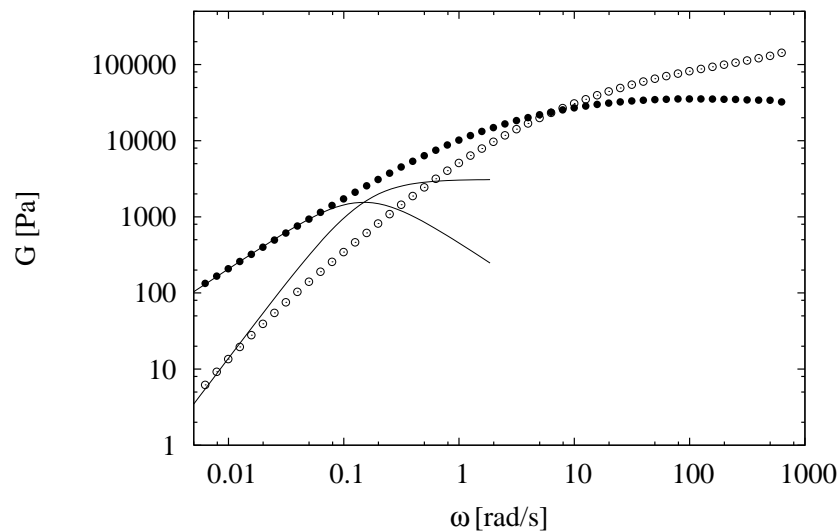


FIG. 7.1 – Expérience de viscoélasticité linéaire de l'huile de silicones G20M. Les symboles (o) représentent le module élastique G' et les symboles (●) le module de perte G'' . Les deux modules sont égaux à $\omega = \omega_{\text{croisement}} = 6.68$ rad/s. Les deux lignes continues illustrent ce que serait l'évolution des deux modules dans le cas du modèle de Maxwell pour une viscosité $\eta_{Mw} = 20770$ Pa.s et un module élastique $G_0 = 3100$ Pa.

La figure 7.1 présente les modules dynamiques de l'huile de silicones G20M mesurés durant l'expérience de viscoélasticité linéaire. On peut remarquer que l'huile de silicones G20M se comporte comme un liquide viscoélastique. Elle possède en effet un comportement visqueux ($G'' > G'$) aux faibles fréquences (temps longs) et un comportement élastique ($G' > G''$) aux fréquences élevées (temps courts). Les deux modules dynamiques se croisent

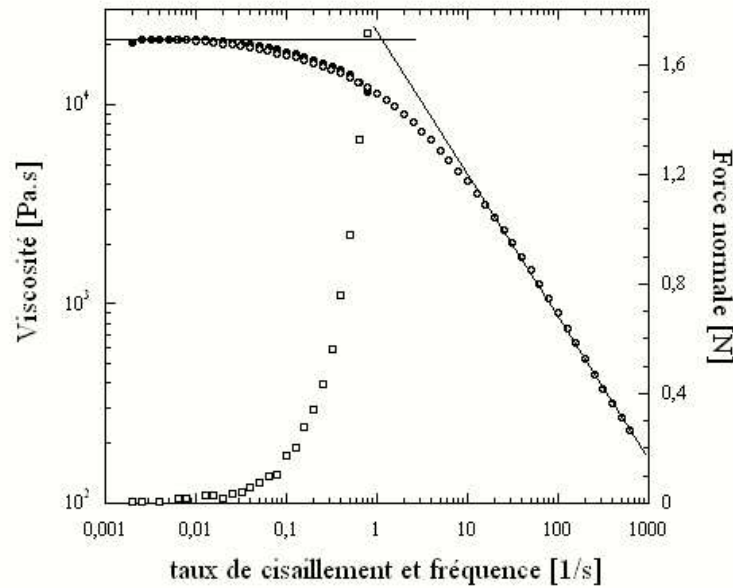


FIG. 7.2 – Viscosité et force normale de l’huile de silicones G20M. Les symboles (● et □) représentent respectivement la viscosité et la force normale mesurées durant l’expérience d’écoulement stationnaire. Les symboles (○) montrent la viscosité dynamique obtenue à partir de l’expérience de viscoélasticité linéaire (Cox-Merz). Les deux lignes continues sont des guides pour l’œil.

à la fréquence $\omega_{\text{croisement}} = 6,68 \text{ rad/s}$ (au temps $\tau_{\text{croisement}} = 0,94 \text{ s}$ calculé à partir de la relation $\tau_{\text{croisement}} = 2\pi/\omega_{\text{croisement}}$).

Les lignes continues représentent une extrapolation du comportement de Maxwell. Nous pouvons remarquer qu’aux très basses fréquences (pour $\omega \leq 0,032 \text{ Hz}$) les modules G' et G'' suivent l’évolution prédite par le modèle de Maxwell et varient avec la fréquence suivant une loi en ω^2 et ω respectivement. Nous avons alors déterminé en ajustant la viscosité ($\eta_{Mw} = G''/\omega$) un temps caractéristique τ_{Mw} et un module élastique G_0 reportés sur le tableau 7.2.

	η_{Mw} (Pa.s)	τ_{Mw} (s)	G_0 (Pa)	$\tau_{\text{croisement}}$ (s)	$\dot{\gamma}_c$ (s^{-1})
G20M	20770	6.7	3100	0.94	1.55

TAB. 7.2 – Paramètres rhéologiques de l’huile silicone G20M.

La figure 7.2 présente la viscosité de l’huile de silicones G20M en fonction du taux de

cisaillement mesurée pendant l'expérience d'écoulement stationnaire. De plus nous avons ajouté la viscosité $|\eta_{dyn}^*|$ calculée à partir des modules dynamiques pour comparer les deux viscosités et tester la validité de la loi de "Cox-Merz"¹ (1958) :

$$\eta_{stat}(\dot{\gamma}) = |\eta_{dyn}^*|(\omega = \dot{\gamma}) \quad \text{avec} \quad |\eta_{dyn}^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (7.1)$$

La viscosité stationnaire présente un plateau newtonien caractéristique d'un matériau liquide dont la valeur est : $\eta_{stat} = 20100$ Pa.s. Cette valeur est tout à fait comparable à la valeur nominale donnée par le fabricant : $\eta_{nom} = 20000$ Pa.s, ainsi qu'à la valeur de la viscosité η_{Mw} déterminée durant l'expérience de viscoélasticité linéaire : $\eta_{Mw} = 20770$ Pa.s.

On peut remarquer aussi que les viscosités η_{stat} et $|\eta_{dyn}^*|$ sont identiques entre 0,005 et 1 Hz. La loi de "Cox-Merz" semble donc vérifiée sur l'huile de silicones G20M. Nous pouvons alors étudier l'évolution de la viscosité dynamique $|\eta_{dyn}^*|$ pour les fréquences élevées, domaine qui n'est pas accessible durant l'expérience d'écoulement stationnaire à cause de l'apparition de fractures dans l'échantillon.

On remarque alors de la rhéofluidification à partir de la fréquence $\omega_c \equiv \dot{\gamma}_c \simeq 1.55$ Hz. Un tel comportement a déjà été observé sur les huiles de silicones utilisées par Sylwia Poivet lors de sa thèse et est caractéristique d'un fondu de polymère. La décroissance asymptotique de la viscosité suit une loi de puissance d'exposant $\alpha = -3/4$.

Par ailleurs, à partir du moment où la viscosité commence à décroître, des forces normales non négligeables sont mesurées.

Nous pouvons donc conclure que l'huile de silicones G20M est un liquide viscoélastique possédant un temps caractéristique $\tau_{croisement}$ avant lequel l'échantillon est élastique et au-delà duquel il est visqueux. Bien qu'un seul temps caractéristique ne suffise pas à bien décrire le comportement rhéologique de l'huile puisque le modèle de Maxwell apparaît clairement inadéquat, l'existence de ce temps nous suffira à dégager les deux types de comportements majeurs pour notre huile : comportement élastique et comportement visqueux. Dans ces conditions, la modélisation de notre huile de silicones G20M par un fluide de Maxwell nous satisfera pour la suite de cette étude.

Nous garderons cependant à l'esprit qu'il existe une différence importante entre le temps de croisement expérimental $\tau_{croisement}$ ainsi que le module élastique estimé expérimentalement $G_{exp} \simeq 2.10^5$ Pa et les valeurs déterminées par le modèle de Maxwell.

7.1.2 Protocole expérimental

Pour toutes nos expériences de tack, nous avons déposé une quantité contrôlée d'huile de silicones G20M sur la plaque support de l'échantillon. La surface de la goutte confinée étant toujours gardée constante (idéalement : diamètre de 10.2 mm), une variation de l'épaisseur initiale h_0 implique nécessairement une variation du volume Ω de l'huile déposée. Ainsi,

¹Cox W.P., Merz E.H., *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958)

pour h_0 égal à 100, 200 et 400 micromètres, le volume de la goutte est de 8.2, 16.4 mm^3 et 32.8 mm^3 ($\pm 0.1 mm^3$) et donc nous déposons respectivement une goutte d'huile de masse **8, 16 et 32 mg** ($\pm 0.1 mg$). Cependant, à cause des défauts de parallélisme (voir le paragraphe 4.7), le diamètre de la goutte (mesuré après traction) est variable dans la gamme : $d_{mes} = 9.5 \pm 0.5 mm$.

Avant chaque expérience, l'huile est préalablement dégazée dans un dessiccateur sous vide ($5.10^{-4} atm$) pendant 40 minutes. Cette précaution nous assure de n'avoir dans notre échantillon que des microbulles initiales dont le diamètre est au plus d'un micromètre, paramètre important pour la détermination du seuil de cavitation (comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 et dans le paragraphe 6.4). Ainsi, cette étape nous permet d'obtenir un état initial reproductible de l'échantillon.

Afin d'étudier le comportement de l'huile de silicones G20M, nous avons fait varier :

- l'épaisseur initiale h_0 : 100, 200 et 400 micromètres.
- la vitesse de traction V : de 1 $\mu m/s$ à 2 mm/s.

Enfin, il faut ajouter que la relaxation des contraintes due à la phase d'approche et au confinement de l'échantillon demande un grand temps de contact : $t_c = 1000 s$. L'huile étant un *liquide* viscoélastique, la force relaxe totalement jusqu'à une force constante et très faible correspondant à la force attractive capillaire F_{cap} qu'exerce l'huile sur l'indenteur.

7.2 Mise en évidence des différents régimes

Nous allons présenter dans ce paragraphe les résultats des expériences de traction obtenus sur l'huile de silicones G20M. Nous étudierons l'effet de la vitesse de traction et de l'épaisseur initiale sur les courbes de tack.

7.2.1 Effet de la vitesse de traction

Les figures 7.3 et 7.4 présentent l'influence de la vitesse de traction sur les courbes de force obtenues sur l'huile de silicone G20M. Ces expériences ont été faites avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé, avec une épaisseur initiale : $h_0 = 200 \mu\text{m}$ et avec différentes vitesses de traction comprises entre $V = 0,001 \text{ mm/s}$ et 2 mm/s .

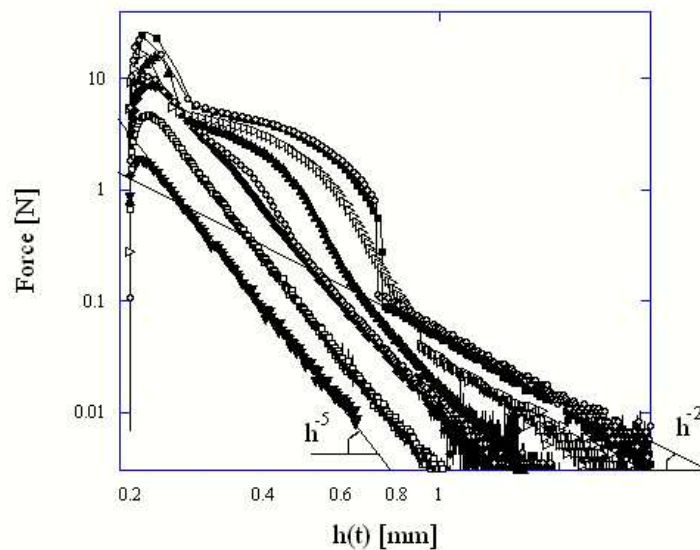


FIG. 7.3 – Courbes de traction de l'huile de silicones G20M pour différentes vitesses de traction : $V = 0.001 \text{ mm/s}$ (\blacktriangledown), $V = 0.003 \text{ mm/s}$ (\square), $V = 0.008 \text{ mm/s}$ (\blacklozenge), $V = 0.01 \text{ mm/s}$ (\circ), $V = 0.02 \text{ mm/s}$ (\blacktriangle), $V = 0.05 \text{ mm/s}$ (\triangleright), $V = 0.07 \text{ mm/s}$ (\blacksquare) et $V = 0.1 \text{ mm/s}$ (\diamond) avec une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$. Les lignes continues sont des guides pour l'oeil correspondant aux lois de puissance en h^{-5} et h^{-2} .

On peut remarquer sur ces figures, après le pic de force initial, trois allures de courbes de force :

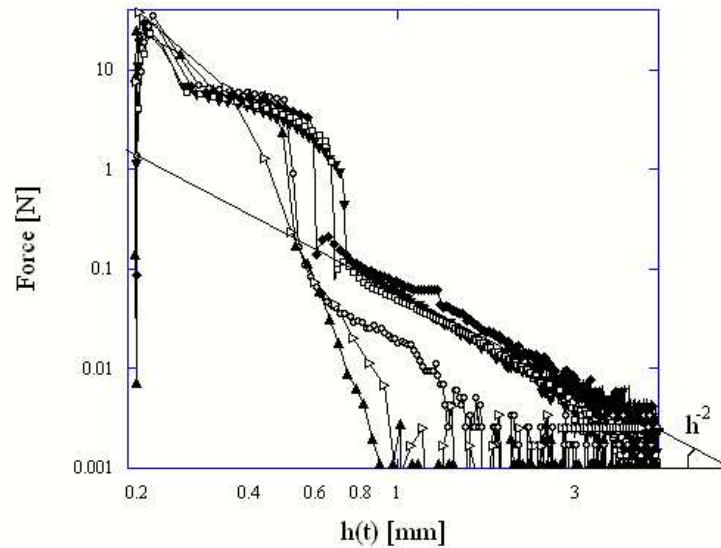


FIG. 7.4 – Courbes de traction de l’huile de silicones G20M pour différentes vitesses de traction : $V = 0.1$ mm/s (▼), $V = 0.12$ mm/s (□), $V = 0.2$ mm/s (◆), $V = 0.5$ mm/s (○), $V = 1$ mm/s (▲) et $V = 2$ mm/s (▷) avec une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm . La ligne continue est un guide pour l’œil correspondant à la loi de puissance en h^{-2} .

- Tout d’abord, pour les vitesses de traction inférieures ou égales à $V = 0.008$ mm/s, on observe une décroissance monotone de la force qui évolue selon une loi de puissance en h^{-5} .
- Pour les vitesses comprises entre $V = 0.01$ mm/s et $V = 0.1$ mm/s, on peut remarquer un épaulement qui se redresse et s’allonge avec la vitesse de traction. Ces épaulements se terminent, à partir de la vitesse $V = 0.05$ mm/s, par une chute de force brutale dont l’amplitude augmente avec la vitesse de traction. De plus après la chute de force, la force décroît selon une loi de puissance en h^{-2} .
- Enfin, pour les vitesses supérieures ou égales à $V = 0.12$ mm/s, l’épaulement devient comparable à un plateau de force. Ce plateau de force se redresse et se raccourcit en fonction de la vitesse de traction jusqu’à sa disparition à la vitesse $V = 2$ mm/s. De plus, jusqu’à la vitesse $V = 0.5$ mm/s, la décroissance finale de la force, après la chute, évolue selon une loi de puissance en h^{-2} . Au delà de cette vitesse, la force décroît de manière abrupte sans la présence d’un régime final.

De plus, la rupture est cohésive pour les vitesses de traction inférieures ou égales à $V = 0.1$ mm/s. Elle devient cohésive et adhésive à partir de la vitesse $V = 0.12$ mm/s et évolue vers une rupture presque totalement adhésive à la vitesse $V = 2$ mm/s.

Enfin, on peut remarquer que la hauteur du pic initial de force augmente en fonction de la vitesse de traction.

L'évolution de l'allure des courbes de forces en fonction de la vitesse de traction est donc différente de l'évolution observée par Sylwia Poivet sur des huiles de silicones moins visqueuses. Il semble dans notre cas y avoir trois régimes : un régime lent caractérisé par une décroissance monotone et une rupture cohésive, un régime intermédiaire caractérisé par une décroissance présentant un épaulement avec ou sans chute de force et rupture cohésive et enfin un régime rapide caractérisé par une décroissance présentant un plateau de force de moins en moins long et une rupture de plus en plus adhésive.

7.2.2 Effet du confinement

Les figures 7.5 et 7.6 présentent l'influence du confinement sur l'allure des courbes de force obtenues sur l'huile de silicone G20M pour deux vitesses de traction : $V = 0,001$ mm/s et $V = 0.1$ mm/s respectivement. Ces expériences ont été faites avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé avec différentes épaisseurs initiales : $h_0 = 100$ μm , $h_0 = 200$ μm et $h_0 = 400$ μm .

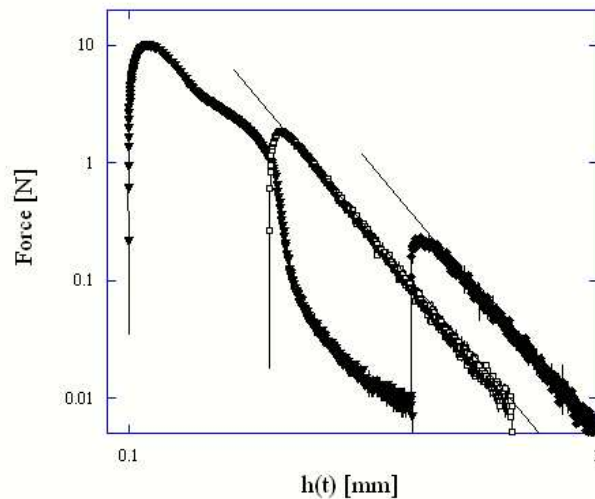


FIG. 7.5 – Courbes de traction de l'huile de silicones G20M obtenues avec une vitesse de traction $V = 0,001$ mm/s et pour différentes épaisseurs initiales : $h_0 = 100$ μm (\blacktriangledown), $h_0 = 200$ μm (\square) et $h_0 = 400$ μm (\blacklozenge). Les lignes continues sont des guides pour l'oeil correspondant à la loi de puissance en h^{-5}

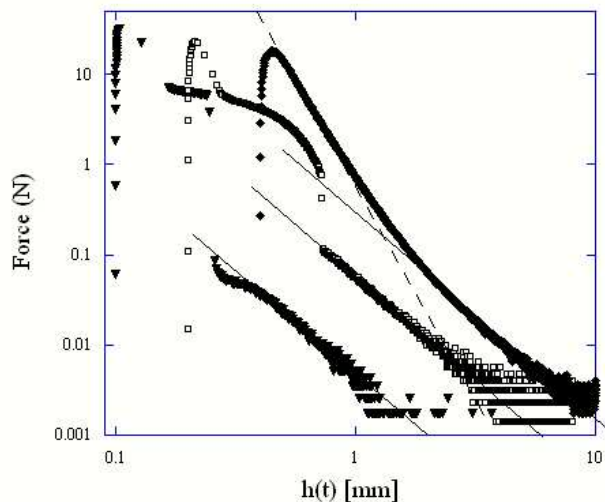


FIG. 7.6 – Courbes de traction de l’huile de silicones G20M obtenues avec une vitesse de traction $V = 0,1$ mm/s et pour différentes épaisseurs initiales : $h_0 = 100 \mu\text{m}$ (\blacktriangledown), $h_0 = 200 \mu\text{m}$ (\square) et $h_0 = 400 \mu\text{m}$ (\blacklozenge). Les lignes continues et la ligne en pointillé sont des guides pour l’oeil correspondant respectivement aux lois de puissance en h^{-2} et h^{-5} .

On remarque sur ces courbes que diminuer l’épaisseur initiale h_0 produit le même effet qualitatif sur l’allure des courbes de force qu’une augmentation de vitesse. En effet, à la vitesse $V = 0,001$ mm/s, la courbe de force de l’échantillon ayant une épaisseur initiale de $h_0 = 100 \mu\text{m}$ est la seule à présenter un épaulement. Les autres courbes de forces sont dans le régime lent. De même, les trois régimes présentés précédemment sont observables à la vitesse $V = 0,1$ mm/s sur les courbes de forces d’épaisseur variable. Le régime rapide est visible sur l’échantillon le plus confiné tandis que le moins confiné est toujours dans le régime lent.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Sylwia Poivet sur les huiles de silicones de viscosité plus faible : la vitesse critique séparant les régimes de digitation et de cavitation décroît lorsque l’épaisseur initiale diminue.

7.2.3 Conclusion

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence *trois* régimes différents en fonction de la vitesse de traction ou du confinement, ce qui montre que le comportement sous traction de l’huile de silicones G20M diffère du comportement visqueux identifié par Sylwia Poivet.

Notons cependant que le premier régime présente une évolution des courbes de force

similaire au régime de digitation visqueuse observé par Sylwia Poivet de par la décroissance monotone de la force selon une loi de puissance en h^{-5} suivi d'une décroissance en h^{-2} .

Nous allons maintenant chercher à identifier les mécanismes de rupture qui apparaissent durant ces régimes.

7.3 Le régime lent

Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser au régime identifié aux faibles vitesses de traction. Nous rappelons qu'il est caractérisé par une décroissance monotone de la force et une rupture cohésive.

7.3.1 Identification des mécanismes de rupture

La figure 7.7 présente la courbe de force d'une expérience réalisée sur le pégosimètre Zwick à la vitesse $V = 0,003$ mm/s avec une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm ainsi que la photo (photo (a)) de l'échantillon prise juste après l'expérience.

La photo (b) présente un échantillon d'huile de silicones G20M sous traction dans le régime lent. Cette photo a été prise sur le pégosimètre multifonction pour une vitesse de traction $V = 0,2$ mm/s et une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm .

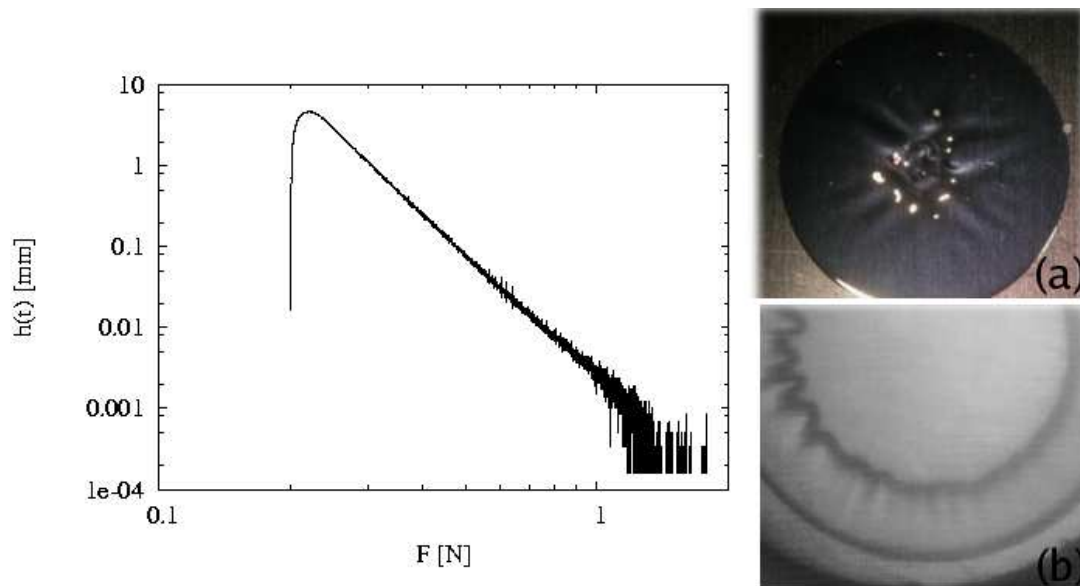


FIG. 7.7 – Sur la gauche : Courbe de force expérimentale (o) obtenue sur l'huile de silicones G20M avec le pégosimètre commercial Zwick pour une vitesse de traction $V = 0,003$ mm/s. La ligne continue représente la force théorique calculée à partir de l'équation 7.2 avec $\Omega = 16,4 \cdot 10^{-9}$ m^3 , $V = 0,003$ mm/s, $\eta = 20000$ Pa.s, $K = 4,5 \cdot 10^5$ N/m et $h_0 = 200$ μm . Sur la droite : la photo (a) montre l'échantillon sur la plaque support juste après la rupture à la fin de l'expérience dont la courbe de force est présentée à gauche. La photo (b) présente un échantillon d'huile de silicones G20M sous traction dans le régime lent ($V = 0,2$ mm/s et $h_0 = 200$ μm). Cette photo a été prise avec le pégosimètre multifonction.

Les photos prises durant la traction ou après l'expérience montrent la présence de digitation dans l'échantillon.

Ces photos ressemblent à celles obtenues par Sylwia Poivet sur des huiles de silicones moins visqueuses dans le régime de digitation (voir la figure 6.3). Cependant on peut remarquer que l'amplitude des doigts est plus faible dans notre cas.

Le régime lent correspond donc au régime de digitation visqueuse identifié par Sylwia Poivet.

7.3.2 Comparaison de la courbe de force au modèle newtonien

Nous avons montré précédemment, dans le cas d'huiles de silicones de viscosité moins grandes, que le régime de digitation pouvait être modélisé par un écoulement de type Poiseuille (voir paragraphe 6.3). Nous voulons dans ce paragraphe comparer l'évolution de la force dans le régime de digitation identifié pour l'huile G20M au modèle newtonien.

Nous rappelons que pour modéliser la courbe Force-Déplacement nous avons calculé la force visqueuse induite par la traction. Ainsi en égalisant cette force à la force produite par l'extension du capteur de force nous obtenons l'équation d'évolution du système :

$$\frac{3}{2\pi} \frac{\eta \Omega^2 \dot{h}}{h^5(t)} = F = K [Vt + h_0 - h(t)] \quad \text{avec} \quad h(0) = h_0 \quad (7.2)$$

La figure 7.7 présente la courbe de force obtenue expérimentalement sur le pégosimètre Zwick à la vitesse de traction $V = 0,003$ mm/s et pour une épaisseur initial $h_0 = 200$ μm ainsi que la résolution numérique de l'équation différentielle 7.2 (ligne continue) tracée sans paramètre ajustable.

On peut donc observer qu'il existe une bonne corrélation entre le modèle et la courbe de force expérimentale. La modélisation de l'évolution de la force par un modèle newtonien semble donc correcte.

De plus, la grande viscosité de l'huile G20M freine la propagation des doigts d'air dans l'échantillon durant la traction. Ainsi l'influence de la digitation sur l'écoulement de l'échantillon est faible. Le fait de négliger la digitation visqueuse dans le modèle n'a donc que peu d'influence dans notre cas.

7.3.3 Conclusion

L'huile de silicone G20M se comporte donc aux faibles vitesses de traction comme un liquide newtonien. En effet, durant la traction l'échantillon est soumis à un écoulement radial et convergent qui peut être modélisé par un écoulement de Poiseuille.

Le régime lent observé sur l'huile de silicone G20M correspond donc au régime de digitation visqueuse.

Cependant il faut remarquer qu'à cause de la grande viscosité de l'huile G20M, la propagation des doigts d'air dans l'échantillon est inférieure à celle observée sur les huiles de silicones de viscosité plus faible.

7.4 Le régime intermédiaire

Nous allons dans ce paragraphe nous intéresser au régime intermédiaire. Nous rappelons que la décroissance de la force après le pic initial présente, dans ce régime, un épaulement qui se redresse avec l'augmentation de la vitesse de traction. De plus, à partir de la vitesse $V = 0,05$ mm/s, une chute de force est visible à la fin de l'épaulement. Enfin, la rupture est toujours cohésive.

7.4.1 Identification du mécanisme de rupture

La figure 7.8 présente deux courbes de forces obtenues avec le pégosimètre Zwick sur l'huile de silicones G20M pour une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm et les vitesses de traction $V = 0,02$ mm/s et $V = 0,07$ mm/s ainsi que les deux photos des échantillons prises sur la plaque support juste après la rupture.

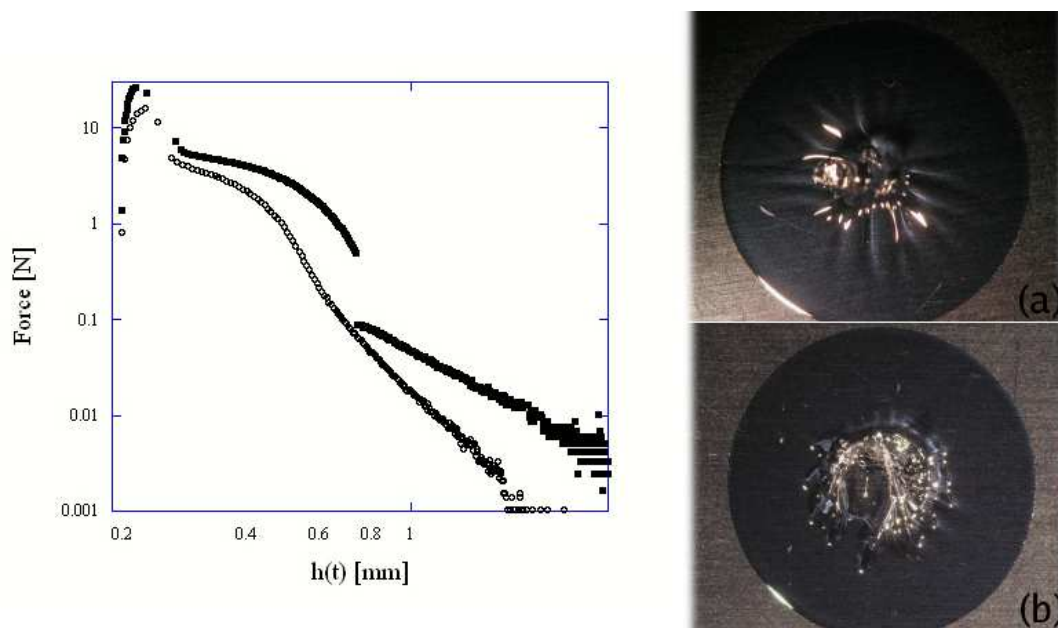


FIG. 7.8 – À gauche : Courbes de force expérimentales obtenues sur l'huile de silicones G20M avec le pégosimètre commercial Zwick pour les vitesses de traction $V = 0,02$ mm/s ((○), photo (a)) et $V = 0,07$ mm/s ((■), photo (b)) et une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm . À droite : photos des échantillons prises sur la plaque support juste après la rupture pour les deux expériences présentées sur les courbes de gauche.

La courbe de force obtenue pour la vitesse $V = 0,02$ mm/s présente un épaulement sans chute de force. La photo de l'échantillon présente une colonne centrale et en périphérie de l'échantillon, un film d'huile de silicones caractéristique de l'avancée du ménisque et donc

de la présence d'écoulements importants dans l'échantillon. L'allure de l'échantillon semble donc comparable à celle observée dans le cas de la digitation visqueuse. On peut cependant remarquer sous la colonne la trace de petites cavités non percées.

La courbe de force obtenue pour la vitesse $V = 0,07$ mm/s présente une petite chute de force ($\Delta F \simeq 0,4$ N). La photo de l'échantillon après la rupture montre la trace de cavités percées au centre de l'échantillon sous la colonne centrale. On peut cependant observer en périphérie, un film d'huile de silicones caractéristique de l'avancée du ménisque.

L'allure de l'échantillon lorsqu'il y a une chute de force est différente de celle observée sur les huiles de silicones moins visqueuses. La zone des cavités est en effet plus petite et masquée par une colonne centrale.

La figure 7.9 présente quatre photos de l'échantillon prises durant la traction et corrélées à la courbe de force obtenue sur le pégosimètre multifonction, sur l'huile de silicones G20M pour une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm et une vitesse de traction $V = 0,05$ mm/s.

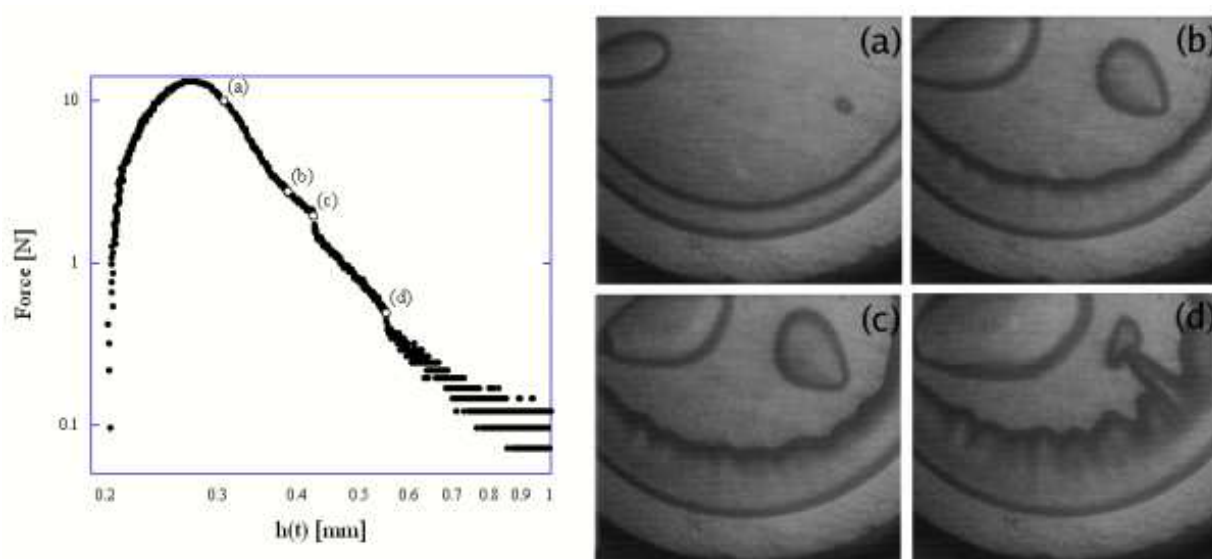


FIG. 7.9 – À gauche : Courbe de force expérimentale obtenues sur l'huile de silicones G20M avec le pégosimètre multifonction pour la vitesse de traction $V = 0,05$ mm/s (photo (a)) et une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μm . À droite : photos des échantillons prises durant la traction est corrélées à la courbe de force (lettre et symbole (\circ)).

La courbe de force présente deux petits épaulements suivis chacun d'une faible chute de force ($\Delta F_1 \simeq 0,3$ N et $\Delta F_2 \simeq 0,08$ N). De plus, les photos prises durant la traction montrent la présence de deux cavités dans l'échantillon.

On peut remarquer que les deux chutes de force correspondent très vraisemblablement à la pénétration d'air dans chacune des cavités successivement (photo (c) et (d)) et n'est

donc pas ici quasi-instantanée : le délai entre les deux chutes de force est de 2,46 s .

7.4.2 Interprétation et discussion

Ces observations nous permettent de dire que la cavitation peut apparaître dans l'huile de silicone G20M. Le régime observé après la digitation semble donc bien être un régime de cavitation.

Cependant, comme nous l'avons déjà vu dans le régime de digitation, la croissance des doigts d'air est ralentie probablement à cause de la viscosité importante de cette huile de silicones. Dans ces conditions, l'avancée du ménisque peut suffire à relaxer les contraintes dans l'échantillon avant que les doigts ne puissent percer les cavités. La surface des cavités va donc décroître au cours de l'expérience jusqu'à presque disparaître, empêchant la pénétration d'air. Une évolution similaire des cavités a déjà été observée sur l'huile de silicones 48v1M au voisinage immédiat de la vitesse critique V_c . Cependant dans notre cas, la viscosité importante de l'huile G20M permet de voir cette évolution sur une gamme de vitesses plus importante.

L'épaule observé sur les courbes de force est alors dû à la présence de cavités vides dans l'échantillon. De plus, le redressement de cet épaule avec l'augmentation de la vitesse de traction vient du fait que la surface des cavités augmente avec la vitesse. Cependant, la décroissance de la surface des cavités durant la traction et l'écoulement induit vont entraîner une décroissance de la force, sans chute de force s'il n'y a pas pénétration d'air.

La figure 7.10 présente un schéma qui illustre ce mécanisme de rupture et donne une explication possible de l'allure de l'échantillon présenté sur la photo (a) de la figure 7.8.

Lorsque la vitesse de traction augmente, l'avancée du ménisque et des doigts d'air devient plus rapide que la diminution de surface des cavités. Il pourra alors y avoir une pénétration d'air dans les cavités entraînant la présence d'une chute de force sur les courbes de force (voir la figure 7.3 pour les vitesses supérieures ou égales à $V = 0,05$ mm/s) ainsi que la trace visible des cavités sur les photos des échantillons (voir figure 7.8). La figure 7.11 présente un schéma qui illustre ce mécanisme.

Ainsi, plus la vitesse de traction sera grande plus le ménisque et les doigts d'air rattraperont rapidement les cavités. La surface des cavités sera donc de plus en plus grande au moment de la pénétration d'air ce qui amènera une chute de force de plus en plus importante.

Enfin, une fibrille centrale est visible dans les deux cas après la rupture que ce soit après la décroissance des cavités ou après la pénétration d'air. On peut remarquer sur les courbes de forces (figure 7.3) qu'avant la rupture la force décroît selon une pente de loi de puissance en h^{-2} .

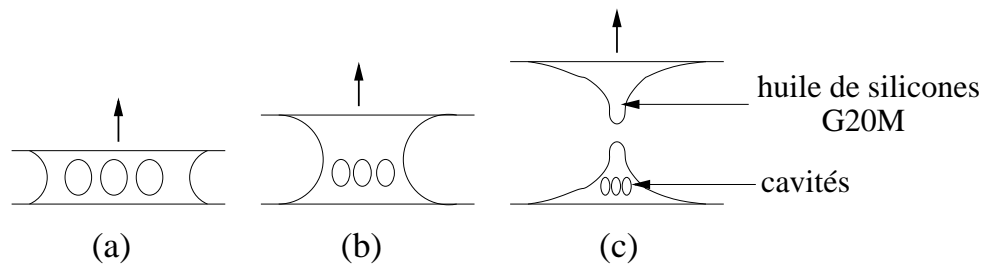


FIG. 7.10 – Schémas présentant la rupture dans le régime intermédiaire sans pénétration d'air. Tout d'abord les cavités croissent macroscopiquement lorsque le seuil de cavitation est franchi dans l'échantillon (schéma (a)). Ensuite, comme la traction induit un écoulement radial et convergent, alors le ménisque avance vers le centre de l'échantillon tandis que la taille des cavités diminue (schéma (b)). Enfin, l'échantillon se rompt dans son volume au niveau de la fibrille centrale tandis que les cavités non percées et de petite taille se situent au pied de la fibrille (schéma (c)). Nous précisons cependant qu'il s'agit d'une description schématique. Il est par exemple probable que des cavités non percées se trouvent aussi au niveau de l'indenteur.

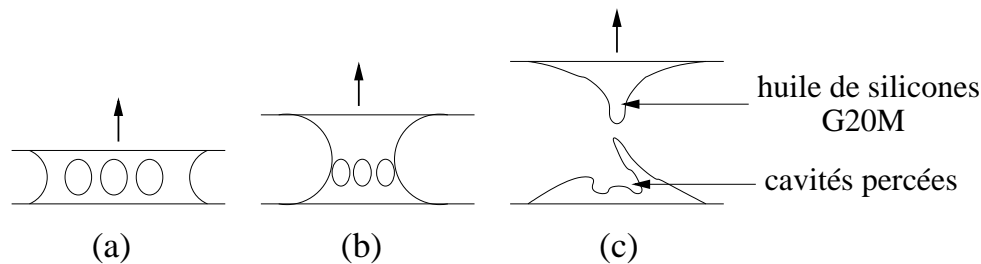


FIG. 7.11 – Schémas présentant la rupture dans le régime intermédiaire avec pénétration d'air. Tout d'abord les cavités croissent macroscopiquement lorsque le seuil de cavitation est franchi dans l'échantillon (schéma (a)). Ensuite, la traction induit un écoulement radial et convergent : le ménisque avance vers le centre de l'échantillon suffisamment rapidement pour atteindre les cavités qui se rétractent (schéma (b)). Enfin, l'échantillon se rompt dans son volume au niveau de la fibrille centrale une fois les cavités percées (schéma (c)). Une fois encore, il s'agit d'une description schématique.

La figure 7.12 présente la force normalisée par la vitesse de traction et la compare à la force induite par l'écoulement élongationnel décrit durant l'étude de Sylwia Poivet par l'équation suivante :

$$F(t) = \frac{4\eta\Omega V}{h^2(t)} \quad (7.3)$$

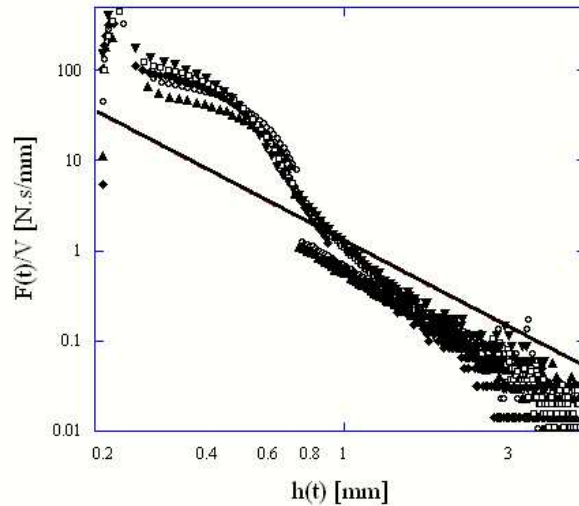


FIG. 7.12 – Courbes de forces normalisées par la vitesse de traction V comparée à la force visqueuse induite par un écoulement visqueux dans des murs liquides, tracée sans paramètre ajustable ($\Omega = 16,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $\eta = 20000 \text{ Pa.s}$). Les expériences ont été réalisées sur le pégosimètre commercial Zwick avec une épaisseur initiale $h_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$ et les vitesses de traction : $V = 0,03 \text{ mm/s}$ (\blacktriangledown), $V = 0,04 \text{ mm/s}$ (\square), $V = 0,05 \text{ mm/s}$ (\blacklozenge), $V = 0,07 \text{ mm/s}$ (\circ) et $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (\blacktriangle).

La décroissance de la force suit bien une loi de puissance en h^{-2} mais l'amplitude mesurée de la force est plus faible que celle prédite d'un facteur environ 2. Cette différence peut être due à une géométrie différente pour les deux problèmes : Il ne s'agit, en effet, pas de murs liquides mais d'une colonne liquide située au centre de l'échantillon.

7.4.3 Conclusion

Nous avons donc mis en évidence la transition digitation - cavitation sur l'huile de silicone G20M observée par Sylwia Poivet sur des huiles silicones de viscosités plus faibles.

Cette transition a lieu pour une vitesse critique $V_c = 0,008 \text{ mm/s}$ pour une épaisseur de $h_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$ sur le pégosimètre Zwick. Cette vitesse critique dépend du confinement comme le montrent les figures 7.5 et 7.6. Elle est ainsi inférieure à $V_c = 0,001 \text{ mm/s}$ lorsque $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ et comprise entre $V_c = 0,1 \text{ mm/s}$ et $V_c = 1 \text{ mm/s}$ lorsque $h_0 = 400 \text{ }\mu\text{m}$. De plus, cette vitesse critique est bien inférieure à celles déterminées pour les huiles de silicones de viscosité moins grande.

De plus, nous avons montré l'influence de la viscosité sur la croissance de la digitation.

En effet, dans notre cas d'une grande viscosité, la croissance des doigts semble ralentie ce qui retarde ou empêche la pénétration d'air.

En effet, les doigts étant très peu développés, les modèles théoriques de C. Gay dans le cadre de la thèse de Sylwia Poivet sur des liquides newtoniens et de Tirumkudulu *et al.* (Tirumkudulu, 2003) pour des matériaux similaires, prédisent que l'avancée du ménisque va entraîner une diminution de l'aire des cavités dans l'échantillon et une décroissance de la force.

Il faudra donc une vitesse de traction suffisamment importante pour que l'avancée du ménisque et des doigts d'air soit plus rapide que la décroissance de la taille des cavités et ainsi entraîner la pénétration d'air.

Enfin la rupture induite par la cavitation est cohésive. La cavitation ne peut donc pas expliquer les résultats observés aux vitesses de traction plus importantes que nous allons étudier maintenant.

7.5 Le régime rapide

Nous allons, dans ce paragraphe, nous intéresser au dernier régime observé : le régime rapide. Nous rappelons que la décroissance de la force après le pic initial présente, dans ce régime, un plateau de force dont la longueur **diminue** avec l'augmentation de la vitesse de traction. De plus, la rupture évolue d'une rupture cohésive - adhésive à une rupture adhésive avec l'augmentation de la vitesse de traction.

7.5.1 Identification du mécanisme de rupture

La figure 7.13 présente la photo d'un échantillon prise sur la plaque support juste après la rupture. L'expérience a été réalisée sur le pégosimètre Zwick à la vitesse $V = 0,15$ mm/s pour une épaisseur $h_0 = 200$ μm (voir la figure 7.4).

On remarque, en périphérie de l'échantillon, un film d'huile de silicones. La rupture dans cette zone annulaire est donc cohésive. Inversement, au centre de l'échantillon, on peut observer une zone circulaire dans laquelle il n'y a pas de trace d'huile de silicones. La rupture est alors adhésive.

Ces observations nous permettent donc de dire qu'un nouveau mécanisme de rupture est apparu durant la traction : une fracture interfaciale entre l'échantillon et la plaque support. De plus, cette fracture ayant lieu au centre de l'échantillon, elle sera une **fracture interfaciale interne**.

Ce mécanisme n'a jamais été observé sur les huiles de viscosité moins grande étudiées jusqu'à maintenant dans l'équipe. Des fractures interfaciales externes ont déjà été observées par Ondarçuhu (Ondarçuhu, 1997) sur une huile de silicones de masse comparable à l'huile G20M $M_w = 497000$ mais l'échantillon était alors beaucoup moins confiné $h_0 = 1,4$ mm et en géométrie JKR (indenteur sphérique). La mise en évidence de fractures interfaciales



FIG. 7.13 – Photo d’un échantillon prise sur la plaque support juste après la rupture. L’expérience a été réalisée sur l’huile de silicones G20M, sur le pégosimètre Zwick pour une épaisseur $h_0 = 200 \mu\text{m}$ et une vitesse de traction $V = 0,15 \text{ mm/s}$.

internes dans un échantillon de liquide viscoélastique confiné sous traction n’avait, à notre connaissance, jamais été observée jusqu’ici.

Nous allons maintenant chercher à étudier l’apparition et la propagation de la fracture interfaciale interne durant la traction. La figure 7.14 présente une expérience de tack réalisée sur le pégosimètre multifonctions sur l’huile de silicone G20M pour une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$ et une vitesse de traction $V = 1 \text{ mm/s}$. Six photos prises durant la traction sont corrélées à la courbe de force.

- On observe tout d’abord l’échantillon représenté par le disque intérieur gris (photo (1)). On peut remarquer de plus, l’apparition de petites cavités dans l’échantillon (photo (1)) qui apparaissent au niveau du pic de force.
- Ensuite, des zones de contraste différent (plus claires) et de taille plus importante apparaissent juste après le pic de force (photo (2)).
- Ces zones vont s’accroître, se toucher et coalescer pour prendre toute la surface de l’échantillon en moins de 12 ms après leur apparition (photos (2), (3) et (4)). Nous sommes alors à l’entrée du plateau de force. Il va cependant rester une zone annulaire en périphérie sans cavités d’aucune sorte que nous appellerons : **joint** (voir la figure 7.15 pour plus de détails).
- Ensuite le joint étiré s’amincit quelque peu durant le plateau de force.
- Enfin le joint lâche et la force chute (photos (5) et (6)).

De plus, la zone claire sur les photos présentées ci-dessus correspond à la zone où a lieu la rupture adhésive. Nous noterons que pour le pégosimètre multifonction, la rupture adhésive a lieu au niveau de l’indenteur (métallique) et non pas de la plaque support (en

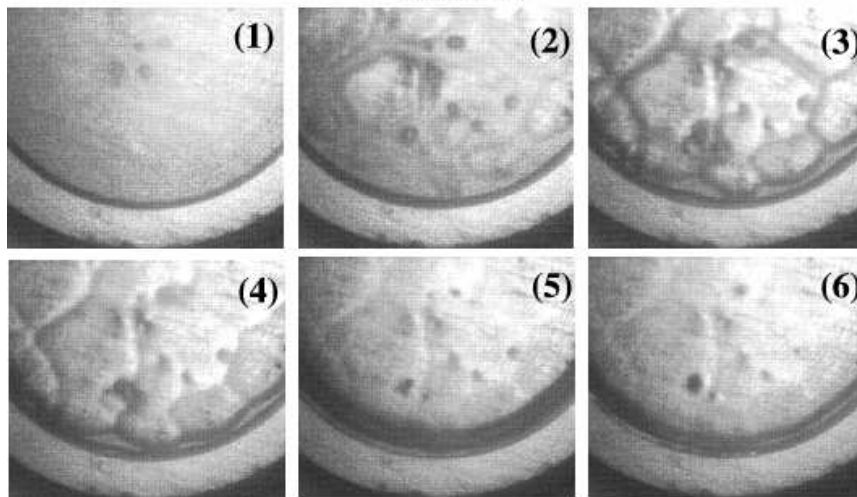
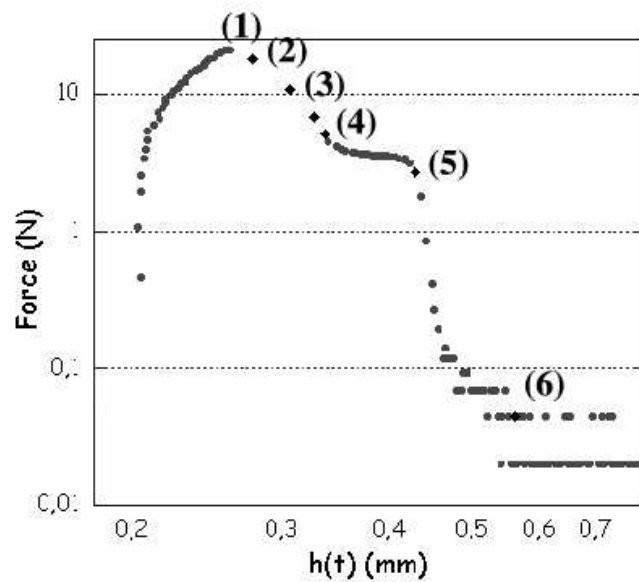


FIG. 7.14 – Courbe de traction obtenue sur une goutte d’huile de silicones G20M d’épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$ avec une vitesse de traction $V = 1 \text{ mm/s}$ sur le pégosimètre multifonctions. Les six losanges noirs placés sur la courbes de force correspondent aux photos présentées à droite de la courbe. On observe l’apparition de cavitation puis la formation et la propagation de fractures interfaciales internes.

verre). Cette zone claire représente donc l’apparition et la propagation des fractures interfaciales internes.

Ce joint est surtout visible sur les photos (3) et (4) par la fine région grise entre le

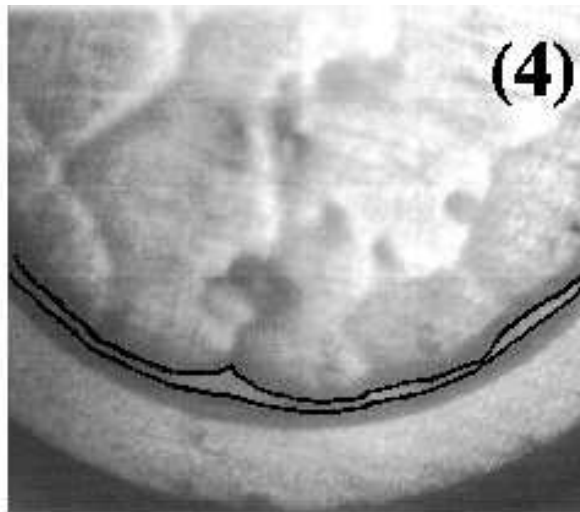


FIG. 7.15 – Photo (4) de la figure 7.14. La zone entre les deux lignes continues noires représente le joint séparant la fracture interne (zone claire du centre) du ménisque (identifié par la ligne extérieure noire).

ménisque (cercle extérieur noir) et le bord de la zone claire intérieure (ligne continue intérieure noire) (voir la figure 7.15).

Nous avons donc vu la nucléation de cavités suivie par l'apparition de fractures interfaciales internes. Ces fractures vont se propager rapidement, se toucher puis coalescer. Il n'y aura donc à l'entrée du plateau de force qu'une seule fracture d'une surface presque égale à celle de l'échantillon.

De plus, on peut observer après la propagation de la fracture interfaciale la présence des petites cavités apparues juste avant. Celles-ci sont rondes et n'ont pas de contact avec la fracture. À la fin de l'expérience, ces cavités sont visibles dans le volume de l'échantillon.

Désormais, nous parlerons donc de :

- **cavitation** pour des cavités qui croissent dans le volume de l'échantillon,
- **fracture interfaciale interne** pour des cavités qui se développent à l'interface indenteur/échantillon (ou plaque support/échantillon dans le cas du pégosimètre Zwick).

7.5.2 Interprétation de l'évolution des courbes de force

Nous allons maintenant chercher à comprendre l'allure et l'évolution des courbes de force pour les grandes vitesses de traction (voir la figure 7.4).

Origine du plateau de force

La figure 7.16 présente trois schémas qui reprennent les étapes les plus importantes de l'apparition et de la propagation des mécanismes de rupture observés dans le paragraphe précédent.

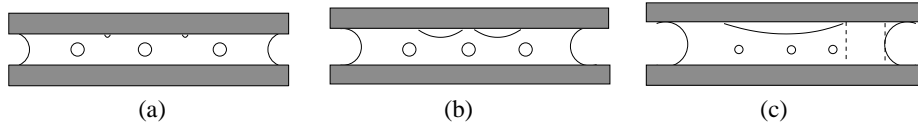


FIG. 7.16 – Étapes importantes des mécanismes de rupture d'une goutte de l'huile de silicones G20M. Il y a d'abord l'apparition et la croissance de petites cavités (a) puis celle de petites fractures interfaciales internes (b) et enfin la croissance latérale et rapide de ces fractures jusqu'à leur jonction (c) et la formation d'une grande cavité. Les lignes en pointillées visibles sur le schéma (c) représentent le joint d'huile de silicones entre l'extérieur et la zone de pression "nulle". Nous précisons que ces schémas ne représentent pas de manière fidèle le rapport d'aspect de l'échantillon ($a_0/h_0 \simeq 20$ dans notre cas).

Il y a tout d'abord l'apparition et la croissance de petites cavités dans le volume : le seuil de cavitation a été franchi (schéma (a)).

Il apparaît ensuite des fractures interfaciales internes qui croissent rapidement (schéma (b)). Ces fractures proviennent de petites cavités à l'interface indenteur - échantillon (dans le cas du pégosimètre multifonctions) qui, au-delà d'un seuil de contrainte, vont se propager. De plus, ce seuil doit être plus haut que le seuil de cavitation car les fractures apparaissent après la cavitation. Enfin, ces expériences montrent que la présence des cavités ainsi que leur croissance ne relaxent pas suffisamment vite les contraintes dans l'échantillon et permettent aux fractures de se propager.

Ces fractures vont ensuite coalescer et former ainsi une cavité unique au niveau de l'interface indenteur - échantillon (schéma (c)). De plus, cette cavité sera isolée de l'extérieur par la présence du joint d'huile de silicones durant tout le plateau de force.

Donc, dans toutes nos expériences, les fractures interfaciales qui apparaissent proviennent de cavités interfaciales microscopiques et isolées de l'extérieur. La pression dans la cavité formée par les fractures interfaciales est donc presque nulle pour des raisons identiques à celles données dans le paragraphe 6.4 pour les cavités observées : la quantité de gaz présente dans les microcavités reste constante au cours de leur croissance (liquide non volatil) et la pression chute à mesure que le volume de la cavité augmente. Ainsi la force mesurée une fois la fracture interfaciale formée pourra s'exprimer de la même façon que pour la cavitation :

$$F(t) = F_{frac}(t) \simeq P_{atm} \pi r_f^2 \quad (7.4)$$

où r_f représente le rayon de la fracture interfaciale interne.

L'origine du plateau de force est donc la même que pour la cavitation, à savoir la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de l'échantillon. Une fois que le joint lâche, l'air pénètre dans la cavité et la force chute. La chute de pression associée à cette chute de force doit alors être de l'ordre d'une pression atmosphérique.

La figure 7.17 présente l'évolution de la chute de pression en fonction de la vitesse de traction pour les expériences réalisées sur le pégosimètre Zwick avec une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$ (voir la figure 7.4). La chute de pression a été calculée en divisant l'amplitude de la force des différentes chutes de force par la surface apparente de la fracture interfaciale après la rupture.

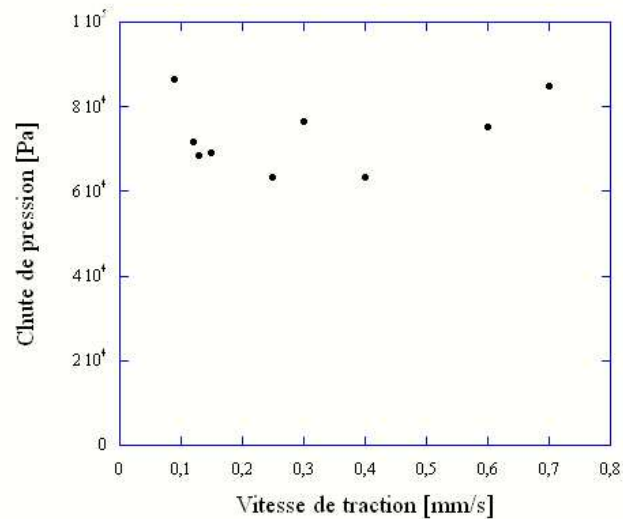


FIG. 7.17 – Chute de pression en fonction de la vitesse de traction.

On peut remarquer en effet que la chute de pression est proche de la valeur de la pression atmosphérique pour les différentes expériences. Le décalage mesuré systématiquement peut venir de deux points :

- Une incertitude expérimentale existe lors de la mesure de l'aire de la surface de la fracture interfaciale. De plus, l'aire de la fracture correspond à l'aire mesurée après la rupture et non pas au moment de la pénétration d'air.
- On néglige les forces capillaires (très faibles) et les forces d'origines hydrodynamiques.

Longueur du plateau de force

La figure 7.4 montre que la longueur du plateau de force diminue en fonction de la vitesse de traction. Le plateau vient, comme nous venons de le voir, de l'isolement de la cavité due à la présence du joint. La longueur du plateau est donc liée à la résistance du joint.

Les figures 7.18 et 7.19 présentent respectivement les photos d'échantillons prises juste après la rupture lors d'expériences de traction obtenues sur le pégosimètre Zwick pour trois vitesses de traction différentes et l'évolution de la surface des cavités divisée par la surface de l'échantillon en fonction de la vitesse de traction.

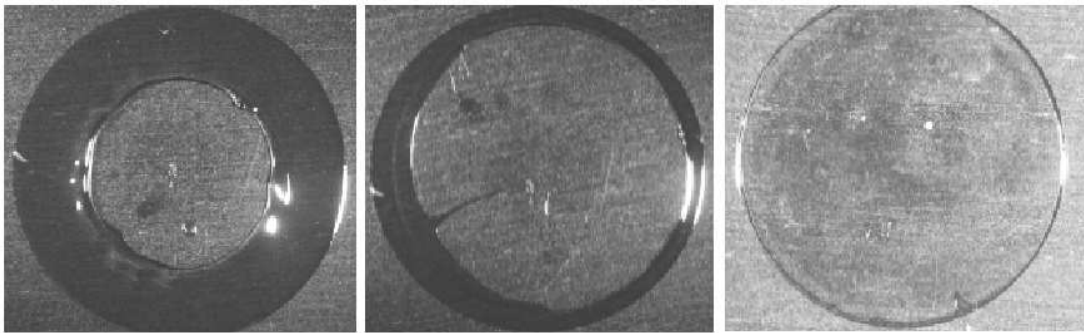


FIG. 7.18 – Photos de gouttes d'huile de silicones G20M obtenues après trois expériences de tack réalisées sur le pégosimètre Zwick pour trois vitesses de traction (de gauche à droite : $V = 0,13$ mm/s, $V = 0,4$ mm/s et $V = 0,7$ mm/s) avec une épaisseur de $h_0 = 200$ μm . La surface du joint (zone gris foncée), qui isole la cavité formée par les fractures interfaciales de l'extérieur, décroît à mesure que la vitesse de traction augmente.

Il apparaît clairement que l'aire de la fracture augmente avec la vitesse de traction. Ceci implique que la largeur du joint diminue lorsque la vitesse augmente et donc explique qu'il devient moins résistant à la différence de pression (voir la figure 7.20).

Ainsi, à de plus grandes vitesses de traction, la fracture interfaciale se propage sur tout l'échantillon et le décolle totalement de l'indenteur : il n'y a plus de joint. La courbe de force ne présente alors pas de plateau de force (voir la figure 7.21) et la rupture est totalement adhésive.

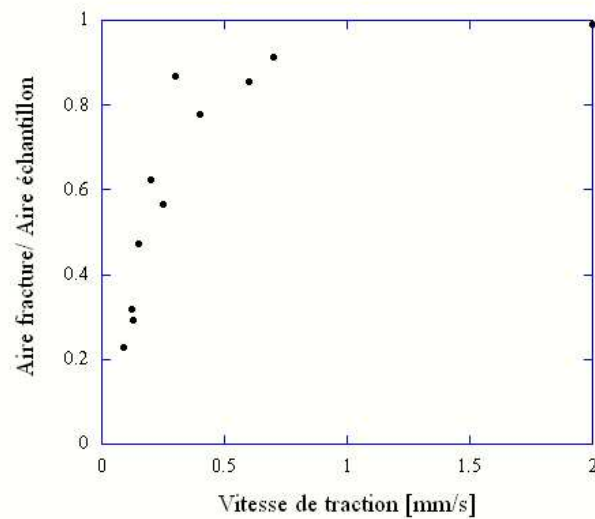


FIG. 7.19 – Aire de la zone de rupture adhésive mesurée après l’expérience en fonction de la vitesse de traction.

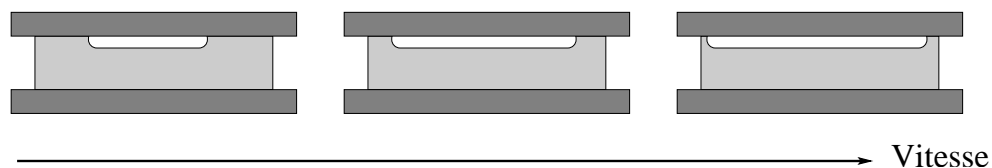


FIG. 7.20 – Schéma représentant l’évolution de propagation de la fracture interfaciale interne dans la goutte d’huile de silicones en fonction de la vitesse de traction.

D’une rupture cohésive à une rupture adhésive

La vitesse de traction n’affecte pas seulement la longueur du plateau mais aussi le mode de rupture entre l’huile de silicones et l’indenteur. En effet, la rupture est adhésive dans la région où se propage la fracture interfaciale et cohésive au niveau du joint. Lorsque la vitesse de traction augmente, la largeur de la zone annulaire du joint, où la rupture est cohésive, diminue jusqu’à ce que l’on atteigne, pour les grandes vitesses, une rupture totalement adhésive (voir les photos de la figures 7.18).

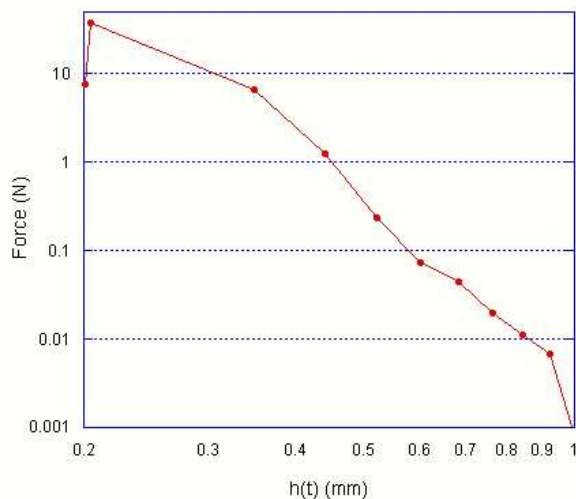


FIG. 7.21 – Courbe de force obtenue sur le pégosimètre Zwick ($V = 2 \text{ mm/s}$ et $h_0 = 200 \text{ }\mu\text{m}$). Il n’y a plus de plateau de force et la rupture est totalement adhésive.

Largeur du plateau de force

L’origine de la décroissance de la largeur du joint immédiatement après la propagation des fractures interfaciales internes peut probablement être donnée par une analyse théorique détaillée de la propagation d’une fracture interfaciale interne dans nos conditions expérimentales.

En effet, le modèle de la trompette viscoélastique de de Gennes ² (1988) s’applique alors dans notre cas. Le front de la fracture sera élastique tandis qu’à une distance τV_{frac} du front, l’échantillon deviendra visqueux et dissipera l’énergie élastique emmagasinée par l’écoulement (τ correspond au temps à partir duquel le matériau devient liquide et V_{frac} est la vitesse de propagation de la fracture).

Une étude théorique a été réalisée par Saulnier et al. ³ (2004) dans laquelle ils réexaminent le modèle de la trompette viscoélastique de de Gennes pour exprimer l’énergie visqueuse dissipée dans le volume de l’échantillon durant la propagation de la fracture. Ils comparent ensuite leur modèle aux expériences de traction réalisées par Ondarçuhu (1997) et montrent une bonne corrélation entre le modèle et les expériences sur la prédiction du profil de la fracture ainsi que l’évolution de l’énergie d’adhésion en fonction de la vitesse de propagation de la fracture. Ils mettent alors en évidence l’importance de la dissipation

²de Gennes, *P. G. C. R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 1949 (1988)

³Saulnier F., Ondarçuhu T., Aradian A., Raphaël É., *Macromolecules*, **37**, 1067-1075 (2004)

visqueuse sur l'énergie d'adhésion.

Notre cas est cependant différent : la fracture est interne et est isolée de l'extérieur. L'impact de la cavité vide formée par la fracture sur l'énergie d'adhésion est très important. Il faudrait sans doute tirer à des vitesses plus rapides pour ne plus avoir de joint. De plus, la dynamique précise de la fracture est difficilement mesurable. Des expériences complémentaires sur le pégosimètre multifonctions sont donc nécessaires.

Évolution du joint

Une fois que l'air a pénétré dans la cavité, la traction continue sur le joint d'huile de silicones. La figure 7.22 compare l'évolution de la force divisée par la vitesse de traction au modèle d'écoulement élongationnel dans un mur liquide (voir paragraphe 6.4) :

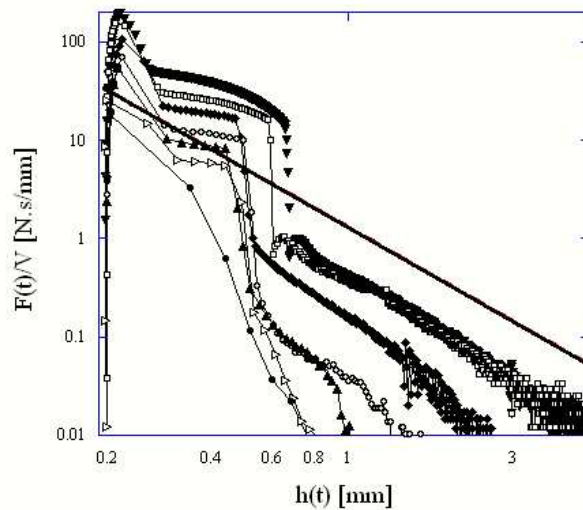


FIG. 7.22 – Courbes de forces normalisées par la vitesse de traction V comparée à la force visqueuse induite par un écoulement visqueux dans des murs liquides, tracée sans paramètre ajustable ($\Omega = 16, 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $\eta = 20000 \text{ Pa.s}$). Les expériences ont été réalisées sur le pégosimètre commercial Zwick avec une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$ et les vitesses de traction : $V = 0,12 \text{ mm/s}$ (\blacktriangledown), $V = 0,2 \text{ mm/s}$ (\square), $V = 0,3 \text{ mm/s}$ (\blacklozenge), $V = 0,5 \text{ mm/s}$ (\circ), $V = 0,7 \text{ mm/s}$ (\blacktriangle), $V = 1 \text{ mm/s}$ (\triangleright), et $V = 2 \text{ mm/s}$ (\bullet).

On remarque que la valeur de la force prédite par le modèle est supérieure à la force mesurée. Le modèle est basé sur l'hypothèse que toute l'huile de silicones est présente dans les parois entre cavités, autrement dit que le volume de l'échantillon soit égal au volume des parois entre cavités. Or, dans notre cas, du fait de la fracture interfaciale, seule une petite partie du volume de l'échantillon est comprise dans le joint. Cette différence peut

probablement expliquer la différence observée entre la force mesurée expérimentalement et la force prédite.

De plus, à partir de la vitesse $V = 0,3 \text{ mm/s}$, l'évolution de la force ne suit plus une loi de puissance en h^{-2} . Il semble donc que le comportement du joint sous traction ne soit plus simplement visqueux pour ces vitesses de traction. Il est alors possible que la viscoélasticité du matériau apparaisse dans la déformation du joint.

Énergie d'adhésion

La figure 7.23 présente l'évolution de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de traction pour les différentes expériences réalisées sur l'huile de silicones G20M avec le pégosimètre commercial Zwick pour une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$. Nous rappelons que l'énergie d'adhésion est donnée par l'aire sous la courbe de la contrainte mesurée durant la traction en fonction du déplacement.

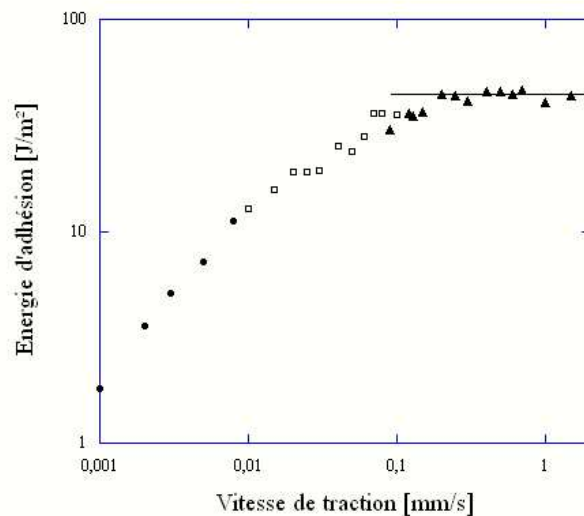


FIG. 7.23 – Énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de traction. Les symboles (●), (□) et (▲) présentent respectivement les expériences qui correspondent au régime lent ou de digitation visqueuse, au régime intermédiaire ou de cavitation et au régime rapide ou de fracture interfaciale interne. La ligne horizontale est un guide pour l'oeil.

On remarque que l'énergie d'adhésion augmente en fonction de la vitesse de traction et semble devenir constante lorsque le régime de fracture interfaciale interne est atteint.

L'augmentation de l'énergie d'adhésion est due :

- à l'augmentation importante du pic de force en fonction de la vitesse de traction dans le régime de digitation,
- à l'apparition d'un épaulement qui se redresse en plateau de force accompagné de l'augmentation du pic de force dans le régime de cavitation.

L'évolution de l'énergie dans le régime de fracture interfaciale vient quant à elle :

- de l'augmentation du pic de force,
- et de la diminution du plateau de force qui existe grâce à la présence du joint.

Les deux phénomènes semblent donc se compenser. Il faut cependant préciser que la fréquence d'acquisition ne permet pas d'obtenir une mesure précise de l'évolution de la force pour les grandes vitesses de traction. L'incertitude sur l'énergie d'adhésion sera donc plus grande.

7.5.3 Conclusion

Nous avons mis en évidence un nouveau mécanisme de rupture sur les huiles de silicones confinées sous traction : la fracture interfaciale interne.

Nous avons aussi observé la présence d'un joint d'huile de silicones entre la fracture interfaciale et l'extérieur. Ce joint va permettre l'isolement de la fracture interne qui va former une cavité vide dans l'échantillon et entraîner la présence d'un plateau de force sur la courbe de traction.

Cependant la propagation de la fracture augmente avec la vitesse de traction amenant peu à peu à une rupture totalement adhésive (voir les figures 7.18 et 7.19) et à la disparition du plateau de force (figure 7.24).

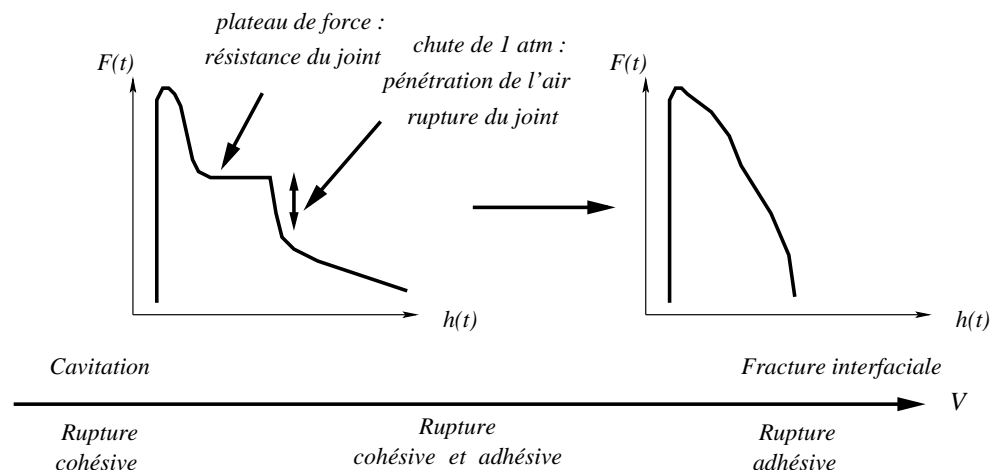


FIG. 7.24 – Schéma récapitulatif des mécanismes de rupture apparaissant durant le décollement d'une goutte d'huile silicone G20M.

L'originalité de ce mécanisme est qu'il est purement élastique et diffère donc des mécanismes visqueux de digitation et de cavitation observés aux faibles vitesses.

Ces résultats montrent bien qu'en augmentant la vitesse de traction on sonde la visco-élasticité du matériau. De tels mécanismes doivent pouvoir être observés sur des huiles de silicones de viscosité plus faible, mais cela nécessiterait des vitesses de tractions bien plus importantes et hors de portée des pégosimètres utilisés. Le choix de cette huile de silicones très visqueuse a donc atteint l'un des objectifs fixés.

De plus, ces résultats ont motivé l'élaboration d'un modèle théorique tenant compte de la viscoélasticité du matériau pour pouvoir comprendre et prédire l'enchaînement des mécanismes observés. Ce modèle est présenté dans la suite du chapitre.

Enfin, nous avons mis en évidence une compétition entre la cavitation et la fracture. En effet, la fracture interfaciale apparaît toujours après la cavitation dans nos expériences. Cela indique que le seuil de cavitation est inférieur au seuil de fracture interfaciale (voir chapitre 3).

Dans ces conditions, si le seuil de "fracture élastique" est plus haut que le seuil de "cavitation liquide" on ne devrait pas voir de fracture apparaître sauf si la cavitation ne relaxe pas les contraintes suffisamment rapidement, c'est-à-dire si la cavitation est retardée.

Ce dernier point sera aussi pris en compte lors de l'élaboration du modèle présenté dans la suite du chapitre.

7.6 Diagramme de phases et évolution de la date du pic de force

Le principal résultat observé expérimentalement est l'apparition de fractures interfaciales lors du décollement à grandes vitesses de traction d'une huile de silicones très visqueuse. L'originalité de ce résultat est que la fracture est caractéristique des propriétés élastiques du matériau. Nous sondons donc l'aspect viscoélastique de notre matériau dans nos expériences de tack. Pour une interprétation théorique pertinente, il est donc nécessaire de développer un nouveau modèle en considérant le matériau, non plus comme un liquide newtonien (voir le modèle précédent dans le paragraphe 6.5), mais comme un liquide viscoélastique ici modélisé, pour simplifier, par un fluide de Maxwell de temps caractéristique τ .

Nous décrirons dans un premier temps l'évolution initiale d'un échantillon sous traction. Pour cela nous considérerons la viscoélasticité du matériau (élastique aux temps courts et visqueux aux temps plus longs) et la complaisance de la machine. De plus, nous ne tiendrons pas compte des mécanismes de rupture, c'est-à-dire comme si les seuils de déclenchement de ces mécanismes étaient infiniment hauts (voir le chapitre 3). Nous verrons ensuite à quels moments les mécanismes de rupture peuvent apparaître et modifier l'évolution de l'échantillon. Nous utiliserons pour cela des seuils de contraintes (de valeurs finies) propres à chaque mécanisme de rupture (voir le chapitre 3). Enfin nous analyserons la compétition possible entre les mécanismes de rupture en étudiant la cinétique de ces différents mécanismes.

Nous commencerons donc par établir l'équation d'évolution initiale de l'échantillon confiné sous traction (voir le paragraphe 7.6.1), puis nous déterminerons les principaux types d'évolution possibles sans tenir compte des mécanismes de rupture (voir le paragraphe 7.6.2). Nous introduirons ensuite ces mécanismes et verrons dans quelles conditions ils dominent (voir le paragraphe 7.6.3). Nous étudierons ensuite la cinétique de ces mécanismes (voir le paragraphe 7.54) et chercheront alors à comprendre l'apparition de la fracture interfaciale (voir le paragraphe 7.6.5). Nous établirons enfin le diagramme de phases (voir le paragraphe 7.6.6) et nous terminerons en comparant le modèle aux données expérimentales (voir le paragraphe 7.6.7).

7.6.1 L'équation d'évolution initiale

Nous allons, dans ce paragraphe, établir l'équation d'évolution initiale d'un disque de fluide de Maxwell confiné lorsqu'il est mis sous traction. Nous rappellerons tout d'abord le cas d'un disque d'échantillon liquide confiné puis celui d'un échantillon élastique confiné.

Au cours de cette étude, nous utiliserons différentes variables de l'expérience qui sont listées dans les tableaux 7.3 et 7.4, y compris dans leur version adimensionnée que nous utiliserons désormais.

Paramètres	Nom
h_0	épaisseur initiale de l'échantillon
V	vitesse de traction
K	complaisance de la machine
P_{atm}	pression atmosphérique
η	viscosité
G	module élastique
$\tau = \eta/G$	temps caractéristique du matériau
\mathcal{W}	énergie de Dupré
a_0/h_0	confinement de l'échantillon

TAB. 7.3 – Paramètres utilisés durant cette étude

Variables	Versions adimensionnées	Nom
h	$H = h/h_0$	épaisseur de l'échantillon
t	$T = tV/h_0$	temps
F	$\mathcal{F} = \frac{F}{Kh_0}$	force
$\frac{dh}{dt}$	$\dot{H} = \frac{dH}{dT} = \frac{1}{V} \frac{dh}{dt}$	vitesse de l'indenteur
τ	$\mathcal{T} = \frac{V\tau}{h_0}$	temps du fluide de Maxwell
σ	$\mathcal{F}H = \frac{Fh}{Kh_0^2}$	contrainte
σ_{seuil}	$\Sigma^* = \sigma_{seuil} \frac{\pi a_0^2}{Kh_0}$	seuil de rupture
t_{cav}	$T_{cav} = \frac{\pi P_{atm} a_0^2}{Kh_0}$	date de cavitation
$t_{croissance}$	$T_{croissance} = \sqrt{\frac{8\pi\eta V a_0^2}{Kh_0^2}}$	temps de croissance des bulles
$t_{fracture}$	$T_{fracture} = \frac{\pi a_0^2}{Kh_0} \sqrt{\frac{G\mathcal{W}}{b}}$	date de fracture

TAB. 7.4 – Variables adimensionnées utilisées durant cette étude

Description du problème et hypothèses

La figure 7.25 présente un schéma rappelant la géométrie de nos expériences.

On s'assure tout d'abord que les contraintes dues à la phase de compression sont relaxées. Ainsi, au début de la phase de traction, la force mesurée sera nulle et l'échantillon aura une épaisseur h_0 et un rayon a_0 contrôlés. L'échantillon est alors dans une géométrie dite confinée : $a_0/h_0 \gg 1$.

Dans la plupart des expériences réalisées sur l'huile de silicone G20M, nous avons pour une épaisseur initiale $h_0 = 200 \mu\text{m}$: $a_0/h_0 \simeq 20$.

De plus, nous faisons l'hypothèse que le matériau est incompressible. Ainsi durant toute l'expérience, le volume $\Omega = h(t)\pi a^2(t)$ de l'échantillon doit rester constant.

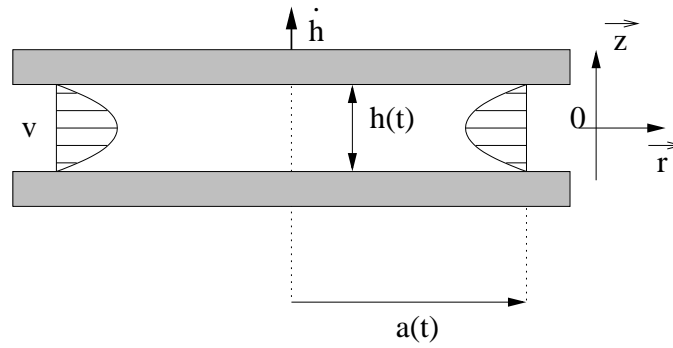


FIG. 7.25 – Schéma illustrant un échantillon durant une expérience de tack pendant la phase de traction.

Enfin, tant que l'échantillon est confiné ($a(t) \gg h(t)$), ce qui est vrai aux temps courts et tant qu'aucun mécanisme de rupture ne s'est développé de manière appréciable, la vitesse moyenne aux bords de l'échantillon $v = a\dot{h}/(2h)$ est alors très supérieure à la vitesse de traction \dot{h} . De manière plus générale, le champ de vitesse est essentiellement parallèle aux parois : $\vec{v} = v(r, z)\vec{u}_r$. Par conséquent, l'échantillon est cisailé beaucoup plus qu'il n'est étiré. Dans ces conditions, les outils classiques de l'approximation de lubrification peuvent être utilisés.

Rappel du cas liquide

Nous avons vu, dans le cas d'un échantillon liquide newtonien (voir paragraphe 6.4), qu'à partir des hypothèses faites précédemment, l'écoulement peut être modélisé par un écoulement de Poiseuille convergent.

En admettant que le liquide ne glisse pas aux parois, le profil de vitesse est parabolique sur l'épaisseur :

$$\dot{v}(r, z) = \frac{3}{2}v(r) \left(1 - \frac{z^2}{(h/2)^2}\right) \quad \text{avec} \quad v(r) = \frac{r\dot{h}}{2h} \quad (7.5)$$

Sachant que l'écoulement de Poiseuille est associé à un gradient de pression dP/dr dans l'échantillon, et que son intégration sur l'épaisseur de l'échantillon est transmise essentiellement sous forme d'une contrainte de cisaillement au niveau de la plaque support et de l'indenteur σ_{parois} (voir la figure 7.26), on a alors dans le cas d'un liquide newtonien :

$$\frac{dP}{dr} = \frac{2}{h}\sigma_{parois} = \frac{2}{h}\eta \left| \frac{\partial \dot{v}}{\partial z} \right|_{h/2} = \frac{6\eta r \dot{h}}{h^3} \quad (7.6)$$

En intégrant cette équation on trouve que le champ de pression en tout point r de l'échantillon est parabolique et s'écrit :

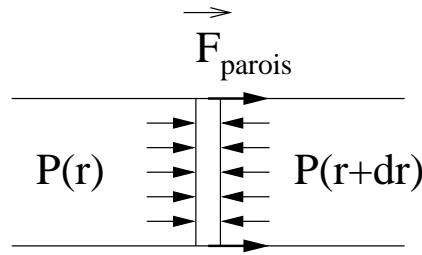


FIG. 7.26 – Forces exercées sur un élément de volume allant d'une paroi à l'autre et de petite surface

$$P(r) = P_{atm} - P_{pois} \left[1 - \frac{r^2}{a^2(t)} \right] \quad (7.7)$$

avec :

$$P_{pois} = \frac{3 \eta \Omega \dot{h}}{\pi h^4(t)} \quad (7.8)$$

où η est la viscosité du matériau, Ω le volume de l'échantillon, t le temps et P_{atm} la pression au bord de l'échantillon. Elle correspond ici à la pression atmosphérique.

Enfin, on peut calculer la force mesurée $F(t)$ en faisant l'intégrale de la différence entre la pression extérieure au-dessus du capteur (qui appuie sur l'indenteur) et la pression à l'intérieur de l'échantillon (qui tire sur l'indenteur) :

$$F = \int_0^a [P_{atm} - p(r)] 2\pi r dr \quad (7.9)$$

On obtient :

$$F(t) = \frac{3 \eta \Omega^2 \dot{h}}{2\pi h^5(t)} \quad (7.10)$$

Dans sa version adimensionnée l'équation 7.10 s'écrit :

$$\mathcal{F} = C \frac{\dot{H}}{H^5} \quad (7.11)$$

Les différentes valeurs adimensionnées sont définies dans le tableau 7.4. Le paramètre C compare la complaisance de la machine à la complaisance de l'échantillon liquide confiné. Il est défini par :

$$C \equiv \frac{3 \eta \Omega^2 V}{2\pi K h_0^6} \quad (7.12)$$

Le cas élastique

Comme dans le cas visqueux, tant que l'échantillon élastique est confiné, ce qui est vrai aux temps courts, le déplacement aux bords de l'échantillon est bien supérieur à l'augmentation de l'épaisseur $h(t)$ de l'échantillon. L'échantillon est alors essentiellement cisailé. Là aussi, on peut donc considérer que le champ de déplacement est parallèle au parois. Les forces appliquées sur l'échantillon sont alors analogues au cas liquide. On retrouve la relation suivante :

$$\frac{dP}{dr} = \frac{2}{h} \sigma_{\text{parois}} \quad (7.13)$$

La contrainte de cisaillement aux parois s'écrit pour un échantillon élastique :

$$\sigma_{\text{cisaillement}} = G\gamma = G \frac{r(h - h_0)}{h^2} \quad (7.14)$$

où G est le module élastique de l'échantillon, γ la déformation, h_0 l'épaisseur initiale.

En utilisant l'équation 7.14 dans l'équation 7.13 et en intégrant selon r on peut alors calculer le champ de pression :

$$P(r)_{\text{élastique}} = P_{\text{atm}} - \frac{G\Omega}{\pi} \frac{h - h_0}{h^4} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right) \quad (7.15)$$

Enfin, on peut calculer la force $F(t)$ en utilisant l'équation 7.15 avec 7.9 :

$$F = \frac{3\pi}{2} a_0^4 h_0^2 G \frac{h - h_0}{h^5} \quad (7.16)$$

Dans sa version adimensionnée l'équation 7.16 s'écrit :

$$\mathcal{F} = C_{el} \frac{H - 1}{H^5} \quad (7.17)$$

Avec :

$$C_{el} \equiv \frac{3\pi}{2} \frac{G}{K} \frac{a_0^4}{h_0^3} = \frac{3}{2\pi} \frac{G\Omega^2}{K h_0^5} \quad (7.18)$$

Le paramètre C_{el} exprime le rapport entre la complaisance de la machine et l'élasticité du matériau.

Le cas viscoélastique : le fluide de Maxwell

Nous allons, dans cette partie, traiter notre échantillon comme un fluide de Maxwell, c'est-à-dire comme un ressort en série avec un piston. Son comportement rhéologique en cisaillement peut alors se résumer dans l'équation scalaire suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (7.19)$$

Nous verrons à la fin de ce paragraphe les conditions de validité de cette équation.

Le champ de pression

La relation donnée par l'équation 7.13 est encore vérifiée, le problème étant ici similaire aux deux cas traités précédemment : échantillon confiné entre deux plaques dont l'une s'écarte à vitesse constante. Si l'on dérive l'équation 7.13 on obtient :

$$\dot{\sigma}|_{\text{cisaillement}} = \frac{\dot{h}}{2} \partial_r p + \frac{h}{2} \partial_r \dot{p} \quad (7.20)$$

Le champ de vitesse est encore parabolique. Le taux de cisaillement au niveau d'une des plaques (indenteur ou plaque support) est donné par :

$$\dot{\epsilon} = \left| \frac{\partial v(r, z)}{\partial z} \right|_{h/2} = \frac{3r \dot{h}}{h^2} \quad (7.21)$$

En combinant les équations 7.13, 7.19, 7.20 et 7.21 on obtient :

$$\frac{3\dot{h}}{h^2} r = \left[\frac{\dot{h}}{2G} + \frac{h}{2\eta} \right] \partial_r p(r) + \frac{h}{2G} \partial_r \dot{p}(r) \quad (7.22)$$

En intégrant de r à a avec $p(a) = P_{atm}$ (et l'approximation $\dot{P}(a) = \dot{p}(r)|_{r=a} = -\dot{a} \partial_r p(r)|_{r=a}$ justifiée ci-dessous) nous obtenons l'équation du champ de pression :

$$\frac{3\dot{h}}{h^2} \frac{1}{2} (a^2 - r^2) = \left[\frac{\dot{h}}{2G} + \frac{h}{2\eta} \right] [P_{atm} - p(r)] + \frac{h}{2G} [\dot{p}(a) - \dot{p}(r)] \quad (7.23)$$

La force totale

Alors en utilisant l'équation 7.23 avec 7.9 on peut obtenir l'équation de la force $F(t)$ mesurée :

$$\frac{3\dot{h}}{h^2} \frac{1}{2} \frac{\pi}{2} a^4 = \left[\frac{\dot{h}}{2G} + \frac{h}{2\eta} \right] F + \frac{h}{2G} \dot{F} \quad (7.24)$$

qui devient avec $\Omega = \pi a^2 h$ et $\eta = G\tau$:

$$\frac{3}{2\pi} \Omega^2 G \frac{\dot{h}}{h^5} = \dot{F} + \frac{F}{\tau} \left(1 + \tau \frac{\dot{h}}{h} \right) \quad (7.25)$$

La version adimensionnée de cette équation est (en faisant l'approximation $\frac{\dot{h}}{h} \ll \frac{\dot{F}}{F}$ justifiée ci-dessous) :

$$\dot{\mathcal{F}} + \frac{\mathcal{F}}{\mathcal{T}} = C_{el} \frac{\dot{H}}{H^5} \quad (7.26)$$

où les différentes variables et paramètres sont présentés dans les tableau 7.3 et 7.4.

Nous obtenons ici l'équation fondamentale du comportement de l'échantillon de fluide de Maxwell sous traction. À partir de cette équation, nous allons pouvoir calculer l'équation d'évolution initiale.

On peut remarquer que l'équation d'évolution initiale dans le cas d'un échantillon liquide donné par l'équation 7.11 ne comportait pas le terme $\dot{\mathcal{F}}$.

L'équation d'évolution initiale d'un fluide de Maxwell

Par ailleurs, la force dans l'échantillon est également celle transmise par la machine qui, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 6.5, se comporte comme un ressort. L'équation 4.4 s'écrit de manière adimensionnée :

$$\mathcal{F} = 1 + T - H \quad (7.27)$$

où $1 + T$ est la position de la traverse et H celle de l'indenteur. En combinant l'équation 7.27, ainsi que sa dérivée par rapport au temps, avec l'équation 7.26 on obtient l'équation d'évolution d'un disque de fluide de Maxwell mis sous traction par un moteur allant à vitesse constante via un ressort :

$$C \left(\frac{\dot{H}}{H^5} + \frac{\dot{H} - 1}{C_{el}} \right) = \mathcal{F} = 1 + T - H \quad (7.28)$$

Cette équation à deux paramètres C et C_{el} sera centrale dans notre modélisation.

On peut remarquer que :

$$C_{el} \equiv C/T \quad (7.29)$$

Pour nos expériences réalisées sur l'huile de silicone G20M avec le pégosimètre commercial Zwick ($K = 4,5 \cdot 10^5$ N/m), et sur des échantillons de rayon $a_0 = 4.75$ mm et d'épaisseur $h_0 = 200$ μ m, on obtient :

- $C_{el} \simeq 133$ si on prend la valeur expérimentale de G : $G \simeq 2 \cdot 10^5$ Pa,
- $C_{el} \simeq 2$ si on prend la valeur de G obtenue par l'extrapolation du comportement de Maxwell : $G \simeq 3,1 \cdot 10^3$ Pa.

Comme nous l'avons déjà précisé auparavant, l'huile de silicones G20M ne correspond pas à un fluide de Maxwell sauf aux basses fréquences. Dans ces conditions, les différences qui existent dans la valeur des paramètres rhéologiques se retrouvent dans la valeur des paramètres de notre modèle. Nous discuterons de ce point dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

Conditions de validité et approximations

Plusieurs approximation doivent être faites pour que l'équation 7.19 soit valide.

Tout d'abord, du point de vue du matériau, le système doit être dans les petites déformation recouvrables, à savoir que la condition suivante doit être vérifiée :

$$\frac{\sigma}{G} \ll 1 \quad (7.30)$$

qui peut s'écrire (en utilisant $\sigma \sim h\partial_r p \sim hF/a^3$) :

$$\mathcal{F}H^{5/2} \ll C_{el} \frac{h_0}{a_0} \quad (7.31)$$

Ensuite, d'un point de vue hydrodynamique, nous devons pouvoir écrire :

$$\frac{D\sigma}{Dt} \simeq \dot{\sigma} \quad (7.32)$$

Cette expression est valide lorsque :

$$\frac{\dot{H}}{H} \ll \frac{\dot{F}}{F} \quad (7.33)$$

Les justifications fines de ces approximations sont placées dans l'Annexe A ⁴.

7.6.2 Les principaux types d'évolution

Dans ce paragraphe, nous suivrons l'évolution de l'échantillon jusqu'à la relaxation complète des contraintes et sans tenir compte des mécanismes de rupture. Pour cela, en partant des conditions initiales ($H = 1$ en $T = 0$), nous allons étudier l'évolution de l'échantillon au cours du temps. Les conclusions des différentes étapes de la discussion sont résumées sur la figure 7.30 et les tableaux 7.5 et 7.6 présentés à la fin de ce paragraphe.

Transition entre le régime élastique et le régime visqueux

L'utilisation d'un fluide de Maxwell pour la construction de ce modèle implique l'existence d'un temps τ à partir duquel le matériau transitera d'un comportement élastique à un comportement visqueux.

Nous pouvons donc distinguer deux régimes dans notre système :

- Aux temps courts, lorsque $T \ll \mathcal{T}$ et $H \simeq 1$, l'équation 7.28 peut se simplifier dans sa version élastique à savoir l'équation 7.17.
- Inversement, aux temps plus longs, lorsque $T \gg \mathcal{T}$, l'équation 7.28 peut se simplifier dans sa version visqueuse à savoir l'équation 7.11.

Nous allons donc maintenant détailler successivement ces deux régimes que nous appellerons respectivement régime élastique et régime visqueux.

⁴voir aussi les annexes de : J. Teisseire, F. Nallet, P. Fabre, C. Gay, soumis à Journal of Adhesion - <http://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00095604> ou cond-mat/0609420

Le régime élastique

Nous commencerons par nous placer dans le régime élastique, c'est-à-dire aux temps courts $T \ll \mathcal{T}$ lorsque l'échantillon a un comportement élastique.

Tant que $H \simeq 1$ l'équation 7.28 peut s'écrire :

$$C\dot{H} + \mathcal{T}(\dot{H} - 1) = T \quad (7.34)$$

Donc lorsque $T \ll \mathcal{T}$ l'équation 7.34 devient :

$$(C + \mathcal{T})\dot{H} = T \quad (7.35)$$

On peut alors déterminer l'évolution de l'épaisseur puis de la force :

$$H - 1 \simeq T \frac{1}{1 + C_{el}} \quad (7.36)$$

$$\mathcal{F} \simeq T \frac{C_{el}}{1 + C_{el}} \quad (7.37)$$

Ces équations reflètent le fait que la déformation induite par le mouvement uniforme de la traverse (de position T) se répartit entre l'échantillon ($H - 1$) et la machine (\mathcal{F}) selon leur raideur relative. On peut alors distinguer deux cas extrêmes suivant la complaisance élastique relative de la machine et de l'échantillon (valeur du paramètre C_{el}) :

- $C_{el} \gg 1$, la machine est plus complaisante que l'échantillon. On obtient alors $H \simeq 1 + T/C_{el} (\simeq 1)$ et $F \simeq T$ (voir le tableau 7.5). L'échantillon se déforme à une vitesse très inférieure à celle de la traverse et la force croît rapidement. Nous appellerons cette étape *E1*.
- $C_{el} \ll 1$ l'échantillon est plus complaisant que la machine. On obtient alors $H \simeq 1 + T (\simeq 1)$ et $F \simeq TC_{el}$ (voir le tableau 7.5). L'échantillon se déforme à une vitesse proche de celle de la traverse et la force croît lentement. Nous appellerons cette étape *E2*.

Les grandes déformations élastiques

L'équation 7.19, servant de base à l'équation d'évolution initiale 7.28, n'est valide que lorsque les déformations imposées au matériau, lorsqu'il a un comportement élastique ($T < \mathcal{T}$), sont linéaires. Donc une fois les grandes déformations élastiques atteintes, la description de l'évolution de l'échantillon sort du cadre de ce modèle théorique.

De plus, à cause du confinement de l'échantillon, les déformations induites par la traction seront dues essentiellement au cisaillement. Dans ces conditions, les déformations s'écrivent :

$$\gamma = \frac{(h - h_0) a_0}{h_0} = (H - 1) \frac{a_0}{h_0} \quad (7.38)$$

Les grandes déformations sont atteintes lorsque γ est de l'ordre de l'unité c'est-à-dire lorsque $\gamma \geq 1$. En associant les équations 7.36 et 7.38 on trouve que cela se produit lorsque :

$$T \geq \frac{h_0}{a_0}(1 + C_{el}) \quad (7.39)$$

Cependant, les grandes déformations élastiques n'auront une influence que si elles sont atteintes lorsque l'échantillon est encore dans le régime élastique à savoir $T < \mathcal{T}$. Ainsi, avec l'équation 7.39 on obtient le critère d'entrée dans le régime des grandes déformations élastiques :

$$\mathcal{T} \geq \frac{h_0}{a_0}(1 + C_{el}) \quad (7.40)$$

De plus, ce critère nous permet de déterminer, avec $\mathcal{T} = V\tau/h_0$, la vitesse de traction à partir de laquelle les grandes déformations élastiques seront atteintes :

$$V \geq \frac{h_0^2}{a_0\tau}(1 + C_{el}) \quad (7.41)$$

On peut alors calculer pour nos expériences la vitesse de traction à partir de laquelle le régime des grandes déformations est atteint :

- si l'on prend les valeurs des paramètres rhéologiques obtenues expérimentalement ($\tau = 0,94$ s, $G_{exp} = 2.10^5$ Pa) et avec $h_0 = 200$ μm et $a_0 \simeq 4,75$ mm, les critères 7.40 et 7.41 deviennent : $\mathcal{T} \geq 5,6$ et $V \gg 1,2$ mm/s. Il y a donc dans notre étude que peu d'expériences qui appartiennent à ce régime ($V = 1,5$ mm/s et $V = 2$ mm/s).
- si l'on prend les valeurs des paramètres rhéologiques obtenues par extrapolation du modèle de Maxwell ($\tau_{Mw} = 6,7$ s et $G_{Mw} = 3100$ Pa) et avec $h_0 = 200$ μm et $a_0 \simeq 4,75$ mm, les critères 7.40 et 7.41 deviennent : $\mathcal{T} \geq 0,13$ et $V \gg 4$ $\mu\text{m/s}$. La grande majorité de nos expériences appartiennent alors au régime des grandes déformations élastiques. Ce résultat est cependant peu réaliste avec les régimes visqueux de digitation et de cavitation identifiés expérimentalement.

Le cas des grandes déformations élastiques nécessite de faire des hypothèses supplémentaires sur le comportement rhéologique du matériau. Cela sort du cadre de ce modèle et ne sera pas traité dans cette thèse mais fait partie des perspectives dont nous parlerons en conclusion.

Diagramme récapitulatif du régime élastique

La figure 7.27 résume sur un diagramme les différents résultats présentés ci-dessus à savoir les deux étapes $E1$ et $E2$ mises en évidence, ci-dessus ainsi que le régime des grandes déformations élastiques. Les coordonnées (en échelles logarithmiques) du diagramme sont (C_{el}, \mathcal{T}) .

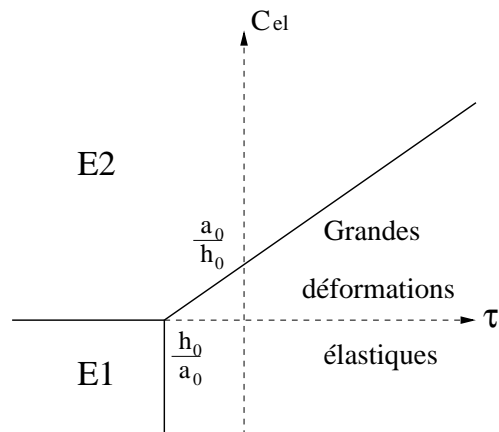


FIG. 7.27 – Diagramme récapitulatif du régime élastique dans les coordonnées (C_{el}, \mathcal{T}) (tracé en log-log). On remarque la transition entre les étapes $E1$ et $E2$ pour $C_{el} = 1$ et les limites des grandes déformations élastiques lorsque $\mathcal{T} \geq \frac{h_0}{a_0}(1 + C_{el})$.

On remarque les deux étapes $E1$ et $E2$ séparées par la valeur remarquable $C_{el} = 1$ ainsi que la région des grandes déformations élastiques dont les limites diffèrent suivant la valeur du paramètre C_{el} (voir le critère 7.40).

Comme nous l'avons dit plus haut, le régime des grandes déformations élastiques ne sera pas étudié ici. Les autres régimes seront par contre détaillés dans la suite du paragraphe, en étudiant le régime visqueux atteint lorsque le temps τ est franchi.

Le régime visqueux

Nous nous plaçons maintenant dans le régime visqueux, c'est-à-dire aux temps plus longs ($T > \mathcal{T}$) lorsque l'échantillon a un comportement visqueux. L'échantillon est encore faiblement déformé : $H \simeq 1$. Dans ces conditions, l'équation 7.28 peut encore s'écrire

$$C\dot{H} + \mathcal{T}(\dot{H} - 1) = T \quad (7.42)$$

L'évolution de l'échantillon doit être, au-delà du temps \mathcal{T} , similaire à l'évolution identifiée sur les huiles de silicones de viscosités moins grandes. Il faut cependant étudier comment les différentes étapes visqueuses $V3$, $V4$, $V5$ et $V6$, mises en évidence dans le précédent

modèle, peuvent suivre l'une ou l'autre des deux étapes élastiques $E1$ et $E2$.

Plaçons nous tout d'abord dans le cas $C_{el} \gg 1$ donc dans l'étape élastique $E1$. Nous avons alors $C_{el} \gg 1$ et $H \simeq 1$ ainsi que $\mathcal{F} \simeq T$. Une fois le temps \mathcal{T} atteint, l'échantillon est toujours peu déformé et la déformation de la machine suit le mouvement de la traverse. L'équation 7.42 peut alors s'écrire :

$$C_{el}\dot{H} - 1 = \frac{T}{\mathcal{T}} \quad (7.43)$$

On peut calculer l'épaisseur H :

$$H = 1 + \frac{T}{C_{el}} + \frac{T^2}{2C} \quad (7.44)$$

Si l'on compare les deux derniers termes :

$$\frac{T^2/(2C)}{T/C_{el}} \sim \frac{T}{2\mathcal{T}} \quad (7.45)$$

On remarque que le terme en $T^2/(2C)$ domine lorsque $T > \mathcal{T}$. On obtient donc :

$$H - 1 \simeq \frac{T^2}{2C} \quad (7.46)$$

$$\mathcal{F} \simeq T \quad (7.47)$$

On reconnaît ici les caractéristiques de l'étape $V3$ mises en évidence lors du modèle précédent. Ainsi l'étape élastique $E1$ sera suivie par l'étape visqueuse $V3$.

L'évolution de l'échantillon va ensuite être identique à celle déterminée dans le précédent modèle (voir la figure 6.19). Elle dépendra donc de la valeur du paramètre C (voir le paragraphe 6.5) :

- Lorsque $C \ll 1$, l'échantillon se déforme peu jusqu'à la date $T = C$ à laquelle il va rattraper la traverse (étape $V4$) puis se déformer quasiment à la vitesse de la traverse (étape $V6$). Le rattrapage de la traverse se fait dans ce cas précocement ($C \ll 1$), l'échantillon s'écoulera donc toujours doucement.
- Lorsque $C \gg 1$, l'échantillon se déforme peu jusqu'à la date $T = \sqrt{C/2}$ à laquelle il va rattraper brutalement la traverse (étape $V5$) puis se déformer à la vitesse de la traverse (étape $V6$). Le rattrapage de la traverse se fait tardivement ($C \gg 1$), l'échantillon s'écoulera donc doucement avant de rattraper brutalement la traverse.

La figure 7.28 illustre les deux types d'évolution possible d'échantillon suivant la valeur du paramètre C .

On remarquera que le critère donné par la relation 7.40 montre que le paramètre \mathcal{T} peut prendre des valeurs élevées sans que l'échantillon franchisse nécessairement la limite des grandes déformations élastiques. Le paramètre $C = C_{el}\mathcal{T}$ pourra en effet bien prendre

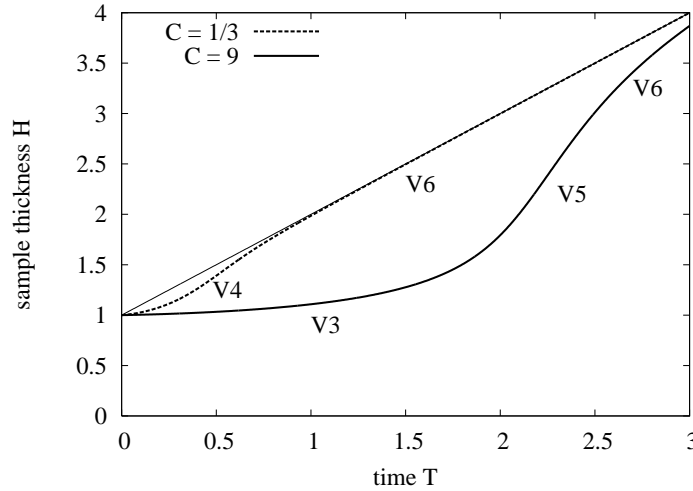


FIG. 7.28 – Évolution de l'épaisseur d'un échantillon liquide confiné sous traction en fonction du temps lorsque la machine est élastiquement plus complaisante que l'échantillon ($C_{el} \gg 1$). Pour deux cas, l'étape élastique $E1$ est suivie de l'étape visqueuse $V3$ (à partir de la date \mathcal{T}). La ligne en pointillé illustre la succession des étapes visqueuses $V3$, $V4$ et $V6$ lorsque $C \ll 1$ (courbe obtenue pour $C = 1/3$, $C_{el} = 5,2$ et donc $\mathcal{T} = 0,06$). La ligne continue illustre la succession des étapes visqueuses $V3$, $V5$ et $V6$ lorsque $C \gg 1$ (courbe obtenue pour $C = 9$, $C_{el} = 27$ et donc $\mathcal{T} = 1,7$). On peut remarquer que l'étape élastique $E1$ est de durée différente et n'est pas visible dans les deux cas présentés sur la figure. De plus, l'étape visqueuse $V3$ est plus longue lorsque $C \gg 1$.

toutes valeurs possibles ($C \ll 1$ ou $C \gg 1$).

Plaçons-nous maintenant dans le cas $C_{el} \ll 1$ donc dans l'étape élastique $E2$. Nous avons alors $H \simeq T + 1 (\simeq 1)$, ainsi que $\mathcal{F} \simeq TC_{el}$. On peut alors écrire $\dot{H} \simeq 1$. L'échantillon se déforme alors presque à la vitesse de la traverse. Dans ces conditions, l'équation 7.42 donne :

$$\mathcal{F} \simeq C \quad (7.48)$$

$$H - 1 \simeq T - C \quad (7.49)$$

On reconnaît ici les caractéristiques de l'étape $V4$ mises en évidence lors du modèle précédent. Ainsi l'étape élastique $E2$ sera suivie par l'étape visqueuse $V4$.

De plus, le critère donné par la relation 7.40 impose que $\mathcal{T} \ll h_0/a_0$. Le paramètre \mathcal{T} doit donc être petit devant 1 pour ne pas franchir la limite des grandes déformations élastiques. Dans ces conditions, nous aurons toujours $C = C_{el}\mathcal{T} \ll 1$.

Aux temps plus longs, l'indenteur finira par rattraper la traverse et la suivra à sa vitesse nominale, l'étape $V6$ suivra l'étape $V4$.

Nous avons mis en évidence dans ce paragraphe les différentes évolutions visqueuses possibles après les deux étapes élastiques $E1$ et $E2$. Nous allons maintenant chercher à compléter le diagramme (C_{el}, \mathcal{T}) .

Synthèse évolutions possibles

La figure 7.29 présente toutes les évolutions possibles de l'échantillon.

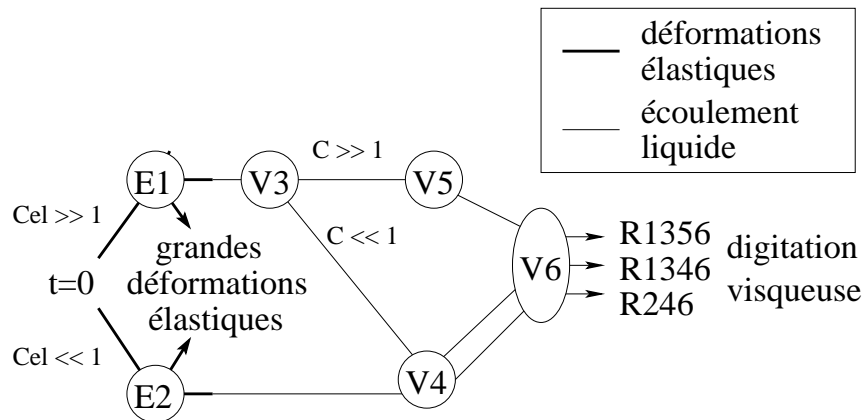


FIG. 7.29 – Enchaînement des différentes étapes pour un échantillon de Maxwell sous traction (des étapes élastiques $E1$ ou $E2$ à l'étape visqueuse $V6$). Les régimes $R1356$, $R1346$ et $R246$ sont les trois *scenarii* d'évolution possible pour un matériau de Maxwell en absence d'apparition de mécanismes de rupture (cavitation ou fracture) et lorsque les grandes déformations élastiques ne sont pas atteintes. Celles-ci sont indiquées (à partir des étapes $E1$ ou $E2$) mais ne sont pas traitées dans le cadre de notre modèle théorique.

On remarque tout d'abord les deux étapes élastiques initiales possibles de l'échantillon suivant la valeur du paramètre C_{el} .

Ensuite, si les grandes déformations élastiques ne sont pas atteintes avant la date \mathcal{T} , nous pouvons remarquer que :

- lorsque $C_{el} \gg 1$, l'échantillon peut évoluer de deux façons possibles suivant la valeur du paramètre C . Cela amènera donc aux deux régimes d'écoulement visqueux (ou encore régime de digitation) $R1346$ et $R1356$.
- lorsque $C_{el} \ll 1$, l'échantillon n'évoluera que d'une manière possible vers un régime d'écoulement visqueux (ou encore régime de digitation) $R246$.

La figure 7.30 présente le diagramme de phases (C_{el}, \mathcal{T}) complété par les trois régimes d'écoulement visqueux possibles. De plus, nous avons placé, pour identifier chacun des régimes, une courbe typique présentant l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon H en

fonction du temps T (en coordonnées logarithmiques).

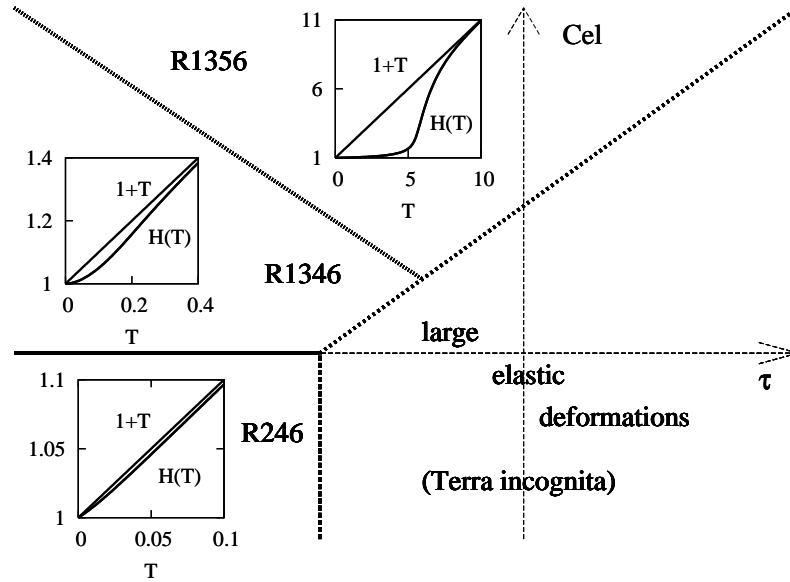


FIG. 7.30 – Diagramme de phases présentant le comportement d'un échantillon de Maxwell sous traction en fonction des paramètres expérimentaux $(C_{el}; \mathcal{T})$. Les lignes continues représentent les transitions entre les différents régimes d'écoulement de l'échantillon. Pour chacun de ces régimes, l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps (résolution de l'équation 7.28) est comparé au mouvement de la traverse ($H = 1 + T$). On distingue donc la limite $C_{el} = 1$ qui sépare le régime $R246$ (échantillon complaisant) aux régimes $R1346$ et $R1356$ (machine complaisante) et la limite $C = 1$ qui sépare le régime $R1346$ (écoulement régulier) du régime $R1356$ (rattrapage rapide de la traverse). Enfin, les lignes en pointillés épaisses représentent les limites des grandes déformations élastiques (critère 7.40).

Nous observons donc tout d'abord le domaine des grandes déformations mis en évidence dans le paragraphe précédent.

Nous pouvons remarquer, lorsque $C_{el} \ll 1$, l'unique évolution possible sans rentrer dans le régime des grandes déformations de l'échantillon. L'échantillon est alors plus complaisant que la machine et se déforme presque toujours à la vitesse de la machine.

Enfin, lorsque $C_{el} \gg 1$, la machine est alors plus complaisante que l'échantillon, les deux régimes d'écoulement visqueux sont visibles. Ils sont différenciés par la droite $C = 1$:

- lorsque $C \ll 1$, c'est à dire au-dessous de la droite $C = 1$, on trouve le régime $R1346$ dans lequel l'échantillon s'écoule toujours doucement,
- et lorsque $C \gg 1$, c'est à dire au-dessus de la droite $C = 1$, on trouve le régime $R1356$ dans lequel l'échantillon s'écoule doucement avant de rattraper violemment la traverse à la date $T = \sqrt{C/2}$.

Nous retrouvons donc, lorsque $C_{el} \gg 1$, les régimes d'écoulement mis en évidence dans le précédent modèle traitant d'un liquide newtonien confiné sous traction. Ce résultat n'est pas étonnant car nous considérons qu'au-delà du temps \mathcal{T} , le matériau est visqueux et donc se comporte essentiellement comme un liquide newtonien.

On peut cependant préciser ici que la viscoélasticité du matériau intervient lorsque la dynamique de sollicitation du matériau est plus rapide que son temps τ de relaxation. Ainsi l'échantillon peut avoir un comportement élastique si la sollicitation imposée devient soudainement très rapide.

Dans ces conditions, il est possible que dans l'étape de rattrapage rapide de la traverse (l'étape $V5$), la dynamique imposée au matériau entraîne une réponse élastique de celui-ci. Cependant, l'échantillon étant alors dans les grandes déformations élastiques, nous n'aborderons pas en détail cette question dans cette étude.

Nous avons donc mis en évidence toutes les évolutions possibles de l'échantillon. Nous avons pour cela tenu compte de la viscoélasticité du matériau et fait apparaître des étapes élastiques et visqueuses.

Il est donc maintenant nécessaire de comprendre quand vont pouvoir apparaître les différents mécanismes de rupture observés durant les différentes étapes présentées.

$E1$	$C_{el} \gg 1$ $T \ll \mathcal{T}$	$\mathcal{F} = T$ $H = 1 + \frac{T}{C_{el}} \simeq 1$ $\mathcal{F} H = T$
$E2$	$C_{el} \ll 1$ $T \ll \mathcal{T}$	$\mathcal{F} = T C_{el}$ $H = 1 + T \simeq 1$ $\mathcal{F} H = T C_{el}$
$V3$	$C_{el} \gg 1$ $T \gg \mathcal{T}$	$\mathcal{F} = T$ $H = 1 + \frac{T^2}{2C} \simeq 1$ $\mathcal{F} H = T$
$V5$	$C_{el} \gg 1$ $T = \sqrt{C} \gg \mathcal{T}$ $C = C_{el} T \gg 1$	$\sqrt{C} > \mathcal{F} > \frac{1}{C^{3/2}}$ $2 < H < \sqrt{C}$ $\mathcal{F} H \simeq (\sqrt{C} - H)H$ $\mathcal{F} H = \sqrt{C} \rightarrow C/4 \rightarrow \frac{1}{C}$
$V6$	$T \gg \mathcal{T}$	$\mathcal{F} = \frac{C}{T^5}$ $H = T$ $\mathcal{F} H = \frac{C}{T^4}$
$V4$	$C \ll T \ll 1$ $T \gg \mathcal{T}$	$\mathcal{F} = C$ $H = 1 + T \simeq 1$ $\mathcal{F} H = C$

TAB. 7.5 – Valeur des principales variables dans chacun des étapes $E1$, $E2$, $V3$, $V4$, $V5$ et $V6$.

$E1 \leftrightarrow E2$	$C_{el} \simeq 1$	machine ou échantillon élastiquement complaisant
$E1 \rightarrow V3$ $E2 \rightarrow V4$	$T \simeq \mathcal{T}$	transition de Maxwell
$V3 \rightarrow V5$	$H - 1 \simeq 1$	accélération de l'écoulement
$V3 \rightarrow V4$	$H \simeq 1$	stabilisation de l'écoulement
$V4 \rightarrow V6$	$H - 1 \simeq 1$	l'indenteur suit la traverse
$V5 \rightarrow V6$	$H - 1 \simeq T$	l'indenteur suit la traverse

TAB. 7.6 – Critères qui déterminent les principales transitions entre les étapes.

7.6.3 Déclenchement des mécanismes de rupture

Nous allons dans ce paragraphe rappeler les différents mécanismes de rupture observés et chercher à comprendre quand ils peuvent apparaître.

Observations expérimentales

Les expériences de traction réalisées sur l'huile de silicones G20M ont mis en évidence deux types de mécanismes de rupture :

- la cavitation (cavités dans le volume),
- et la fracture interfaciale interne (cavités à l'interface échantillon-plaque support ou échantillon-indenteur).

Il faut préciser que l'apparition et la propagation des fractures interfaciales internes sont observées après la nucléation de cavités dans le volume.

Les seuils de contrainte

Nous avons vu dans le chapitre 3 que ces mécanismes de rupture se déclenchent lorsqu'un seuil de contrainte est franchi dans l'échantillon. Nous appellerons Σ^* le seuil de contrainte à atteindre pour que l'un des mécanismes de rupture puisse apparaître.

Ce seuil de contrainte peut avoir deux valeurs différentes suivant le mécanisme de rupture : Σ_{cav} et Σ_{frac} pour qu'apparaissent respectivement des cavités dans le volume ou des fractures interfaciales.

De plus, nos observations montrent qu'aux vitesses de traction intermédiaires seule la cavitation apparaît dans l'échantillon et qu'aux grandes vitesses de traction les cavités dans le volume apparaissent toujours avant les fractures interfaciales. Nous pouvons donc conclure que, dans nos expériences, le seuil de cavitation est inférieur au seuil de fracture $\Sigma_{cav} < \Sigma_{frac}$.

D'après la discussion faite dans le paragraphe 3 pour un matériau élastique, le seuil de cavitation (cavités dans le volume) peut prendre les valeurs :

$$\sigma_{cavitation} \simeq \max \left\{ P_{atm} ; G ; \frac{\gamma}{R_0} \right\} \quad (7.50)$$

avec γ la tension de surface et R_0 la taille initiale des cavités. Nous pouvons dans notre cas éliminer le seuil de Laplace $\sigma = \frac{\gamma}{R_0}$ car la taille initiale micrométrique des cavités est trop importante pour rendre ce seuil significatif par rapport aux autres ($\gamma/R_0 \simeq 2.10^4$ Pa avec $R_0 = 1 \mu\text{m}$).

De même, le seuil de fracture interfaciale (cavités à l'interface) peut prendre les valeurs :

$$\sigma_{fracture} = \max \left\{ P_{atm} ; \sqrt{\frac{WG}{b}} \right\} \quad (7.51)$$

Le mécanisme de rupture qui apparaîtra dans l'échantillon au cours de l'expérience sera donc celui dont le seuil sera le plus faible :

$$\sigma = \min [\sigma_{cavitation}; \sigma_{fracture}] \quad (7.52)$$

$$\sigma = \min \left[\max \left\{ P_{atm}; G \right\}; \max \left\{ P_{atm}; \sqrt{\frac{WG}{b}} \right\} \right] \quad (7.53)$$

La figure 7.31 présente l'évolution des seuils de rupture en fonction du module élastique G (en coordonnées logarithmiques) lorsque les microcavités ne sont pas trop petites ($\gamma/R_0 > P_{atm}$) et quand l'interface est forte ($W/(bP_{atm}) > 1$) (idem à la figure 3.5 dans le chapitre 3).

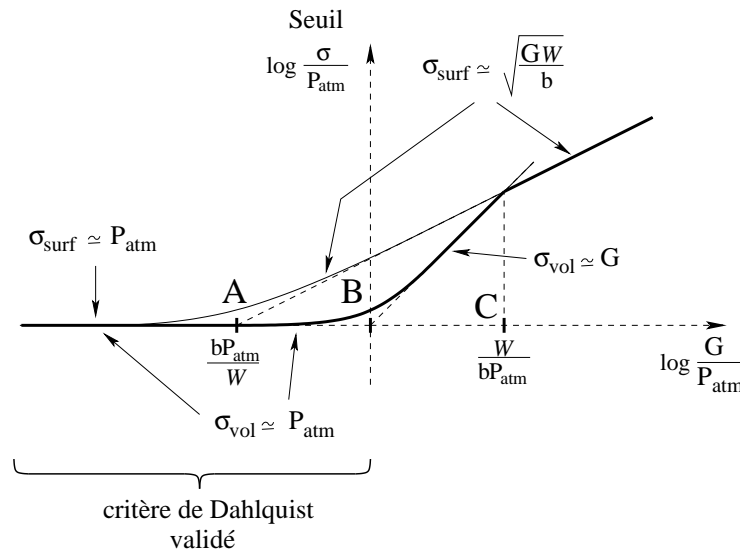


FIG. 7.31 – Valeur du seuil de contrainte d'apparition d'un mécanisme de rupture (cavitation ou fracture interfaciale) pour un matériau élastique en fonction du module élastique G (tracé en log-log) lorsque les microcavités ne sont pas trop petites ($\gamma/R_0 > P_{atm}$) et quand l'interface est forte ($W/(bP_{atm}) > 1$). Les deux lignes continues représentent les seuils de cavitation et de fracture interfaciale. La ligne épaisse et continue qui passe d'une ligne à l'autre illustre la compétition entre les mécanismes de rupture apparaissant dans le volume (cavitation) ou à l'interface (fracture interfaciale). Elle représente le seuil minimal entre les deux mécanismes possibles.

Comme nous l'avons vu plus haut, nos observations montrent que $\Sigma_{cav} < \Sigma_{frac}$. L'échantillon semble donc se placer entre les points A et C. La position exacte du matériau (position par rapport à B) dépend de la valeur du module élastique G .

De plus, nous avons un matériau liquide viscoélastique. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 3, la valeur du seuil de cavitation doit alors dépendre du comportement du matériau lorsque le seuil est franchi.

- Si le matériau a un comportement élastique (avant le temps \mathcal{T}), alors le seuil de cavitation sera effectivement le maximum des seuils présentés ci-dessus (équation 7.50).
- Si le matériau a un comportement liquide (au-delà du temps \mathcal{T}), le seuil sera alors indépendant de la valeur du module élastique. Dans ces conditions on aura : $\sigma_{cavitation} \simeq P_{atm}$.

Nous discuterons en détail de la valeur des seuils de cavitation et de fracture interfaciale dans les paragraphes ci-dessous.

Franchissement du seuil de contrainte

Les deux mécanismes de rupture sont observés durant l'écoulement de l'échantillon, au cours d'une des différentes étapes mises en évidence dans le paragraphe précédent, lorsque la dépression dans l'échantillon devient suffisante pour franchir le seuil de rupture Σ^* .

Nous allons donc maintenant calculer la variation de la pression dans l'échantillon pour chacune des étapes. Pour cela l'équation d'évolution nous donne la valeur de la force \mathcal{F} et de l'épaisseur H pour chaque étape. On peut donc calculer la valeur de la pression par le produit $\mathcal{F}H$ ⁵ (voir le tableau 7.7). Pour plus de facilité, la dépression due à l'écoulement ou à la déformation est choisie positive.

Étapes	$\mathcal{F}H$
$E1$	T
$E2$	TC_{el}
$V3$	T
$V4$	C
$V5$	$H(\sqrt{C/2} - H)$
$V6$	C/T^4

TAB. 7.7 – Variation de la pression $\mathcal{F}H$ pour les différentes étapes (voir pour plus de détails le tableau 7.5).

Les étapes dans lesquelles la pression augmente au cours du temps, sont donc $E1$, $E2$, $V3$ et $V5$. La pression reste constante durant l'étape $V4$ et diminue durant l'étape $V6$. Les seuils de contrainte Σ^* ne peuvent donc être franchis que durant l'une des quatre étapes citées ci-dessus.

Cependant, durant l'étape élastique $E2$ la contrainte évolue comme TC_{el} . Or, nous avons $C_{el} \ll 1$ et $T < \mathcal{T} \ll 1$ (puisque l'étude est restreinte au cas des petites déforma-

⁵Sachant que $\mathcal{F}H = \frac{F}{h_0^2} \frac{h}{K}$, nous noterons que la variable dynamique $\mathcal{F}H$ peut être assimilée, en coordonnées réduites, à une pression : $\mathcal{F}H = P$.

tions). La contrainte sera donc dans cette étape très faible et aucun mécanisme de rupture ne pourra apparaître.

Si le seuil de contrainte est franchi durant l'étape élastique $E1$, alors il faudra faire des hypothèses sur la rhéologie aux grandes déformations élastiques pour pouvoir décrire la formation et la propagation des mécanismes de rupture. Cela sort du cadre de ce modèle théorique et nous ne l'aborderons donc pas en détail dans cette étude.

Ainsi, les étapes que nous étudierons seront donc les étapes visqueuses $V3$ et $V5$, les mêmes étapes que dans le modèle newtonien. La pression augmente linéairement en fonction du temps dans l'étape $V3$ et augmente de manière abrupte avant de décroître dans l'étape $V5$.

Nous allons maintenant étudier plus en détail les mécanismes de rupture qui apparaissent dans l'échantillon à savoir la cavitation et la fracture interfaciale interne.

7.6.4 La cavitation et sa cinétique

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que le seuil de cavitation était inférieur au seuil de fracture : $\Sigma_{cav} < \Sigma_{frac}$.

De plus, pour les grandes vitesses de traction, nous avons observé, lors d'une même expérience, de la cavitation et de la fracture interfaciale. La cavitation apparaît alors toujours avant la fracture.

Ces observations indiquent donc que les cavités dans le volume ne relaxent pas instantanément les contraintes présentes dans l'échantillon dès leur apparition.

Nous allons donc étudier la cinétique de cavitation pour comprendre comment évolue la contrainte dans l'échantillon au cours de la croissance des cavités et pourquoi le seuil de fracture peut être franchi après l'apparition de cavités dans l'échantillon.

Cavitation : décorative ou efficace

Nous allons dans un premier temps présenter les étapes importantes de la croissance des micro-cavités initiales (voir figure 7.32).

Les cavités auront un effet mécanique lorsque leur diamètre sera comparable à l'épaisseur h de l'échantillon (avec $h \simeq h_0$). Elles deviendront donc tout d'abord visibles ($R_{vis} \simeq 25 \mu\text{m}$ avec le pégosimètre multifonction) avant d'être efficaces ($R_{eff} \simeq h_0/2$).

Nous pouvons donc différencier deux types de cavités :

- Les **cavités décoratives** dont le rayon est compris entre $[R_{vis}; R_{eff}]$. Ces cavités seront visibles mais n'auront pas d'effet mécanique sur l'échantillon : les contraintes ne seront pas relaxées.
- Les **cavités efficaces** dont le rayon est supérieur à R_{eff} . Ces cavités seront visibles et auront un effet mécanique sur l'échantillon : les contraintes seront alors relaxées.

L'étude de la cinétique de la cavitation devrait donc permettre de mettre en évidence ces deux types de cavités ainsi que leur influence sur la rupture de l'échantillon.

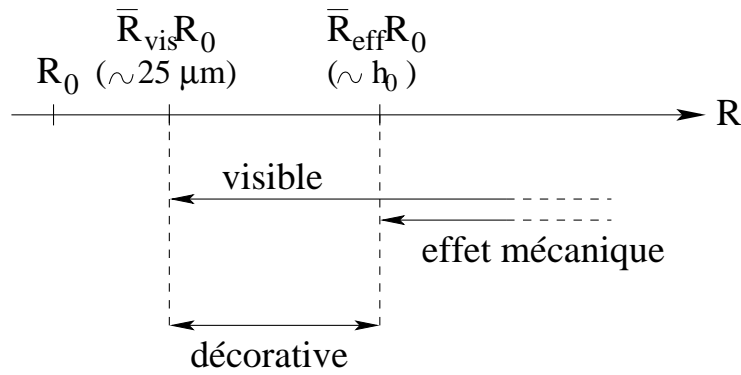


FIG. 7.32 – Rôle des cavités apparaissant dans le volume de l'échantillon durant leur croissance depuis leur rayon initial R_0 . Lorsque leur diamètre devient supérieur à $50 \mu\text{m}$, les cavités deviennent visibles expérimentalement avec le pégosimètre multifonction. Elles n'ont cependant pas d'effet mécanique sur les contraintes jusqu'à ce que leur diamètre devienne comparable à l'épaisseur de l'échantillon. Durant le laps de temps, les cavités peuvent être décrites comme purement "décorative".

Le seuil de la cavitation

Comme nous l'avons dit précédemment, nous ne considérerons que l'apparition des cavités au cours d'une étape visqueuse c'est-à-dire lorsque le matériau a un comportement visqueux.

Dans ces conditions le seuil de cavitation est indépendant de la valeur du module élastique et ne dépend que de la pression atmosphérique et de la tension de Laplace. Nous aurons donc : $\sigma_{cav} = P_{atm}$.

On peut cependant préciser que si la cavitation apparaît alors que le matériau est élastique, à savoir durant l'étape $E1$ (ou encore pour certain matériau durant l'étape $V5$), le seuil de cavitation est alors dépendant du module élastique G' .

Dans notre cas, si l'on considère le module calculé par le modèle de Maxwell ($G_{Mw} = 3100 \text{ Pa}$) le seuil de cavitation sera toujours $\sigma_{cav} = P_{atm}$. Si au contraire on prend le module élastique mesuré expérimentalement, $G_{exp} = 2.10^5 \text{ Pa}$, alors la valeur du seuil sera la somme du module élastique et de la pression atmosphérique (les deux valeurs étant très proche).

On remarque alors que le seuil de cavitation sera plus important lorsque le matériau est élastique que lorsqu'il est visqueux.

Cavitation visqueuse ou élastique ?

La croissance des cavités dans l'échantillon implique une déformation du matériau à savoir un étirement azimuthal tout autour des cavités. Cette déformation est différente de celle induite par la traction (écoulement radial convergent de Poiseuille dans notre cas).

Ainsi, la résistance de l'échantillon, considéré comme étant un fluide de Maxwell, dépend du taux de croissance des cavités.

Si le taux de croissance $\dot{R}/R > 1/\tau$, où τ est le temps caractéristique du matériau, alors la croissance des cavités dépendra des propriétés élastiques du matériau. La cavitation pourra alors être considérée comme étant élastique.

L'apparition et la propagation d'une cavité dans un milieu élastique néo-Hookéen infini de module G a été décrit par Gent et ses collaborateurs (Gent, 1958, 1969 - voir le chapitre 3). Dernièrement, cette approche a été étendue au cas d'un échantillon de taille finie afin de déterminer la taille finale de la cavité par Chiche (Chiche, 2005) et Dolhofer (Dolhofer, 2004). Nous n'aborderons pas ce type de cavitation dans cette étude.

Inversement, si le taux de croissance $\dot{R}/R < 1/\tau$, alors la croissance des cavités dépendra des propriétés visqueuses du matériau. La cavitation pourra alors être considérée comme étant visqueuse. Nous nous placerons dans ce cas dans la suite de cette étude.

La cinétique de la cavitation

La cinétique de la croissance d'une cavité dans le cas visqueux est donnée par la relation suivante (Rayleigh-Plesset, 1949) :

$$\frac{\dot{R}}{R} = \frac{P_{eq}(R) - p(t)}{4\eta} \quad (7.54)$$

où $p(t)$ représente l'évolution de la pression et P_{eq} représente la pression à laquelle une bulle de rayon R est en équilibre mécanique avec le milieu environnant (voir paragraphe 6.4) :

$$P_{eq}(R) = \frac{R_0^3}{R^3} \left[P_{atm} + \frac{2\gamma}{R_0} \right] - \frac{2\gamma}{R} \quad (7.55)$$

Nous pouvons calculer la version adimensionnée de l'équation de la cinétique de cavitation 7.54 et 7.55 :

$$\frac{d\bar{R}}{dT} = A\bar{R}[2\mathcal{F}H(T) - \Sigma_{eq}(\bar{R})] \quad (7.56)$$

$$\Sigma_{eq}(\bar{R}) = \frac{\pi a_0^2 P_{atm}}{Kh_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\bar{R}^3} \right) + \frac{2\gamma}{R_0 P_{atm}} \left(\frac{1}{\bar{R}} - \frac{1}{\bar{R}^3} \right) \right] \quad (7.57)$$

avec $\bar{R} = R/R_0$ et :

$$A = \frac{Kh_0^2}{4\pi a_0^2 \eta V} = \frac{3}{8} \frac{1}{C} \frac{a_0^2}{h_0^2} \quad (7.58)$$

où $\Sigma_{eq}(\bar{R})$ est la version adimensionnée de la différence $P_{atm} - P_{eq}$. De plus, le facteur 2 du terme $2\mathcal{F}H(T)$ reflète le fait que la pression induite par l'écoulement est inhomogène dans l'échantillon. Elle est environ deux fois supérieure au centre que la valeur moyenne présente dans l'échantillon.

La cinétique de cavitation dans notre context expérimental :

Nous rappelons que durant l'étape V3 la pression évolue linéairement avec le temps ce qui implique $\mathcal{F}H(T) \simeq T$. Deux valeurs vont alors particulièrement nous intéresser :

- la valeur maximale de $\Sigma_{eq}^*(\bar{R})$ à laquelle le seuil de cavitation est atteint : Σ_{cav} ,
- et la pente B de l'évolution de $\Sigma_{eq}(\bar{R})$ pour connaître la manière d'y parvenir :

$$\Sigma_{cav} = \frac{\pi a_0^2 P_{atm}}{K h_0} \left[1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{(\frac{2\gamma}{R_0 P_{atm}})^{3/2}}{\sqrt{1 + \frac{2\gamma}{R_0 P_{atm}}}} \right] \quad (7.59)$$

$$B = \left. \frac{d\Sigma_{eq}^*(\bar{R})}{d\bar{R}} \right|_{\bar{R}=1} = \frac{3\pi a_0^2 P_{atm}}{K h_0} \left[1 + \frac{4\gamma}{3R_0 P_{atm}} \right] \quad (7.60)$$

Nous pouvons remarquer que suivant la valeur du rapport $\gamma/(R_0 P_{atm})$ les termes B et $\Sigma_{eq}(\bar{R})$ diffèrent d'un facteur numérique qui évolue entre :

$$3 < \frac{B}{\Sigma_{cav}} < 3\sqrt{3} \quad (7.61)$$

où la valeur la plus faible, 3, correspond à la limite $\gamma \ll R_0 P_{atm}$, et la valeur la plus grande, $3\sqrt{3}$ correspond à la limite $\gamma \gg R_0 P_{atm}$.

Paramètre de la croissance des cavités :

Durant la résolution de l'équation 7.56 pour $\bar{R}(T)$ il apparaît que la croissance dynamique des cavités dépend qualitativement d'un paramètre sans dimension $\Sigma_{cav}\sqrt{A}$:

$$\Sigma_{cav}\sqrt{A} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{a_0 P_{atm}}{\sqrt{K\eta V}} \left[1 + \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{(\frac{2\gamma}{R_0 P_{atm}})^{2/3}}{\sqrt{1 + \frac{2\gamma}{R_0 P_{atm}}}} \right] \quad (7.62)$$

La valeur de ce paramètre dépend donc du pégosimètre utilisé (K) et du matériau (η). Ainsi pour l'huile de silicones G20M on obtient avec $a_0 = 4,75$ mm, $P_{atm} = 10^5$ Pa, $\eta = 20000$ Pa.s, et en assumant que $\gamma/R_0 \ll P_{atm}$: $\Sigma_{cav}\sqrt{A} = 1$ lorsque $V \simeq 0,02$ mm/s pour le pégosimètre commercial Zwick et lorsque $V \simeq 0,04$ mm/s pour le pégosimètre multifonction. La transition entre la cavitation instantanée et la cavitation retardée est donc atteinte dans la gamme de vitesse utilisée durant nos expériences.

De même, pour l'huile de silicones h48v1M on obtient $\Sigma_{cav}\sqrt{A} = 1$ lorsque $V \simeq 0,4$ mm/s pour le pégosimètre commercial Zwick et lorsque $V \simeq 0,8$ mm/s pour le pégosimètre multifonction. Cette transition est donc observable pour des vitesses plus importantes sur cette huile moins visqueuse.

La cavitation instantanée :

Aux faibles vitesses de traction ($\Sigma_{cav}\sqrt{A} \gg 1$), et bien avant que le seuil de cavitation soit atteint ($T = \Sigma^*/2$), l'équation 7.54 peut s'écrire $d\bar{R}/dT = A\bar{R}[2T - B(\bar{R} - 1)]$ en utilisant $\mathcal{FH} = T$ et $\Sigma_{eq} = B(\bar{R} - 1)$. La croissance de la cavité est alors essentiellement linéaire aux temps courts (voir la figure 7.33) tant que le seuil de cavitation n'est pas atteint ($T < \Sigma_{cav}/2$) :

$$\bar{R} \simeq 1 + \frac{2T}{B} - \frac{2}{AB^2}(1 - e^{-ABT}) \simeq 1 + \frac{2T}{B} \quad (7.63)$$

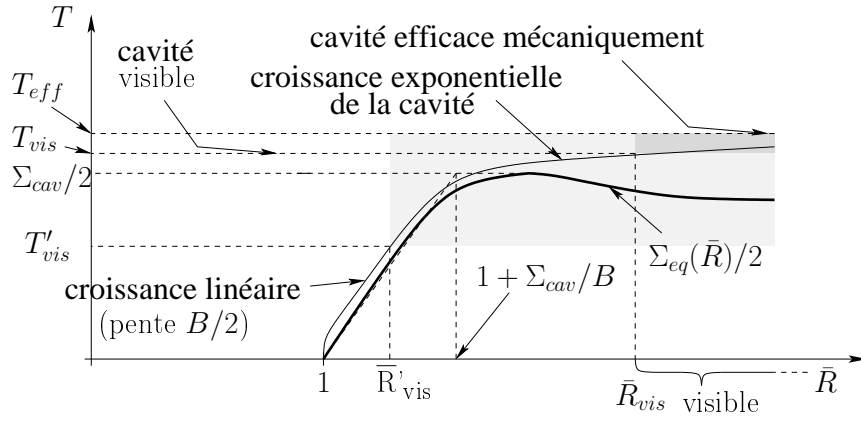


FIG. 7.33 – Évolution de la cavité (temps T , rayon R) pour les faibles vitesses de traction ($\Sigma_{cav}\sqrt{A} \gg 1$) : la cavitation instantanée. Dans ce régime, la cavité croît tout d'abord linéairement ($T < \Sigma_{cav}/2$), puis croît plus rapidement (croissance exponentielle) lorsque le seuil est atteint ($T = \Sigma_{cav}/2$). Lorsque la cavité est initialement trop petite pour être visible ($\bar{R}_{vis} \gg 1$), la croissance visible de la cavité (région grise) est très rapide ($T_{vis} < T < T_{eff}$). Inversement, lorsque la cavité est initialement presque visible, ($\bar{R}_{vis} < 1 + \Sigma_{cav}/B$), alors la durée de la croissance visible de la cavité (région grise claire) est plus longue et essentiellement linéaire ($T'_{vis} \leq T < \Sigma_{cav}/2$).

Après ce temps, ($T > \Sigma_{cav}/2$), on peut considérer $\Sigma_{eq}(\bar{R}) \leq \Sigma_{cav}$ (voir la figure 7.33). En prenant l'inverse de l'équation 7.56 :

$$\frac{dT}{d\bar{R}} = \frac{1}{A\bar{R}[2\mathcal{FH}(T) - \Sigma_{eq}(\bar{R})]} \quad (7.64)$$

On peut alors écrire :

$$\frac{dT}{d\bar{R}} \leq \frac{1}{A\bar{R}(2T - \Sigma_{cav})} \quad (7.65)$$

qui devient :

$$(AT - \Sigma_{cav})dT \leq \frac{d\bar{R}}{A\bar{R}} \quad (7.66)$$

En intégrant de $T = \Sigma_{cav}/2$ à l'infini on obtient :

$$T^2 - \Sigma_{cav}T + \frac{\Sigma_{cav}^2}{4} \leq \frac{1}{A} \log \left(\frac{\bar{R}(T)}{\bar{R}(\Sigma_{cav})} \right) \leq \frac{1}{A} \log \left(\frac{\bar{R}(T)}{1 + \Sigma_{cav}/B} \right) \quad (7.67)$$

On trouve donc que la croissance de la cavité devient exponentielle (lorsque $T > \Sigma_{cav}/2$), étant minorée par une fonction exponentielle :

$$\bar{R}(T) \geq e^{A(T - \frac{\Sigma_{cav}}{2})^2} \quad (7.68)$$

On peut estimer à partir de l'équation 7.67 le temps T_{eff} à partir duquel la cavitation devient efficace :

$$T_{eff} \leq \frac{\Sigma_{cav}}{2} + \sqrt{\frac{1}{A} \log \left(\frac{\bar{R}_{eff}}{1 + \Sigma_{cav}/B} \right)} \left(\simeq \frac{\Sigma_{cav}}{2} \right) \quad (7.69)$$

Le temps T_{vis} à partir duquel la cavité devient visible dépend de la taille initiale de la cavité et nécessite de comparer le rayon \bar{R}_{vis} avec le seuil $1 + \Sigma_{cav}/B$ à partir duquel le seuil est franchi :

En effet, si la taille de la cavité est initialement très faible, alors la cavité va nécessairement devoir croître de manière importante avant de devenir visible. Nous pourrions alors écrire la condition $R_{vis}^{basse} \gg 1 + \Sigma_{cav}/B$ qui amène :

$$T_{eff} - T_{vis} = \mathcal{O} \left(\frac{1}{\sqrt{A}} \right) \ll \frac{\Sigma_{cav}}{2} \simeq T_{eff} \simeq T_{vis} \quad (7.70)$$

Inversement, si la cavité est déjà presque visible, alors nous aurons la condition $1 < \bar{R}_{vis} < 1 + \Sigma_{cav}/B$. Il sera alors possible de voir croître linéairement la cavité avant d'atteindre le seuil de cavitation (de $T = T_{vis}$ à $T = \Sigma_{cav}/2$ avec $T_{vis} \simeq B(\bar{R}_{vis} - 1)/2$ et $T_{vis} = 0$ initialement).

La cavitation retardée :

Aux grandes vitesses de traction, $\Sigma_{cav}\sqrt{A} \ll 1$, la croissance aux temps courts devient négligeable. Si l'on pose l'inégalité $0 \leq \Sigma_{eq}(\bar{R}) \leq \Sigma_{cav}$ et qu'on la combine avec l'équation 7.65, on obtient :

$$\frac{1}{A\bar{R}2T} \leq \frac{dT}{d\bar{R}} \leq \frac{1}{A\bar{R}(2T - \Sigma_{cav})} \quad (7.71)$$

Alors en intégrant de $T = 0$ jusqu'à l'infini on obtient :

$$\sqrt{\frac{1}{A} \log \bar{R}} \leq T(\bar{R}) \leq \frac{\Sigma_{cav}}{2} + \sqrt{\frac{\log(\bar{R})}{A} + \frac{\Sigma_{cav}^2}{4}} \quad (7.72)$$

Dans ces conditions, la solution de l'équation 7.56 devient (voir la figure 7.34) :

$$\bar{R} \simeq e^{+AT^2} \quad (7.73)$$

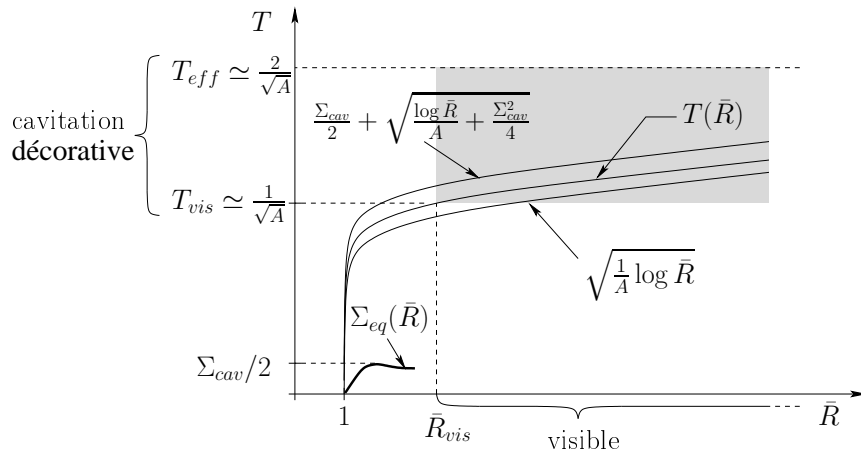


FIG. 7.34 – Évolution de la cavité (temps T , rayon R) pour les grandes vitesses de traction ($\Sigma_{cav}\sqrt{A} \ll 1$) : la cavitation retardée. Dans ce régime, la croissance de la cavité est retardée par la viscosité du matériau. Le rayon de la cavité croît essentiellement exponentiellement e^{+AT^2} . En conséquence, il peut y avoir un laps de temps non négligeable (“cavitation décorative”) entre le temps T_{vis} à partir duquel la cavité devient visible et le temps T_{eff} à partir duquel elle devient efficace (voir la figure 7.32).

Dans ce régime, la cavitation pourra devenir visible avant de devenir efficace. Il y a donc un délai entre ces deux temps où la cavitation sera décorative. Ces deux temps sont donnés par :

$$T_{vis} \simeq \sqrt{\frac{\log(\bar{R}_{vis})}{A}} \quad (7.74)$$

$$T_{eff} \simeq \sqrt{\frac{\log(\bar{R}_{eff})}{A}} \quad (7.75)$$

ce qui donne typiquement $T_{vis} \simeq 1/\sqrt{A}$ et $T_{eff} \simeq 2/\sqrt{A}$.

Discussion

Il est possible que lors du régime de cavitation retardée, après que le seuil de cavitation soit atteint, le système évolue de l'étape $V3$ à l'une des étapes suivantes à savoir $V4$ ou $V5$ (respectivement lorsque $T \sim C$ ou $T \sim \sqrt{C/2}$) alors que les cavités continuent de croître. Dans ces conditions, la cinétique de cavitation change à cause de l'évolution de la pression dans les nouvelles étapes. Nous pouvons alors déterminer des nouveaux temps à partir desquels les cavités deviendront visibles ou efficaces. Les calculs sont présentés en détail dans l'Annexe B ⁶.

Nous avons abordé le problème de la cinétique de cavitation lors de l'étape visqueuse $V3$. Nous avons cependant montré que le seuil de cavitation pouvait être atteint durant l'étape $V5$.

Cependant, l'étape $V5$ implique une relaxation instantanée des contraintes accompagnée d'une croissance importante de l'épaisseur de l'échantillon. Dans ces conditions, la cavitation suffit nécessairement à relaxer les contraintes empêchant l'apparition d'autres mécanismes de rupture. L'étude de la cinétique n'a alors que peu d'intérêt.

Enfin, devant la rapidité de l'étape $V5$, la cavitation peut devenir élastique.

Conclusion

L'étude de la cinétique de la cavitation a donc mis en évidence deux types de cavitation suivant la valeur de la vitesse de traction (ou de la valeur de la viscosité du matériau) : la cavitation instantanée et la cavitation retardée.

De plus, dans le cas de la cavitation retardée, un délai existe entre la cavitation visible et la cavitation efficace durant lequel la cavitation sera décorative. Durant ce laps de temps, les contraintes ne seront pas relaxées et d'autres seuils de mécanisme de rupture pourront être franchis.

7.6.5 La fracture interfaciale interne

Nous avons observé, lors des expériences aux grandes vitesses de traction, l'apparition de fractures interfaciales internes. De plus ces fractures ont toujours été observées après l'apparition de cavités dans le volume.

Nous allons dans ce paragraphe chercher à comprendre comment vont apparaître ces fractures interfaciales et ainsi détailler les différents régimes de la rupture de l'échantillon.

Fracture élastique ou visqueuse

Nous savons que le matériau que l'on utilise durant nos expériences possède un comportement viscoélastique. Nous avons pour cela modélisé son comportement sous traction

⁶voir aussi : J. Teisseire, F. Nallet, P. Fabre, C. Gay - <http://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00095604> ou cond-mat/0609420 soumis à : Journal of Adhesion

en utilisant un fluide de Maxwell.

La viscoélasticité observée va ici encore jouer un rôle important sur l'origine de la fracture interfaciale. Elle dépendra du comportement du matériau lorsque le seuil de fracture sera franchi.

En effet, si le matériau est élastique, alors le seuil de fracture est bien décrit par la discussion réalisée dans le chapitre 3. Le seuil sera le maximum de : $\max [P_{atm}; \sigma_{Griffith}]$.

De même, la propagation de la fracture sera alors comparable à celle décrite par la trompette viscoélastique de de Gennes (et plus récemment Saulnier *et al.* (2003)). L'échantillon sera élastique aux environs de la pointe de la fracture et visqueux à une distance $V_{frac}\tau$ de la pointe (avec V_{frac} la vitesse de propagation de la fracture et τ le temps caractéristique du matériau viscoélastique).

Inversement, si le matériau est visqueux, alors la dépression induite dans l'échantillon par la traction va influencer les défauts présent à l'interface (voir figure 7.35).

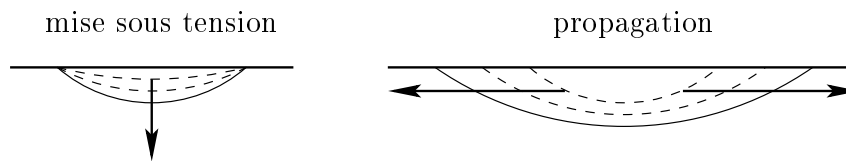


FIG. 7.35 – Mise sous tension et propagation de la fracture à l'interface d'un corps rigide et d'un matériau déformable. Le mécanisme purement élastique est bien connu : sous faible contrainte (mise sous tension), la fracture initiale garde sa taille initiale puis lorsque le seuil de fracture est franchi, elle se propage très rapidement. Pour un liquide viscoélastique, l'étape de mise sous tension (qui est permis par l'hystérésis de l'angle de contact et de l'ancrage de la ligne triple) est suivie par une étape de démouillage. Si cette étape de démouillage est suffisamment rapide, la propagation sera alors comparable à une fracture interfaciale élastique. La cinétique du démouillage dépendra ici des contraintes induites par la traction.

Ces défauts vont tout d'abord croître à cause de la dépression (pour une dépression similaire à une cavité dans le volume). Cependant, la ligne triple air-échantillon-indenteur restera fixe tant que l'angle de reculée ne sera pas atteint. Ensuite, cet angle atteint, l'huile de silicones pourra démouiller la surface.

Une fois encore, la réponse du matériau viscoélastique devant la propagation du démouillage dépendra de sa cinétique. Si le démouillage est rapide, alors sa propagation sera similaire à une fracture interfaciale élastique. S'il est lent, alors sa propagation sera visqueuse.

Il est donc ici difficile de conclure précisément sur l'origine de la fracture interfaciale observée. La fracture est observée après l'apparition de cavités dont la cinétique est ra-

lentie ce qui laisse supposer que l'échantillon est alors visqueux. Cependant la vitesse de propagation de la fracture est très rapide et semble donc être un mécanisme élastique.

Une étude précise de la cinétique de propagation de la fracture ainsi qu'une connaissance précise des paramètres rhéologiques du matériau serait ici essentielle pour comprendre l'origine de la fracture.

Seuil de fracture

Le seuil de fracture va dépendre du comportement du matériau.

Si le matériau est élastique, alors le seuil de fracture sera : $\max [P_{atm}; \sigma_{Griffith}]$. Cependant, nos observations expérimentales montrent que le seuil de fracture est inférieur au seuil de cavitation. Dans notre cas, le seuil de fracture sera donc le seuil de Griffith et doit répondre au critère suivant :

$$\sigma_{Griffith} = \sqrt{\frac{G\mathcal{W}}{b}} > 10^5 \quad (7.76)$$

Si l'on prend la valeur du module déterminé expérimentalement $G \simeq 2.10^5$ Pa, alors les défauts présents à l'interface doivent être inférieurs au micron : $\sigma_{frac} > 10^5$ Pa si $b < 10^{-6}$ m avec $G \simeq 10^5$ Pa et $\mathcal{W} \simeq 10^{-1}$ J. Cette condition est cohérente avec nos conditions expérimentales.

Inversement, si lon prend la valeur du module théorique $G_{mw} = 3100$ Pa, alors les défauts présents à l'interface doivent être inférieurs à la dizaine de nanomètres : $\sigma_{frac} > 10^5$ Pa si $b < 10^{-8}$ m avec $G \simeq 10^3$ Pa et $\mathcal{W} \simeq 10^{-1}$ J. Cette condition semble un peu forte par rapport à nos conditions expérimentale.

Si le matériau est visqueux, alors la mise sous tension des défauts commencera à un seuil similaire au seuil de cavitation (dans notre cas $\sigma = P_{atm}$).

Il faudra cependant atteindre une dépression plus importante pour que le démouillage puisse apparaître. Le seuil de contrainte pour entraîner le démouillage sera donc supérieur au seuil de cavitation.

Ce cas semble correspondre avec nos observations expérimentales.

Les différents régimes de fracture interfaciale

Nous avons mis en évidence expérimentalement que la cavitation apparaissait avant la fracture. Nous avons ensuite montré théoriquement que la cavitation pouvait être retardée à cause de la viscosité du matériau. Cela entraînera une étape de cavitation décorative pendant laquelle les contraintes ne seront pas relaxées permettant le franchissement du seuil de fracture. Ce sera **le régime de cavitation et fracture**.

On peut alors distinguer deux cas dans ce régime :

- un premier cas apparaît lorsque le seuil de fracture Σ_{frac} est franchi entre les temps T_{vis} et T_{eff} , c'est-à-dire après que les cavités apparaissent mais avant qu'elles ne soient efficaces,

- un second cas apparaît lorsque le seuil de fracture Σ_{frac} est franchi avant le temps T_{vis} . Dans ce cas, la fracture se propagera avant que les cavités ne deviennent visibles.

De plus, une fois que les fractures interfaciales se développent, elles relaxent instantanément les contraintes présentes dans l'échantillon. Elles bloquent alors la croissance des cavités.

Un autre régime de fracture peut exister lorsque le seuil de fracture est franchi avant le seuil de seuil de cavitation. Ce régime se nommera **le régime de fracture**.

Conclusion

Nous avons donc, au cours des paragraphes précédents, mis en évidence durant quelles étapes les mécanismes pouvaient se déclencher.

En écartant l'étape élastique $E1$ pour laquelle l'apparition de mécanismes de rupture implique nécessairement l'évolution de l'échantillon vers les grandes déformations élastiques, seules les étapes $V3$ et $V5$ permettent à un seuil d'être atteint. Nous remarquerons ici que c'est durant ces deux mêmes étapes que l'apparition de la cavitation fut modélisée dans le modèle newtonien.

Nous avons ensuite introduit deux étapes importantes de la cavitation au cours de sa croissance : l'étape à laquelle la cavitation devient visible et celle à laquelle elle devient efficace et relaxe les contraintes. Cela nous a permis de définir la cavitation décorative, c'est-à-dire une cavitation visible mais non efficace.

L'étude de la cinétique de cavitation nous a alors permis de montrer qu'il existait deux régimes de cavitation : le régime de la cavitation instantanée lorsque les cavités sont visibles et efficaces pratiquement à la même date et le régime de la cavitation retardée lorsque les cavités sont décoratives durant un laps de temps important.

C'est enfin ce régime de cavitation retardée, durant lequel la contrainte n'est pas relaxée tant que les cavités sont décoratives, qui permet de comprendre pourquoi la fracture interfaciale interne peut apparaître. En effet, si la contrainte non relaxée augmente suffisamment le seuil de fracture pourra être franchi. L'échantillon atteindra alors le régime de cavitation et de fracture interfaciale.

Enfin, un dernier régime non présent dans nos expériences peut apparaître lorsque le seuil de fracture est inférieur au seuil de cavitation : le régime de fracture.

La figure 7.36 résume donc les différents régimes de rupture possibles. Nous avons ajouté l'étape $V7$ correspondant à la durée pendant laquelle la cavitation est décorative, puis l'étape $C8$ à laquelle la cavitation devient efficace et l'étape $F9$ à laquelle la fracture interfaciale se propage.

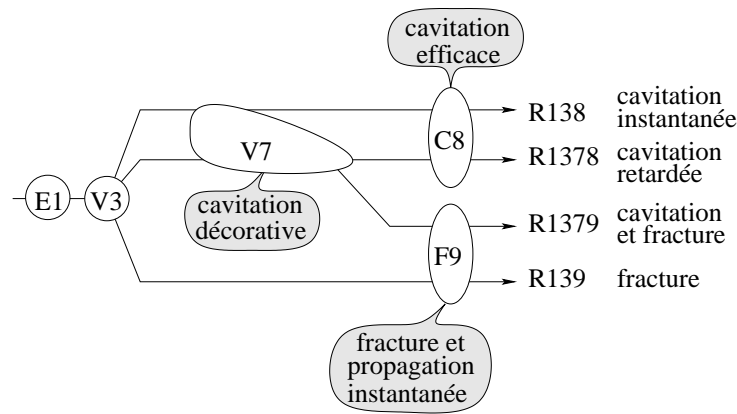


FIG. 7.36 – Résumé des différents régimes de rupture qui apparaissent depuis l'étape visqueuse $V3$ en tenant compte de la cinétique de la cavitation. Si le seuil de cavitation est plus faible que le seuil de fracture, les cavités croissent et deviennent tout d'abord visibles : elles sont alors décoratives (étape $V7$). Si la viscosité est faible (flèche du haut) les cavités croissent rapidement et deviennent efficaces mécaniquement (étape $C8$). La durée de l'étape de cavitation décorative est alors négligeable et la cavitation peut être considérée comme instantanée (régime $R138$). Inversement, lorsque la viscosité est importante (ou pour les grandes vitesses de traction), les cavités restent décoratives durant une période comparativement plus longue et la cavitation efficace est retardée (régime $R1378$). Si la viscosité est suffisamment grande (ou pour les très grandes vitesses de traction), comme la contrainte continue de croître durant l'étape de cavitation décorative $V7$, la fracture interfaciale peut apparaître (étape $F9$). Si les fractures se développent rapidement, elles relaxent les contraintes et bloquent la croissance des cavités (régime $R1379$). Enfin, si le seuil de fracture est plus faible que le seuil de cavitation, alors le système évolue directement de l'étape $V3$ à l'étape $F9$. Seules des fractures sont alors observées (régime $R139$).

7.6.6 Construction du diagramme de phase

Nous avons identifié dans les paragraphes précédents les différents régimes de rupture possible pour un fluide de Maxwell confiné sous traction. Nous sommes donc maintenant capable de prédire semi-quantitativement la totalité des comportements de l'échantillon au cours de la traction et en particulier la compétition entre la cavitation et la fracture.

Tous ces comportements sont résumés sur la figure 7.37 qui présente le diagramme de phases de coordonnées $(C_{el}; \mathcal{T})$ (tracé en log-log), déjà présenté sur la figure 7.27, que nous avons complété par l'indication des mécanismes de rupture attendus.

Nous pouvons distinguer tout d'abord quatre grandes régions délimitées par les lignes épaisses que nous détaillons maintenant.

La région à droite du diagramme (pour les grands \mathcal{T}) représente la limite du modèle actuel, à savoir lorsque les grandes déformations élastiques sont atteintes avant l'apparition

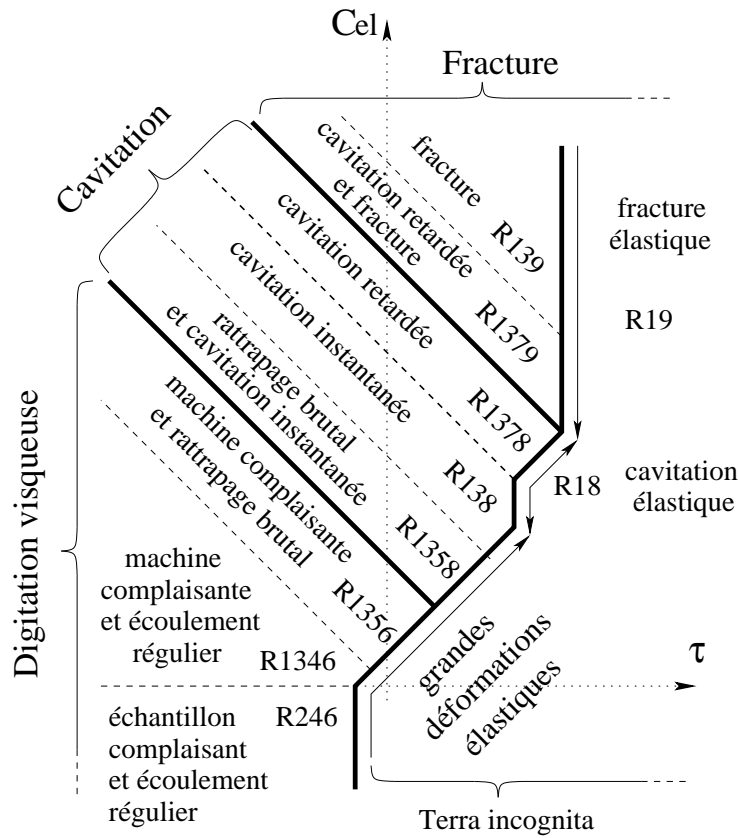


FIG. 7.37 – Diagramme de phases présentant le comportement d’un échantillon de Maxwell sous traction en fonction des paramètres sans dimension C_{el} et \mathcal{T} (en coordonnées logarithmiques). Les trois mécanismes de rupture (digitation, cavitation et fracture) sont inclus. Les différentes expériences obtenues en faisant varier la vitesse de traction se situent sur une ligne horizontale du diagramme de phase ($\mathcal{T} = V\tau/h_0$)

d’un mécanisme de rupture ou lorsqu’un mécanisme de rupture apparaît avant le temps τ du matériau.

Les trois régions suivantes regroupent les régimes pour lesquels un mécanisme de rupture domine. On remarque donc :

- la région de la **digitation visqueuse** (région du bas),
- la région de la **cavitation** (région du centre)
- et la région de la **fracture interfaciale** (région du haut)

Nous allons maintenant replacer les limites présentées sur la figure 7.30 puis construire chacune des nouvelles limites visibles sur le diagramme de phases.

On remarque tout d’abord la limite $C_{el} = 1$ (correspondant à l’axe des abscisses) qui différencie :

- le cas $C_{el} \gg 1$ (au-dessus) pour lequel la machine est plus complaisante que l'échantillon lorsqu'il a un comportement élastique et les expériences commencent par l'étape élastique $E1$,
- et le cas $C_{el} \ll 1$ (au-dessous) pour lequel la machine est plus rigide que l'échantillon lorsqu'il a un comportement élastique et les expériences commencent par l'étape élastique $E2$.

On peut alors placer les limites des **grandes déformations élastiques**, représentées par des lignes épaisses, qui sont atteintes pour :

- $\mathcal{T} = h_0/a_0$ lorsque $C_{el} \ll 1$,
- et $\mathcal{T} = C_{el}h_0/a_0$ lorsque $C_{el} \gg 1$.

On peut identifier le régime de digitation visqueuse $R246$ entre les limites $C_{el} = 1$ et $\mathcal{T} = h_0/a_0$ qui indiquent que l'échantillon, très complaisant, suit pratiquement dès le début de la traction le mouvement de la traverse.

Enfin, la limite $C = C_{el}\mathcal{T} = 1$ (en pointillé) différencie les régimes de digitation visqueuse :

- $R1346$, lorsque $C \ll 1$ (au-dessous), dans lequel l'échantillon rattrape rapidement la traverse et s'écoule toujours doucement,
- et $R1356$, lorsque $C \gg 1$ (au-dessus), dans lequel l'échantillon se déforme peu avant de rattraper brusquement la traverse.

Nous allons maintenant présenter les différentes limites qui illustrent les transitions entre les régimes qui présentent un mécanisme de rupture.

Ainsi, la limite épaisse qui sépare le régime $R1356$ du régime $R1358$ indique l'apparition de la cavitation instantanée durant le rattrapage de la traverse (c'est-à-dire durant l'étape visqueuse $V5$). La cavitation aura lieu lorsque le maximum de contrainte $\mathcal{F}H = C/8$ (voir paragraphe 6.5.3) sera supérieur ou égal au seuil de cavitation $\Sigma_{cav}/2$. La limite entre les deux régimes sera donc $C = 4\Sigma_{cav}$.

On rappelle que le facteur $1/2$ vient de l'inhomogénéité des contraintes de traction sur la plaque. Elles sont en effet environ deux fois plus grandes au centre qu'en moyenne.

La limite (en pointillés) qui sépare les régimes de cavitation instantanée $R1358$ et $R138$ indique que la cavitation a lieu avant d'atteindre l'étape $V5$ c'est-à-dire durant l'étape $V3$. La transition entre les deux étapes a lieu lorsqu'au temps $T = \sqrt{C/2}$. Il faudra donc que le seuil de contrainte soit franchi avant cette date. L'équation de cette limite est donc : $\mathcal{F}H \simeq T = \sqrt{C/2} = \Sigma_{cav}/2$ ce qui donne $C = \Sigma_{cav}^2/2$.

La limite (en pointillés) qui sépare le régime de cavitation instantanée $R138$ du régime de cavitation retardée $R1378$ indique que le seuil de cavitation $\Sigma_{cav}/2$ est atteint durant l'étape $V3$ avant le temps $T_{eff} \simeq \sqrt{\log(R_{eff})/A}$. L'équation de cette limite est donc : $\mathcal{F}H \simeq T = T_{eff} = \Sigma_{cav}/2$ ce qui donne $C = 3a_0^2\Sigma_{cav}^2/(32h_0^2\log(R_{eff}))$.

Ces trois limites distinguent les trois régimes possibles de cavitation.

La limite en trait épais qui sépare le régime de cavitation instantanée $R138$ du régime de fracture et cavitation $R1379$ indique que le seuil de fracture $\Sigma_{frac}/2$ est atteint durant l'étape $V3$ avant le temps T_{eff} . L'équation de cette limite est donc : $T_{eff} = \Sigma_{frac}/2$ ce qui

donne $C = 3a_0^2 \Sigma_{frac}^2 / (32h_0^2 \log(R_{eff}))$.

Enfin la limite (en pointillée) qui sépare les régimes de fracture $R1379$ et $R139$ indique que le seuil de fracture $\Sigma_{frac}/2$ est atteint durant l'étape $V3$ avant le temps $T_{vis} \simeq \sqrt{\log(R_{vis})/A}$. L'équation de cette limite est donc : $T_{vis} = \Sigma_{cav}/2$ ce qui donne $C = 3a_0^2 \Sigma_{cav}^2 / (32h_0^2 \log(R_{vis}))$.

Ces deux limites distinguent donc les deux régimes possibles de fractures interfaciales.

Il reste donc maintenant les limites épaisses (sur la droite) qui indiquent que le seuil de rupture est atteint avant le temps τ du matériau.

La limite entre le régime de cavitation instantanée $R138$ et le régime de cavitation élastique $R18$ porte donc l'équation $\mathcal{T} = \Sigma_{cav}/2$.

La limite entre le régime de cavitation retardée $R1378$ et le régime de cavitation élastique $R18$ porte donc l'équation $\mathcal{T} = T_{eff}$ ce qui donne $\mathcal{T}/C_{el} = 8h_0^2 \log(R_{eff}) / (8a_0^2)$.

Enfin la limite entre les régimes de fractures $R1379$ et $R139$ avec le régime de fracture élastique $R19$ porte l'équation $\mathcal{T} = \Sigma_{frac}/2$.

Nous avons donc donné ici l'explication de chaque limite représentant les transitions entre les différents régimes identifiés au cours de notre étude et construit ainsi un diagramme de phases résumant tous les comportements possibles.

7.6.7 Comparaison du modèle aux résultats expérimentaux

Nous allons maintenant comparer nos données expérimentales obtenues sur l'huile de silicones G20M ainsi que sur l'huile de silicone 48v1M (Sylwia Poivet) au modèle théorique exposé précédemment décrivant un disque de fluide de Maxwell sous traction.

Nous commencerons par étudier l'évolution de la date du pic de force en fonction de la vitesse de traction puis nous tenterons de placer les deux matériaux étudiés sur le diagramme de phase de coordonnées $(C_{el}; \mathcal{T})$ (en coordonnées logarithmiques).

Évolution théorique de la date du pic de force en fonction de V

L'équation d'évolution calculée pour un fluide de Maxwell nous donne l'évolution de la force et de la position de l'échantillon au cours du temps. Pour chaque régime, nous pouvons ainsi calculer la valeur du pic de contrainte ainsi que sa date et prévoir l'évolution de ces valeurs en fonction de la vitesse de traction.

Du fait d'une meilleure précision expérimentale sur la date du pic de force (considéré comme comparable au pic de contrainte) que sur la hauteur du pic de force qui peut varier de manière importante entre deux acquisitions, nous avons choisi de représenter nos résultats sur une courbe de coordonnées $(t_{pic}; V)$ (tracé en log-log) plutôt que $(F_{pic}; V)$.

Pour chaque régime mis en évidence précédemment, nous allons donc donner l'évolution de la date du pic de contrainte que nous exprimerons en fonction de la vitesse de traction.

Le régime de digitation $R246$ dans lequel l'échantillon est plus complaisant que la machine :

Dans ce régime qui implique $C_{el} \ll 1$, la machine est plus rigide que l'échantillon lorsque celui-ci a un comportement élastique. L'échantillon va donc suivre la traverse et se déformer à la même vitesse qu'elle. La contrainte augmentera faiblement durant l'étape élastique $E2$ avant de rester constante une fois le temps τ atteint durant l'étape visqueuse $V4$ puis de décroître durant l'étape visqueuse $V6$. Le maximum de force sera donc atteint au temps τ :

$$T_{pic} \simeq \mathcal{T} \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \tau = \eta/G \quad (7.77)$$

La date du pic de contrainte est donc indépendante de la vitesse de traction.

Le régime de digitation $R1346$ dans lequel l'échantillon s'écoule doucement :

Dans ce régime qui implique $C_{el} \gg 1$ et $C \ll 1$, la machine est plus complaisante que l'échantillon lorsque celui-ci a un comportement élastique. Cependant, une fois l'échantillon devenu liquide, la machine redevient plus rigide. L'échantillon visqueux va rapidement rattraper la traverse et se déformer à la même vitesse qu'elle. L'échantillon s'écoulera donc doucement durant toute la durée de la traction. La contrainte augmentera faiblement durant l'étape visqueuse $V3$ avant de rester constante une fois l'étape visqueuse $V4$ atteinte au temps $T = C$:

$$T_{pic} \simeq C \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \frac{3\pi}{2} \frac{\eta a_0^4}{K h_0^3} \quad (7.78)$$

La date du pic de contrainte est donc indépendante de la vitesse de traction. Ce régime correspond au premier régime identifié dans le modèle newtonien.

Le régime de digitation $R1356$ dans lequel l'échantillon rattrape brutalement la traverse :

Dans ce régime qui implique $C_{el} \gg 1$ et $C \gg 1$, la machine sera toujours plus complaisante que l'échantillon. L'échantillon visqueux va donc faiblement se déformer avant de brutalement rattraper la traverse au temps $T \simeq \sqrt{C/2}$ lorsque $H - 1 \simeq 1$ pour relaxer les contraintes :

$$T_{pic} \simeq \sqrt{\frac{C}{2}} \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \sqrt{\frac{3\pi}{4} \frac{\eta a_0^4}{K V h_0^2}} \quad (7.79)$$

La date du pic de contrainte évolue donc en $V^{-1/2}$. De plus, ce régime correspond au deuxième régime identifié dans le modèle newtonien.

Le régime de cavitation $R1358$ induit par le rattrapage de la traverse :

Ce régime est identique au précédent. L'échantillon visqueux va faiblement se déformer avant de brutalement rattraper la traverse au temps $T \simeq \sqrt{C/2}$ lorsque $H - 1 \simeq 1$ pour relaxer les contraintes. Ce rattrapage de la traverse va induire une dépression suffisante pour franchir le seuil de cavitation. La date du pic de contrainte est donc identique au précédent régime :

$$T_{pic} \simeq \sqrt{\frac{C}{2}} \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \sqrt{\frac{3\pi}{4} \frac{\eta a_0^4}{KV h_0^2}} \quad (7.80)$$

La date du pic de contrainte évolue donc en $V^{-1/2}$. De plus, ce régime correspond au troisième régime identifié dans le modèle newtonien.

Le régime de cavitation instantanée *R138* :

Dans ce régime la cavitation est atteinte durant l'étape visqueuse *V3* alors que la contrainte augmente linéairement avec le temps. Le pic de contrainte sera donc atteint lorsque le seuil de cavitation sera franchi :

$$T_{pic} \simeq \Sigma_{cav}/2 \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \frac{\pi P_{atm} a_0^2}{2 KV} \quad (7.81)$$

La date du pic de contrainte évolue donc en V^{-1} . De plus, ce régime correspond au quatrième régime identifié dans le modèle newtonien.

Le régime de cavitation retardée *R1378* :

Dans ce régime la cavitation visible est atteinte durant l'étape visqueuse *V3* alors que la contrainte augmente linéairement avec le temps. Cependant, à cause de la viscosité importante du matériau, la cinétique de la cavitation retarde le moment où elle sera efficace. Le pic de contrainte ne sera atteint que lorsque la cavitation deviendra efficace et relaxera les contraintes :

$$T_{pic} = T_{eff} \simeq \sqrt{\frac{1}{A} \log(R_{eff})} \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \sqrt{4\pi \log(R_{eff})} \sqrt{\frac{\eta a_0^2}{KV}} \quad (7.82)$$

La date du pic de contrainte évolue donc en $V^{-1/2}$. Il s'agit d'un nouveau régime quoique purement visqueux par rapport au modèle newtonien.

Le régime de cavitation décorative et de fracture interfaciale *R1379* :

Dans ce régime le seuil de fracture est atteint durant l'étape visqueuse *V3* alors que la contrainte augmente linéairement avec le temps. C'est à cause du ralentissement de la cinétique de cavitation par la viscosité que les contraintes pourront augmenter suffisamment pour franchir le seuil de fracture. Le maximum de la contrainte sera donc atteint lorsque le seuil de fracture sera franchi :

$$T_{pic} \simeq \Sigma_{frac}/2 \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \frac{\pi \sigma_{frac} a_0^2}{2 KV} \quad (7.83)$$

Le seuil de fracture σ_{frac} ne peut être connu précisément à cause de l'évolution possible de la taille des défauts précurseurs de la fracture. Ce seuil reste cependant similaire au critère de Griffith et donc indépendant de la vitesse de traction. La date du pic de contrainte évolue donc en V^{-1} . Il s'agit d'un nouveau régime, inexistant pour un fluide strictement newtonien.

Le régime de cavitation microscopique et de fracture interfaciale *R1379* :

Dans ce régime la fracture est atteinte durant l'étape visqueuse *V3* alors que la contrainte augmente linéairement avec le temps. Pour des raisons identiques à celles invoquées pour le régime précédent, le seuil de fracture va pouvoir être atteint. Cependant, il sera atteint avant que les cavités ne deviennent visibles :

$$T_{pic} \simeq \Sigma_{frac}/2 \quad \text{soit} \quad t_{pic} \simeq \frac{\pi \sigma_{frac} a_0^2}{2 KV} \quad (7.84)$$

Le pic de contrainte sera ici identique au régime précédent et la date du pic de force évoluera donc en V^{-1} . Il s'agit encore d'un nouveau régime inexistant pour un fluide strictement newtonien.

Les régimes de cavitation de fracture élastique *R18* et *R19* :

Dans ces régimes, la cavitation ou la fracture se développent tandis que l'échantillon est toujours élastique. Ce régime n'est pas décrit ici car la croissance des cavités ou de la fracture implique la présence de grandes contraintes, ainsi que de grandes déformations. Des hypothèses supplémentaires doivent être faites pour pouvoir décrire ces mécanismes. Gent et ses collaborateurs traitent par exemple de la croissance d'une cavité dans un échantillon élastique néo-hookéen. Nous n'aborderons donc pas en détail ce problème ici.

La figure 7.38 présente les différentes évolutions théoriques de la date du pic de force en fonction de la vitesse de traction lorsque $C_{el} \gg 1$, cas le plus intéressant et comparable à nos expériences.

Les trois modes de rupture sont identifiés sur la figure (en haut) et séparés par les lignes verticales épaisses. Les différents régimes présentant le même mécanisme de rupture final sont identifiés et séparés par les lignes en pointillés. Le domaine de la cavitation décorative est mis en évidence. Enfin, le temps τ du matériau est indiqué.

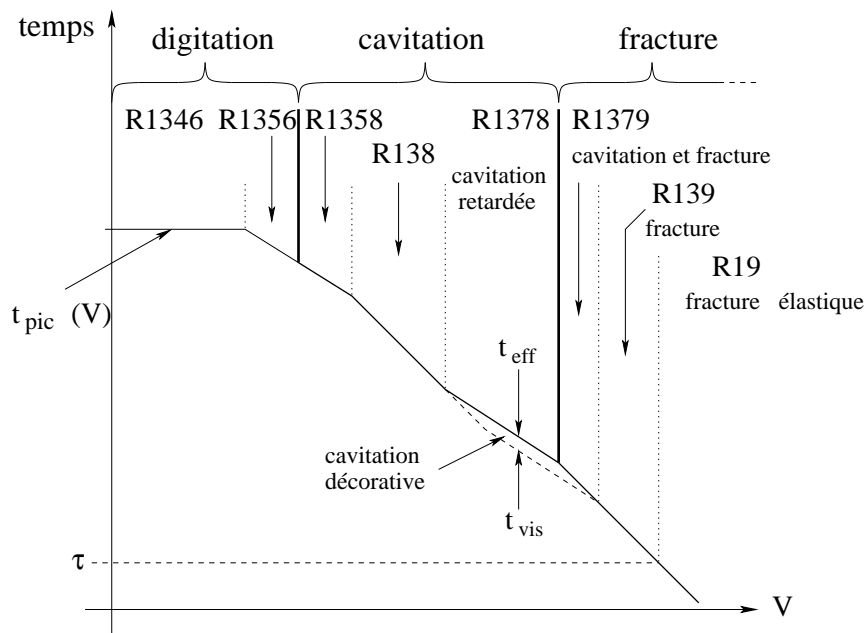


FIG. 7.38 – Évolution théorique de la date du pic de force en fonction de la vitesse de traction lorsque $C_{el} \gg 1$ (en coordonnées logarithmiques). Les trois modes de rupture (digitation, cavitation et fracture) sont séparés par des lignes épaisses. Les différents régimes identifiés précédemment sont séparés par des lignes en pointillés. La zone de la cavitation décorative est mise en évidence entre les temps t_{vis} et t_{eff} . Enfin, le temps τ du matériau est indiqué.

Comparaison aux données expérimentales

Nous allons comparer le modèle théorique aux données expérimentales obtenues sur les deux huiles de silicones G20M et 48v1M (Sylwia Poivet).

Les expériences réalisées sur l'huile de silicones G20M ($\eta_{stat} = 20100$ Pa.s) ont été faites avec une épaisseur initiale $h_0 = 200$ μ m (et $a_0 = 4,75$ mm) pour différentes vitesses de traction comprises entre $V = 0,001$ mm/s et $V = 2$ mm/s avec le pégosimètre commercial Zwick ($K = 4,5 \cdot 10^5$ N/m).

Si l'on considère les valeurs expérimentales des paramètres rhéologiques : $G_{exp} \simeq 2 \cdot 10^5$ Pa, $\tau_{exp} \simeq 0,94$ s, on obtient alors $C_{el} \simeq 133$ et C compris entre $C \simeq 0,6$ et $C \simeq 1250$. Inversement, si l'on considère les valeurs théoriques (modèle de Maxwell) des paramètres rhéologiques : $G_{Mw} \simeq 3100$ Pa, $\tau_{Mw} \simeq 6,7$ s, on obtient alors $C_{el} \simeq 2$ et C compris entre $C \simeq 0,01$ et $C \simeq 19$.

De plus, on peut remarquer que l'huile de silicones G20M ne se comporte pas comme un véritable fluide de Maxwell car $\eta \neq G\tau$. Nous en discuterons plus en détail dans le prochain paragraphe.

De même, les expériences réalisées sur l'huile de silicones 48v1M ($\eta_{stat} = 1080$ Pa.s, $G \simeq 1.10^4$ Pa, $\tau_{crois} \simeq 0,05$ s et $a_0 = 4,75$ mm) ont été faites avec une épaisseur initiale $h_0 = 100$ μ m pour différentes vitesses de traction comprises entre $V = 0,01$ mm/s et $V = 3$ mm/s avec le pégosimètre multifonction ($K = 2,2.10^5$ N/m). Dans ces conditions, nous avons $C_{el} \simeq 109$ et C compris entre $C \simeq 0,5$ et $C \simeq 164$. On remarque que le comportement de l'huile de silicones 48v1M semble proche de celui d'un fluide de Maxwell car $\eta \simeq G\tau$.

On peut remarquer ici que la valeur du paramètre C_{el} diffère entre les deux séries d'expériences car trois facteurs sont changés :

- le module élastique G ,
- la complaisance de la machine K ,
- et le confinement h_0 .

Cependant, la valeur du paramètre C_{el} est toujours supérieure à 1. Ainsi dans toutes nos expériences la machine est plus complaisante que l'échantillon lorsqu'il possède un comportement élastique.

Données expérimentales obtenues sur l'huile de silicones 48v1M

La figure 7.39 présente l'évolution de la date du pic de force en fonction de la vitesse de traction et l'évolution de la date d'apparition du mécanisme de rupture (lorsqu'il y a cavitation) en fonction de la vitesse de traction.

Les lignes continues sont des guides pour l'œil qui présentent les lois de puissance prédites par la théorie. Il semble donc que :

- la première loi de puissance en $-1/2$ représente les régimes $R1356$ et $R1358$ de digitation et cavitation avec rattrapage de la traverse,
- la deuxième loi de puissance en -1 est due au régime de cavitation instantanée $R138$,
- la dernière loi de puissance en $-1/2$ indique l'existence du régime de cavitation retardée prédite par le modèle et précise ainsi les interprétations faites dans le cadre du précédent modèle.

On peut remarquer que les lois de puissance semblent plus convaincantes sur la figure qui présente la date d'apparition de la cavitation.

Si l'on calcule la valeur du paramètre C , on remarque que pour la vitesse la plus faible nous obtenons $C \simeq 0,5 < 1$ ce qui indique que le système est dans régime de digitation visqueuse $R1346$. Pour toutes les autres vitesses de traction nous avons $C \geq 1$. Les différents régimes observés semblent donc cohérents avec la théorie.

De plus, la valeur du paramètre $\Sigma_{cav}\sqrt{A}$ indique que la cavitation retardée doit être observée lorsque $V \simeq 0,8$ mm/s ce qui est en relativement bon accord avec les données expérimentales.

Ces expériences semblent donc confirmer l'existence du régime de cavitation retardée et

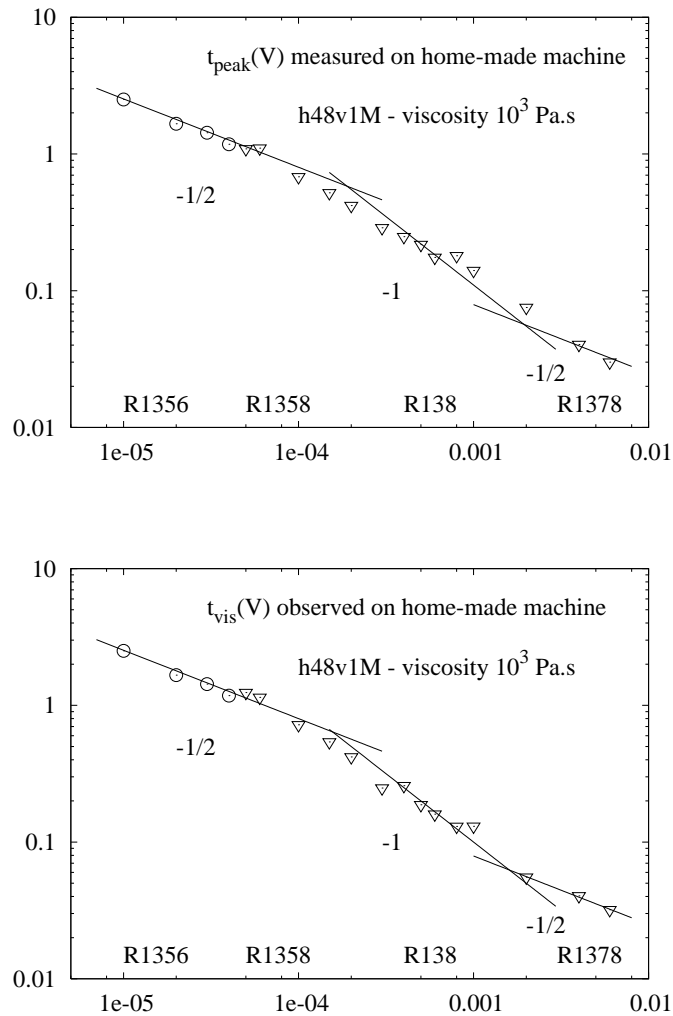


FIG. 7.39 – Date du pic de force (figure du haut) et date d’apparition des mécanismes de rupture (figure du bas) en fonction de la vitesse de traction V [m/s] (en coordonnées logarithmiques) pour l’huile de silicones 48v1M ($\eta = 1000$ Pa.s, pégosimètre multifonction). Les symboles (\circ) indiquent que de la digitation a été observée au cours de la traction tandis que les symboles (∇) indiquent que de la cavitation a été observée. Les lois de puissance suggérées par la théorie sont indiquées comme un guide pour l’œil.

l’intérêt du nouveau modèle. De plus, on peut aussi comprendre pourquoi, de par la présence de régimes essentiellement visqueux, le modèle newtonien est pertinent pour ce matériau où la viscoélasticité peut être négligée pour interpréter l’apparition des mécanismes de rupture.

On pourra cependant remarquer que le temps τ du matériau est visible sur cette courbe et devrait interférer avec l’évolution des régimes. Nous en discuterons plus tard.

Données expérimentales obtenues sur l'huile de silicones G20M

Le figure 7.40 présente les données obtenues sur l'huile de silicones G20M. Deux séries d'expérience ont été faites pour lesquelles l'indenteur a été changé. Il s'agit toujours d'un indenteur en acier mais le polissage et la planéité changent.

Les lignes continues sont des guides pour l'œil qui présentent les lois de puissance prédites par la théorie. On remarque donc :

- une première loi de puissance en $-1/2$ qui semble représenter les régimes $R1356$ et $R1358$ de digitation et cavitation avec rattrapage de la traverse,
- une deuxième loi de puissance en -1 qui semble être due au régime de cavitation instantanée $R138$,
- puis une troisième loi de puissance en $-1/2$ qui semble indiquer l'existence du régime de cavitation retardée prédite par le modèle,
- et enfin une quatrième loi de puissance en -1 qui semble décrire le régime de cavitation décorative et fracture interfaciale $R1379$.

Ces résultats semblent donc montrer une bonne cohérence entre les expériences et le modèle. Les différentes lois de puissances prédites sont observables et corrélées aux mécanismes de rupture qu'elles illustrent. Les domaines sont cependant un peu restreints.

Si l'on calcule la valeur du paramètre C , on remarque que les deux vitesses les plus faibles conduisent à une valeur de $C < 1$. Nous devrions donc observer le régime de digitation $R1346$ avec une évolution constante de la date du pic de force. Il manque évidemment quelques points supplémentaires pour confirmer cette évolution.

La valeur du paramètre $\Sigma_{cav}\sqrt{A}$ indique que la cavitation retardée doit être observée lorsque $V \simeq 0,02$ mm/s ce qui est en relativement bon accord avec les données expérimentales.

De plus, le régime de fracture interfaciale semble apparaître pour des vitesses très légèrement plus faibles dans la deuxième série d'expérience. La figure du bas présente les lois de puissance des deux séries. Tous les régimes dont les mécanismes de rupture apparaissent dans le volume se superposent. Seul le régime de fracture interfaciale change. Nous pensons donc qu'il y a un effet de surface qui favorise l'apparition et la propagation de la fracture. Nous précisons cependant que les fractures apparaissent toujours au niveau de la plaque support (pégosimètre commercial Zwick). Deux raisons peuvent être avancées :

- tout d'abord le changement d'indenteur modifie le parallélisme et le confinement de l'échantillon,
- le vieillissement de la plaque support entre les deux séries d'expériences (délai d'environ un an) qui peut modifier la taille des défauts précurseurs des fractures interfaciales.

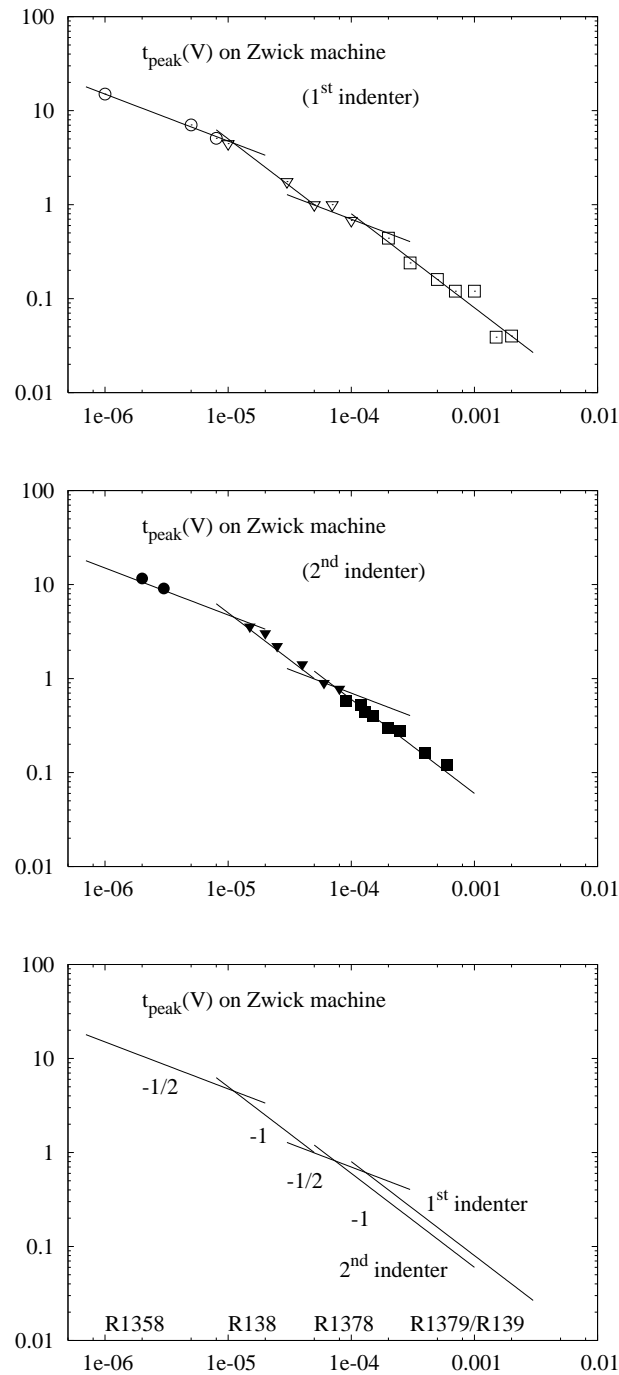


FIG. 7.40 – Date du pic de force en fonction de la vitesse de traction V [m/s] (en coordonnées logarithmiques) pour l’huile de silicones G20M ($\eta = 20000$ Pa.s, pégosimètre commercial Zwick). Deux séries d’expériences sont présentées (figure du haut avec des symboles ouverts et du centre avec des symboles fermés) qui ont été réalisées avec deux indenteurs différents (tous les deux en acier cependant). Les symboles (\circ) indiquent que de la digitation a été observée au cours de la traction, les symboles (∇) indiquent que de la cavitation a été observée et les symboles (\square) indiquent que de la fracture interfaciale est observée. Les lois de puissance suggérées par la théorie sont indiquées comme un guide pour l’œil. Elles sont ensuite reportées sur la figure du bas pour comparaison.

Le diagramme de phases

La construction du diagramme de phases pour nos expériences est délicate car il existe de grandes incertitudes sur la valeur des paramètres rhéologiques (G et τ), sur la taille des défauts initiaux. Ces incertitudes se répercuteront sur la valeur des paramètres C_{el} , \mathcal{T} et la valeur des transitions entre les régimes.

Si l'on prend les valeurs des paramètres rhéologiques déterminés expérimentalement on peut calculer la valeur des paramètres C_{el} et \mathcal{T} pour nos expériences.

L'axe des abscisses est proportionnel à la vitesse de traction $\mathcal{T} = V\tau/h_0$. Les expériences obtenues pour différentes vitesses de traction seront donc des lignes horizontales, la valeur du paramètre C_{el} étant constante pour un matériau donné et pour des expériences réalisées sur le même pégosimètre avec la même épaisseur initiale.

Nous obtenons pour l'huile de silicones 48v1M : $C_{el} = 109$ et \mathcal{T} compris entre $\mathcal{T} = 5,4 \cdot 10^{-3}$ et $\mathcal{T} = 1,5$. Les grandes déformations élastiques seront atteintes lorsque $\mathcal{T} \simeq 1,1$.

Nous obtenons pour l'huile de silicones G20M : $C_{el} = 133$ et \mathcal{T} compris entre $\mathcal{T} = 5 \cdot 10^{-3}$ et $\mathcal{T} = 9,4$. Les grandes déformations élastiques seront atteintes lorsque $\mathcal{T} \simeq 6,7$.

La figure 7.41 présente deux diagrammes de phases de coordonnées $(C_{el}; \mathcal{T})$ (tracé en coordonnées logarithmique) sur lesquels ont été placées les deux séries d'expériences réalisées sur les huiles de silicones G20M et 48v1M.

Les différents mécanismes de rupture ont été identifiés par des symboles différents. Les limites entre les différents régimes (lignes en pointillées) ont été placées en fonction des observations expérimentales à savoir les transitions mises en évidence sur la figure 7.40.

Discussion

Nous avons vu tout d'abord que la détermination de nombreux paramètres essentiels à la construction du diagramme de phases est expérimentalement imprécise. Dans ces conditions, il semble difficile de construire pour nos matériaux le diagramme de phases présentant les différents régimes.

De plus, comme nous l'avons remarqué au cours de notre étude, nos échantillons ne sont pas de véritables fluides de Maxwell. En effet, les valeurs expérimentales et théoriques diffèrent de presque un ordre de grandeur pour le temps τ du matériau et de deux ordres de grandeur pour le module élastique G . Notre modèle ne peut donc pas décrire quantitativement l'enchaînement des différents régimes présents dans nos expériences. L'utilisation d'un modèle de Maxwell généralisé pour décrire le comportement rhéologique de nos matériaux serait sans doute plus pertinent. Cependant, les huiles de silicones possèdent un comportement de liquide viscoélastique. Ainsi l'utilisation du modèle de Maxwell semble être le choix le plus simple et le plus naturel pour modéliser le comportement de notre matériau sous traction.

Notre modèle nous a ainsi permis de décrire complètement l'évolution de notre matériau au cours de la traction. Nous avons mis en évidence que la viscoélasticité du matériau

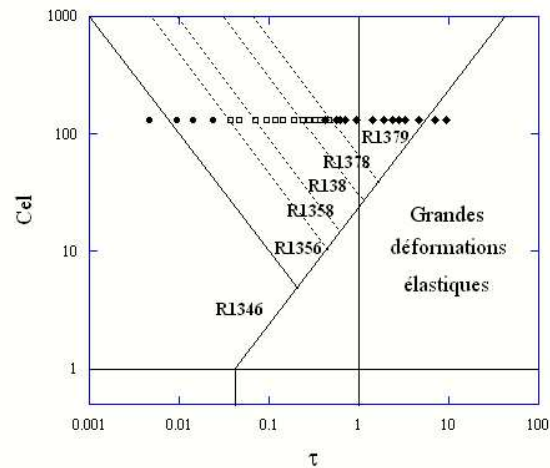
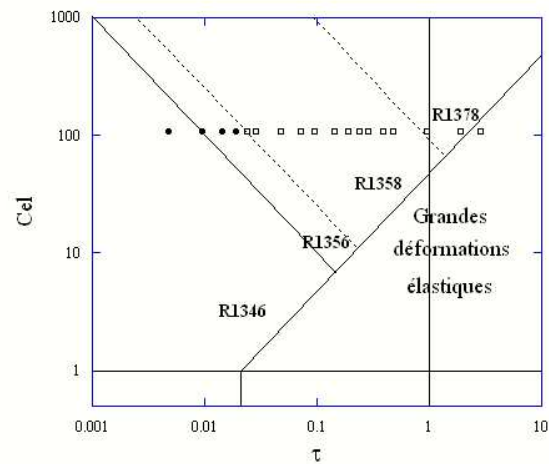


FIG. 7.41 – Diagrammes de phases construit avec les données expérimentales pour les deux séries d’expériences réalisées sur les huiles de silicones 48v1M (en haut, pégosimètre multifonction) et G20M (en bas, pégosimètre Zwick). Les différents mécanismes de rupture identifiés pendant ou après la rupture sont différenciés par les symboles : (●) pour la digitation, (□) pour la cavitation et (◆) pour la fracture interfaciale. Les lignes continues illustrent les limites aux grandes déformations ainsi que la limite $C = 1$. Les lignes en pointillées représentent les transitions entre les différents régimes identifiés expérimentalement ou à l’aide des figures 7.40.

implique la succession d'un régime élastique (étapes $E1$ et $E2$) et d'un régime visqueux (de l'étape $V3$ à l'étape $V6$). De plus, nous avons montré que dans notre cas les mécanismes de rupture observés apparaissent lorsque le matériau possède un comportement visqueux. Nous avons ainsi pu décrire l'apparition et la propagation de ces mécanismes. En effet, les courbes présentant la date du pic de force en fonction de la vitesse de traction montrent en effet une bonne corrélation entre les mécanismes observés, l'évolution de la date des pics de force et les lois de puissance prédites par la théorie. Ceci nous laisse donc penser que nous avons su appréhender correctement l'essentielle de la physique du système.

Cependant, certains points restent à étudier comme la dynamique de la fracture interfaciale interne et une description de l'évolution des mécanismes de rupture lorsque l'échantillon possède encore un comportement élastique (aux temps courts). Ainsi, l'élaboration d'un modèle décrivant le comportement élastique ou élasto-plastique du matériau semble être l'étude la plus pertinente pour poursuivre ce travail ⁷.

7.6.8 Conclusion

Nous avons mis en évidence, au cours de ce chapitre, un nouveau mécanisme de rupture sur les huiles de silicones confinées sous traction : la fracture interfaciale interne.

De plus, nous avons observé une compétition entre les deux mécanismes de rupture : la cavitation et la fracture. Dans le même temps la rupture du matériau évolue d'une rupture cohésive à une rupture adhésive accompagnée de l'évolution de la courbe de force avec la disparition progressive du plateau de force.

L'originalité de la fracture est qu'elle ne peut apparaître que dans un matériau élastique. Donc nous sondons la viscoélasticité du matériau ce qui était l'un des objectifs de cette étude. De plus, nous étendons les mécanismes de rupture identifiés sur un matériau modèle et nous nous rapprochons du comportement d'un véritable adhésif.

Pour interpréter ces résultats, et tenir compte de la viscoélasticité du matériau, nous avons construit un modèle théorique basé sur un fluide de Maxwell confiné et sous traction.

Par ailleurs, nous avons calculé la cinétique de cavitation et fait apparaître plusieurs types de cavitation : la cavitation instantanée et la cavitation retardée. Cette cavitation retardée a mis en évidence l'existence d'une cavitation décorative visible mais non efficace qui semble être un mécanisme universel.

Cette cavitation décorative nous a alors permis d'expliquer l'apparition de la fracture interfaciale dans notre échantillon et nous avons pu construire un diagramme de phases complet présentant tous les régimes atteignables par un fluide de Maxwell.

Nous avons cependant du placer deux limites à notre modèle : les grandes déformations élastiques atteintes avant l'apparition d'un mécanisme de rupture, et l'apparition d'un mécanisme de rupture alors que l'échantillon est élastique. Il faudrait, dans ces cas, formuler des hypothèses supplémentaires sur la rhéologie du matériau pour pouvoir décrire son évo-

⁷voir aussi l'article : J.Teisseire, F.Nallet, P.Fabre, C.Gay, Journal of Adhesion, <http://hal.ccsd.cnrs.fr/ccsd-00095604> ou cond-mat/0609420

lution. Ces considérations sortent du cadre de cette étude. La construction d'un modèle plus global qui prendrait en compte ces hypothèses pourrait être envisagée comme l'étape suivante de cette étude.

Cependant, évoquons ici le cas d'une expérience réalisée par Sylwia Poivet sur un copolymère tribloc $P_{ABu} - P_{DMA} - P_{ABu}$. Ce matériau forme des micelles rigides de P_{DMA} dans une matrice "molle" de P_{ABU} . Il s'apparente donc énormément aux systèmes *SIS* couramment utilisés pour la réalisation de véritables adhésifs.

La courbe de force de ce matériau est proche de celle de l'huile de silicone G20M à la vitesse $V = 2$ mm/s. De plus, les images de l'échantillon prises durant la traction montrent l'apparition de cavités dans le volume, leur croissance puis l'apparition de nouvelles cavités à l'interface échantillon-indenteur qui vont décoller l'échantillon.

Interprétons à présent ces résultats. Nous précisons que les premières cavités sont décoratives et ne relaxent pas les contraintes, permettant ainsi à la fracture interfaciale d'apparaître et de se propager. Certes l'origine du ralentissement de la croissance des cavités empêchant les contraintes de relaxer est différente que ce dernier cas, mais le concept de cavitation décorative semble donc bien universel.

Enfin, ce modèle théorique permet de mettre en avant les paramètres qui vont jouer un rôle durant la rupture de l'échantillon.

Il y aura tout d'abord une première transition suivant la valeur du temps τ du matériau qui favorisera le franchissement d'un mécanisme de rupture lorsque l'échantillon est élastique ou visqueux.

Ensuite, la valeur du module élastique, de la tension de surface, de l'énergie de Dupré et de la pression extérieure influenceront sur le mécanisme de rupture qui apparaîtra. L'échantillon sera alors soumis à des contraintes suffisantes pour déclencher les mécanismes de rupture tout en ne subissant que des faibles déformations, du fait de son confinement.

Enfin l'évolution de ces mécanismes et la relaxation ultérieure des contraintes seront dépendantes des propriétés aux grandes déformations du matériau. Ils pourront favoriser la croissance des cavités ou l'apparition de fractures comme dans notre cas. L'échantillon évoluera alors vers la formation de fibrilles ou vers le décollement.

Toutes ces évolutions possibles nécessitent désormais des matériaux plus complexes et plus proches d'un véritable adhésif pour être observées. Ceci est l'objectif de la suite de cette étude, où nous avons fait le choix de renforcer nos huiles de silicones avec des particules utilisées pour l'élaboration de véritables adhésifs par les industriels.

Cinquième partie

Mélanges d'huiles de silicones et de résines MQ

Chapitre 8

Mélanges d'huiles de silicones et résines MQ

Nous cherchons à nous approcher expérimentalement d'un véritable adhésif tout en gardant pour base les huiles de silicones utilisées durant toutes nos études précédentes.

Un bon moyen pour remplir cet objectif est de renforcer la matrice de polymère fondu par des particules. Nous avons donc cherché à ajouter des particules stables dans nos huiles silicones pour étudier les propriétés rhéologiques et d'adhésion de ces mélanges.

Pour cela nous avons ajouté à nos huiles des particules utilisées dans l'industrie pour la confection d'adhésifs PSA silicones : les résines MQ fournie par Rhodia Silicones. Les industriels mélangent en effet ces particules dans des huiles de silicones de grande masse et réticulent ensuite le mélange obtenu pour obtenir des élastomères chargés en particules qui résistent au cisaillement et à la traction.

Cependant, dans notre étude, nous ne réticulerons jamais nos échantillons une fois le mélange réalisé. Aussi, une fois encore, nous ne testerons pas de véritables adhésifs PSA silicones mais un matériau qui tend vers un adhésif. De plus, durant toute cette étude nous utiliserons essentiellement l'huile de silicones 48v1M déjà utilisée durant la thèse de Sylwia Poivet. Nous avons utilisé cette huile de silicones car son comportement sous traction est bien connu par l'équipe et est représentatif de la voie de rupture propre à un matériau liquide. Ainsi nous cherchons à faire évoluer son comportement sous traction vers celui d'un liquide viscoélastique.

Nous chercherons donc à comprendre l'influence des particules sur la rhéologie et l'adhésion des mélanges et nous tenterons de corréler le comportement sous traction à la rhéologie. Nous étudierons dans une première partie l'influence de la concentration en résines MQ sur la rhéologie des mélanges et sur leur structure. Nous étudierons ensuite l'influence de la concentration en résines MQ sur l'adhésion des mélanges.

8.1 Caractérisation des mélanges huile de silicones et résines MQ

8.1.1 Les résines MQ

Les résine siloxanes viennent de la chimie des polysiloxanes (Baney R.H. ¹, 1995).

Elles sont utilisées comme adjuvants dans les formulations à base d'huile de silicones. Elles sont par exemple mélangées en grandes quantités aux huile de silicones pour apporter du tack ou de la pégosité aux adhésifs PSA silicones (Lin S.B. ², 1998).

Les résines siloxanes sont des copolymères formés de quatre types de monomères présentés dans le tableau 8.1 par une nomenclature propre aux silicones :

nom du monomère	formules chimiques du monomère
M	$R_3SiO_{1/2}$
D	$R_2SiO_{2/2}$
T	$RSiO_{3/2}$
Q	$SiO_{4/2}$

TAB. 8.1 – Nom et composition des monomères qui constituent les résines siloxanes.

Les lettres M , D , T et Q représentent donc des monomères mono-, di-, tri- et quadrifonctionnels composés d'un atome de silicium lié à un, deux, trois ou quatre atomes d'oxygène. Le radical R peut changer suivant les résines entre : (M_e : CH_3), (V_i : $CH_2 = CH$), (H) ou encore (OH).

S.B. Lin ³ (1994) a montré que les résines branchées avec des monomères T ou Q augmentent de manière importante les propriétés d'adhésion des PSA silicones.

Nous utiliserons dans notre étude une résine de type MQ. La figure 8.1 présente schématiquement la structure d'une particule de résine MQ.

Deux études récentes ont permis de mieux caractériser les résines MQ : d'une part l'étude réalisée par N. Amouroux ⁴ (1998) durant sa thèse sur une résine siloxane de type MQ fournie par Rhodia Silicone et d'autre part l'étude réalisée par M. Lamblet ⁵ (2005) qui a travaillé sur des résines similaires.

N. Amouroux a travaillé sur des anti-adhésifs formés par un élastomère de PDMS ($M_n = 16600$ g/mol) contenant de la résine MQ. Il a tout d'abord réalisé une étude élémentaire de la résine utilisée par RMN du ²⁹Si lui donnant la composition moyenne en groupements M , D^{vi} et Q . Il a de plus effectué un dosage des vinyles puis a proposé

¹Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T., *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995)

²Lin S.B., Krencensky M.A., *Proceeding of the Adhesion Society* : 21st Annual Meeting, février 1998

³Lin S.B., *J. Appl. Poly. Sc.*, **54**, 2135-2145 (1994)

⁴Amouroux N., Thèse, Université Paris VI (1998)

⁵Lamblet M., Thèse, Université Paris VI (2005)

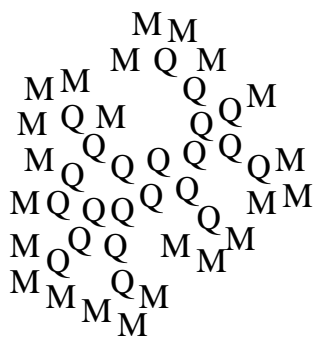


FIG. 8.1 – Schéma décrivant la formation d’une particule de résine MQ. Les liaisons covalentes ne sont pas indiquées.

une estimation de la masse de la résine par chromatographie d’exclusion stérique dans le toluène. Il a ainsi mis en évidence la grande polydispersité de la résine MQ en identifiant cinq populations de molécules. De plus, ces différentes études lui permettent de donner une formule moyenne de la résine qu’il utilise : $Si_{46}O_{61}Me_{59}Vi_2OH_1$. Enfin, il a réalisé des expériences de diffusion de rayons X qui indiquent que le rayon de giration des particules de résine MQ est compris entre 1 et 2 nanomètres. N. Amouroux décrit donc une particule de résine comme une particule de structure compacte et branchée du fait de la proportion importante de groupements Q.

Enfin, M. Lamblet a étudié l’adhésion d’un adhésif acrylique sur différents substrats dont certains contenaient des particules de résine MQ absorbées ou greffées. M. Lamblet a caractérisé la résine MQ par chromatographie d’exclusion stérique dans le toluène, microscopie à force atomique, diffusion dynamique de la lumière et diffusion des rayons X et conclut que les résines silicones sont des objets polydispersés d’une taille de quelques nanomètres (de 1 à 4 nanomètres) dont la composition chimique se résume à un cœur de silice et une fonctionnalisation par des groupements méthyles en surface.

Nous considérerons donc les particules de résine MQ que nous utilisons comme des macromolécules denses et branchées de rayon de giration nanométrique.

8.1.2 Préparation des mélanges

La préparation de nos échantillons se fait en deux étapes. Tout d’abord nous réalisons une **solution** à partir de laquelle nous préparons les **échantillons**.

Préparation des solutions

- La résine MQ est fournie (par Rhodia Silicone) diluée dans du toluène (concentration nominale : 62,9% en masse dans le toluène). Le mélange est alors limpide et incolore.
- Comme la concentration n’est pas connue de manière précise, nous commençons par évaporer le mélange initial toluène - résine dans un flacon pendant cinq jours à l’air

puis cinq jours sous vide pour enlever toute trace du solvant. La résine devient alors dure et transparente. De nombreuses fractures se développent durant l'évaporation.

- On pèse la masse de la résine séchée puis on ajoute la masse d'huile de silicones requise pour atteindre la concentration souhaitée.
- On ajoute ensuite du toluène pour parvenir à homogénéiser le mélange des deux constituants [huile de silicones - résine MQ], ainsi que pour faciliter la préparation ultérieure des échantillons. Dans tous les cas, nous avons ajouté du toluène pour obtenir une solution composée en masse de 50% de toluène et de 50% des autres composés.
- La solution est alors agitée fortement à la main puis avec un agitateur magnétique pendant un jour jusqu'à ce qu'elle devienne homogène. La solution est alors limpide et incolore.

Plusieurs solutions de différentes fractions massiques de résine MQ dans l'huile de silicones 48v1M ont ainsi été réalisées : 25%, 40%, 45%, 50%, 60% et 75%.

Une autre solution à 50% de résines MQ dans l'huile a été réalisée sans la première étape d'évaporation du toluène c'est-à-dire en rajoutant directement la masse requise d'huile de silicones au mélange résine - toluène. Il existe donc une incertitude (au plus de 2%) sur la concentration en résine dans cette solution. Nous appellerons dans la suite de ce chapitre cette solution : 50% *n*.

Préparation des échantillons

Avant chaque expérience nous prélevons une masse connue de la solution étudiée que l'on dépose sur une plaque support.

Nous attendons ensuite l'évaporation totale du toluène. Pour cela nous laissons tout d'abord la goutte de solution à l'air libre jusqu'à ce que la masse de la goutte ne varie plus à la précision de la balance près : 0,1 mg (la durée de cette étape est typiquement de 40 min pour les échantillons utilisés pour les expériences de traction). Puis la goutte est dégazée dans un dessiccateur sous vide (5.10^{-4} atm) pendant typiquement 40 min.

Nous obtenons enfin notre échantillon : une goutte de solution séchée à savoir un mélange d'huile de silicones 48v1M et de résines MQ, dépourvu de toluène.

Le vieillissement

Nous avons remarqué que les propriétés de nos échantillons évoluaient dans le temps.

Or, les solutions ont toujours été réalisées de la même manière. De même, les échantillons ont été préparés suivant le même protocole et toujours juste avant de faire l'expérience (rhéologie ou traction).

Les différences observées, entre deux expériences identiques réalisées à deux dates différentes, ne peuvent donc venir que du délai qui existe entre la réalisation de la solution et le prélèvement effectué pour faire l'échantillon. Le vieillissement a donc lieu dans la solution.

Il faut préciser qu'aucune séparation de phase entre l'huile de silicones, la résine MQ et le toluène n'a été observée au cours du temps. La solution reste transparente et limpide.

Nous indiquerons donc pour toutes nos expériences le délai entre la préparation de la solution et la date de l'expérience, date à laquelle nous préparons l'échantillon.

8.1.3 Caractérisation des matériaux

Afin d'identifier la structure des résines MQ et celle de nos mélanges, nous avons utilisé deux techniques expérimentales : la diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) et la diffusion dynamique de la lumière.

Principe de la diffusion

Lorsqu'on soumet un échantillon de matière à un faisceau (lumineux ou de rayons X), une partie du faisceau est absorbée, une autre est transmise sans modification du vecteur d'onde et une troisième partie est diffusée, c'est-à-dire que la direction du vecteur d'onde associée au rayonnement a été modifiée. Si, pour la partie du faisceau diffusé, seule la direction du vecteur d'onde a été modifiée (module inchangé), la diffusion est dite élastique.

Une expérience de diffusion élastique consiste à étudier le spectre de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} défini comme la différence entre le vecteur d'onde incident \vec{k}_i et le vecteur d'onde diffusé \vec{k}_d (voir la figure 8.2).

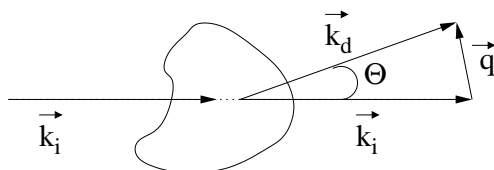


FIG. 8.2 – Géométrie de la diffusion

On a alors :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (8.1)$$

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_d - \vec{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (8.2)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayon X et 2Θ est l'angle de diffusion.

Le signal mesuré à l'angle Θ est alors relié à l'intensité par :

$$I(\vec{q}) \propto \left\langle \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \right\rangle \quad (8.3)$$

Rayon X

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées au Centre de recherche Paul-Pascal sur un montage Nanostar (Bruker, Allemagne). Nous allons d'abord présenter le montage puis les résultats obtenus pour des solutions diluées de résine et enfin les résultats concernant les mélanges.

Montage

Le générateur de rayons X est une lampe à vide à anode de cuivre. La raie K_α du cuivre est sélectionnée par un monochromateur focalisant (miroir de Göbel). Le faisceau incident est collimaté par un système à trois diaphragmes circulaires.

Les photons X incidents ont une longueur d'onde égale à 0,154 nm (K_α du cuivre).

Enfin, le détecteur est un détecteur deux dimensions à gaz, de dimension : 1024 sur 1024 pixels.

Les expériences ont été réalisées avec une distance échantillon - détecteur de 1 mètre dans la configuration des petits angles. Ainsi, compte-tenu des dimensions du piège à faisceau et du détecteur, le domaine des vecteurs d'onde accessibles est typiquement compris entre 0,01 \AA^{-1} et 0,2 \AA^{-1} .

Résultats et discussion

Nous allons présenter tout d'abord l'étude réalisée sur la résine MQ seule puis pour un échantillon. Pour cela nous avons préparé deux mélanges de résines MQ diluées dans du toluène :

- le premier mélange est préparé directement à partir de la solution mère fournie par Rhodia Silicone en ajoutant la quantité de toluène nécessaire au mélange pour atteindre une concentration de 4% en masse de résine MQ dans le toluène,
- le second mélange est préparé en faisant préalablement sécher la solution mère. Nous récupérons ensuite la résine MQ séchée que l'on dissout dans du toluène afin d'atteindre un mélange à la bonne concentration (4% en masse de résine MQ dans le toluène).

La figure 8.3 montre les spectres obtenus pour les deux mélanges.

On remarque une différence aux petits angles entre les deux spectres de $q_{min} = 0,01 \text{\AA}^{-1}$ jusqu'au $q = 0,016 \text{\AA}^{-1}$. Ensuite les deux spectres se superposent.

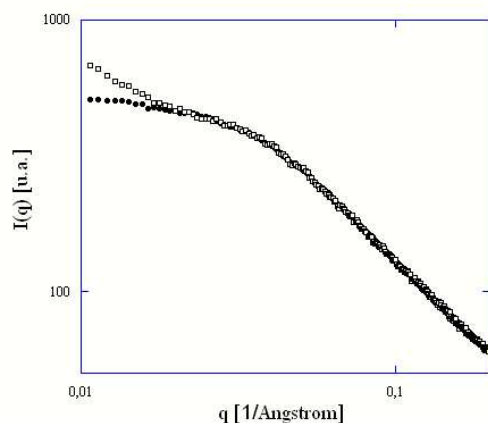


FIG. 8.3 – Intensité diffusée par de la résine MQ diluée à 4% dans du toluène. Les ronds pleins (●) représentent le signal du premier mélange composé de la solution mère diluée. Les carrés ouverts (□) représentent le second mélange composé de résine MQ préalablement séchée avant d’être diluée dans le toluène. L’intensité diffusée par la seconde solution a été multipliée par un facteur arbitraire pour être comparable aux grands angles à celle diffusée par le première mélange.

L’analyse des spectres aux petits angles de solutions diluées renseigne sur le rayon de giration des particules. D’après la loi de Guinier l’intensité diffusée par des particules dépend peu aux petits angles de la forme exacte de la particule mais seulement de son rayon de giration qui est une mesure de l’étendue spatiale des centres diffuseurs de la particule autour de son barycentre :

$$V_{part}R_G^2 = \int (\vec{r} - \vec{r}_{bary})^2 dr^3 \quad (8.4)$$

$$I_{q \rightarrow 0} \longrightarrow I_0 e^{-\frac{1}{3}q^2 R_G^2} \quad (8.5)$$

La figure 8.4 présente l’intensité en fonction de q^2 pour le premier mélange.

La pente du tracé en coordonnées logarithmiques pour l’intensité, quadratiques pour le vecteur d’onde, donne la valeur du rayon de giration de la résine MQ. On trouve un rayon de giration $R_G = 2,6$ nm qui est proche des valeurs obtenues par N. Amouroux (Amouroux, 1998) durant sa thèse avec un rayon de giration estimé (suivant la fraction étudiée dans la distribution des tailles) entre 1 et 3,3 nm.

Dans le cas du deuxième mélange, la remontée aux plus petits angles indique que des particules de taille supérieure sont présentes. Il est possible que cela soit dû à l’étape de

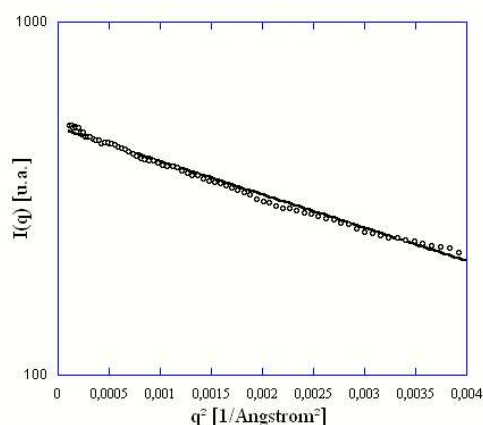


FIG. 8.4 – Tracé de Guinier pour la résine MQ provenant du second mélange (résine préalablement séchée). La pente est proportionnelle au tiers du carré du rayon de giration de la résine MQ.

séchage de la résine MQ. Des agrégats de résines MQ formés durant l'évaporation du toluène restent lors de la redilution de la résine MQ dans le toluène.

Pour les deux mélanges, on observe pour $q \geq 0,004 \text{ \AA}^{-1}$ une décroissance de l'intensité voisine de q^{-1} . Une telle variation de l'intensité est caractéristique d'objets ayant la forme de bâtonnet de section négligeable devant leur longueur. Cependant, dans sa thèse, N. Amouroux (Amouroux, 1998) a montré que la résine MQ était très polydisperse. Il a pu identifier cinq populations de particules de différentes tailles. Il a alors étudié chaque population par diffusion des rayons X et a mis en évidence pour toutes les populations une évolution de l'intensité en q^{-2} aux grands angles. N. Amouroux justifie cette loi de puissance par la présence d'agrégats fractals de résines MQ. Il est possible que, dans notre cas, l'intensité mesurée soit la somme des intensités diffusées par les différentes populations. Ainsi la polydispersité pourrait modifier la variation en q^{-2} de l'intensité aux grands angles en q^{-1} .

Enfin nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X sur l'échantillon 50% n : mélange d'huile de silicones 48v1M et de résines MQ. La figure 8.5 présente le spectre obtenu sur cet échantillon.

Nous pouvons observé tout d'abord une remonté de l'intensité aux petits angles entre $q_{min} = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 0,017 \text{ \AA}^{-1}$ qui peut être due à l'agrégation des résines MQ.

La suite du spectre est ensuite comparé à l'évolution de l'intensité pour une solution de polymère semi-diluée :

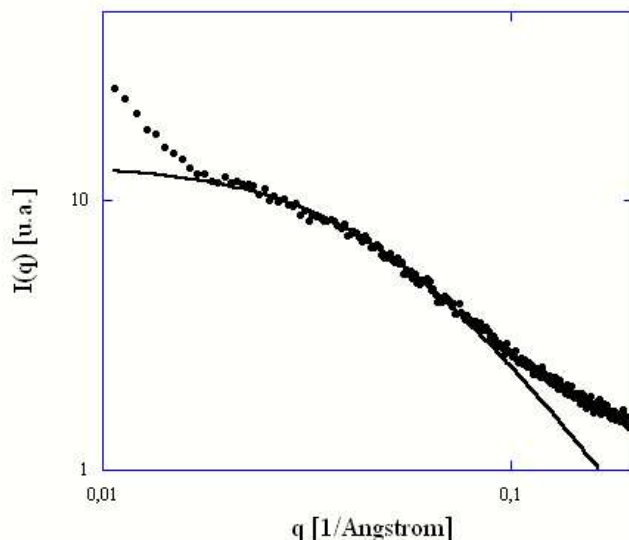


FIG. 8.5 – Spectre RX d'un échantillon du mélange 50% *n*. La ligne continue représente l'évolution de l'intensité pour une solution de polymère semi-diluée (équation 8.6) avec $A \simeq 13,5$ et $\xi \simeq 21$.

$$I(q) \sim \frac{A}{1 + q^2 \xi^2} \quad (8.6)$$

avec $q\xi \leq 1$ et où A est un facteur numérique, et ξ la longueur de corrélation, à savoir la distance typique entre points de contact entre chaînes dans le milieu. On trouve dans notre cas : $A \simeq 13,5$ et $\xi \simeq 21$ valable pour $q \leq 0,05 \text{ \AA}^{-1}$. L'estimation de l'intensité par l'équation 8.6 semble correcte et montre que l'échantillon est comparable à une solution de polymère semi-dilué par la présence des résines MQ.

Enfin aucun signe de structure ou de forme n'est identifiable dans notre matériau. Les résines MQ ne semblent donc pas se structurer dans l'huile de silicones.

Une fois encore, ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par N. Amouroux (Amouroux, 1998). Cependant il a aussi effectué des expériences de diffusion des rayons X sur des mélanges d'huile de silicones et de résines MQ réticulés. En étudiant le facteur de structure de ces élastomères, il observe un pic d'intensité qui n'évolue pas en fonction de la concentration en résine dans l'élastomère mais qui évolue par contre avec le gonflement par solvant de l'élastomère. De plus, la longueur de corrélation déterminée par le maximum des pics de diffusion semble proche de la longueur d'une chaîne de polymère. N. Amouroux émet donc l'hypothèse que la distance de corrélation apparaissant dans le système soit introduite par la chaîne de polymère.

Conclusion

Nous pouvons donc conclure que les résines MQ sont des particules polydisperses de rayon de giration moyen $R_G = 2,6$ nm.

De plus, les expériences de rayons X réalisées sur la solution mère diluée montrent que les résines MQ sont stables dans le toluène. Elles ne s'agrègent pas avec le temps.

Il semble cependant que la phase d'évaporation du toluène entraîne la formation d'agrégats de résines MQ. De plus, ces résultats indiquent que des agrégats seraient présents dans nos solutions, et donc nos échantillons, dès leur préparation à cause du protocole utilisé. Seule la solution 50% n n'est pas concernée car elle est préparée directement à partir de la solution mère dans laquelle nous avons vu que les résines MQ sont stables.

Ainsi, la remontée aux petits angles observés sur le spectre de l'échantillon 50% n semble indiquer que les résines MQ s'agrègent dans la solution. Il est possible qu'un mécanisme de déplétion se mette en place quand on ajoute de l'huile de silicones avec les résines MQ et le toluène et entraîne l'agrégation des résines MQ.

Enfin, les résines MQ ne se structurent pas dans l'huile de silicones.

Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière ou diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL) est une technique permettant de mesurer les fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée et d'accéder ainsi à la dynamique des systèmes (Berne et Pecora⁶, 1976).

La dynamique des fluctuations de l'intensité I_ϕ , pour un angle de diffusion ϕ donné, peut être caractérisée par sa fonction d'autocorrélation $C(t)$. Cette fonction est indicatrice de la façon dont dépendent l'une de l'autre les valeurs de I_ϕ à deux instants différents.

Dans le cas de solutions diluées de polymères à distribution étroite assimilés à des particules sans interactions, cette fonction est donnée par l'équation 8.7 et permet d'accéder au rayon hydrodynamique R_H de la macromolécule :

$$C(t) = \alpha(1 + \beta e^{-2\Gamma t}) \quad (8.7)$$

où α est la base, β est une constante dépendante de l'appareillage et Γ la fréquence de relaxation telle que :

$$\Gamma = q^2 D_0 \quad (8.8)$$

avec \vec{q} le vecteur de diffusion défini précédemment par l'équation 8.1. D_0 est le coefficient de diffusion et est relié au rayon hydrodynamique R_H des macromolécules par la relation d'Einstein-Stokes selon la relation suivante :

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (8.9)$$

⁶Berne B.J., Pecora R., *Dynamic light scattering*, Wiley-interscience, New York (1976)

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T est la température (K), η est la viscosité du solvant.

Détails expérimentaux

Le dispositif que nous avons utilisé est équipé d'un laser Krypton, qui fournit une lumière incidente de longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = 647,1 \text{ nm}$ et dont la puissance est variable jusqu'à 800 mW. Les photons diffusés sont détectés par un photomultiplicateur et le signal est enregistré et analysé par un corrélateur numérique Brookhaven Instrument 9000. Les systèmes à étudier sont contenus dans des cellules cylindriques en verre de 7 mm de diamètre. Afin d'éviter quasi-totalement la réflexion du faisceau laser sur les cellules, ces dernières sont placées au centre d'une cuve cylindrique (thermostatée) contenant de la décaline dont l'indice de réfraction ($n = 1,47$) est très proche de celui du verre.

Les expériences de DQEL ont été effectuées sur la résine MQ préalablement séchée ou non et sur les échantillons : 50%, 50% n et 60%. Les mélanges ont été préparés en diluant les échantillons dans le toluène ($n = 1,5$; $\eta = 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$) à la concentration de 5% en matière active pour être dans le régime dilué (particules sans interactions). Les expériences ont été réalisées à 25 degrés Celsius pour différents angles de diffusion ϕ : 45, 60, 90, 120 et 140 degrés afin de vérifier la dépendance angulaire des fréquences de relaxation Γ .

Résultats

La figure 8.6 présente le spectre de diffusion dynamique de la lumière obtenu sur la résine MQ non préalablement séchée diluée à 5% dans le toluène. Pour ajuster précisément ce spectre nous avons utilisée la fonction de corrélation donnée par l'équation 8.10. Il s'agit d'une exponentielle dite "étirée" qui ajoute un paramètre γ supplémentaire à l'exponentielle simple (voir l'équation 8.7) :

$$C(t) = \alpha(1 + \beta e^{-2(\Gamma t)^\gamma}) \quad (8.10)$$

où α est la base, β est une constante dépendante de l'appareillage, Γ la fréquence de relaxation définie par l'équation 8.8 et γ le paramètre supplémentaire.

Afin de vérifier la dépendance angulaire des fréquences de relaxation Γ nous avons représenté Γ en fonction q^2 . Comme l'illustre la figure 8.7, l'ajustement des courbes $\Gamma = f(q^2)$ par une droite passant par l'origine est correct. Le coefficient D_0 , à partir duquel nous avons calculé le R_H de la résine MQ a été déterminé en mesurant la pente de cette droite.

On peut alors calculer le rayon hydrodynamique : $R_H = 1,7 \text{ nm}$ ce qui est cohérent avec le rayon de gyration obtenu dans les expériences de rayon X.

Le paramètre γ , nécessaire pour bien ajuster les fonctions d'autocorrélation indique que nous n'avons pas une solution monodisperse diluée. Nous savons cependant que la résine MQ est très polydisperse ce qui peut expliquer le rôle de ce paramètre. La figure 8.8 montre

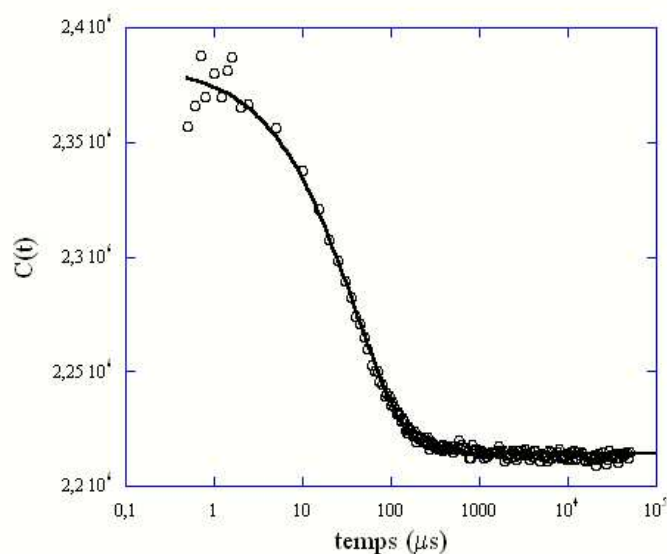


FIG. 8.6 – Spectre de diffusion dynamique de la lumière à $\phi = 45$ degrés de la résine MQ diluée à 5% dans du toluène. La courbe en trait plein est l'ajustement selon l'équation 8.10 ($\alpha = 2,21 \cdot 10^6$, $\beta = 0,077$, $\Gamma = 0,0102 \mu s^{-1}$ et $\gamma = 0,77$).

que le paramètre γ reste constant en fonction de q^2 .

Nous avons réalisé des expériences identiques sur la résine MQ préalablement séchée. Les spectres ont été ajustés avec une fonction de corrélation similaire à celle utilisée pour l'huile de silicone non séchée (équation 8.10). On trouve alors un seul rayon hydrodynamique $R_H = 1,3$ nm et le paramètre γ reste constant en fonction de q^2 . On n'observe donc pas d'agrégats de taille plus importante que celle des résines MQ non agrégée.

De même, nous avons réalisé des expériences identiques sur des mélanges préparés à partir de l'échantillon 50% n. On trouve alors un rayon hydrodynamique $R_h = 4,4$ nm.

Enfin, deux autres séries d'expériences ont été faites sur les mélanges préparés à partir des échantillons 50% et 60%. Les spectres présentaient alors deux bosses distinctes. L'analyse du spectre montre que l'une des bosses correspondait à des particules de rayon hydrodynamique $R_H = 2,4$ nm dans le cas de l'échantillon 50% et $R_H = 2$ nm dans le cas de l'échantillon 60%. Dans les deux cas, la deuxième bosse n'amène à aucun rayon hydrodynamique et disparaît aux grands angles. Cette deuxième bosse est probablement due à des artéfacts du montage (pas de variation en q^2 de la fréquence de relaxation).

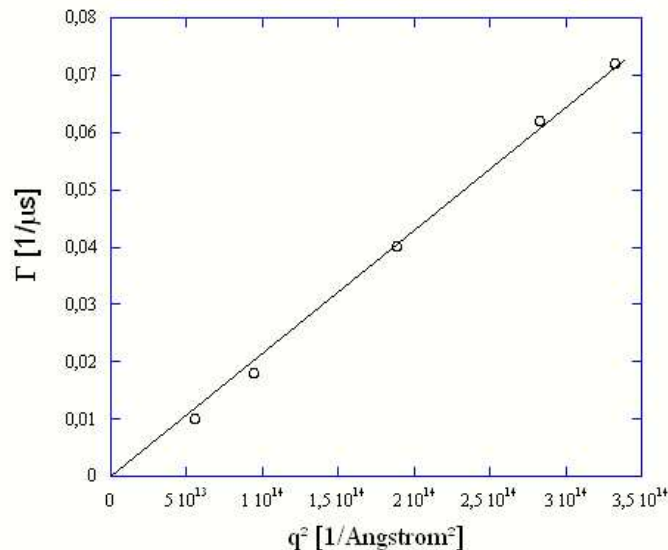


FIG. 8.7 – Evolution de Γ en fonction de q^2 . La pente de la droite est $D_0 = 2,16 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Discussion

Ces expériences permettent de donner une taille moyenne de la résine MQ : les rayons X donnent, dans le cas de la résine non préalablement séchée, $R_G = 2,6 \text{ nm}$ et la diffusion dynamique de la lumière donne $R_H = 1,7 \text{ nm}$.

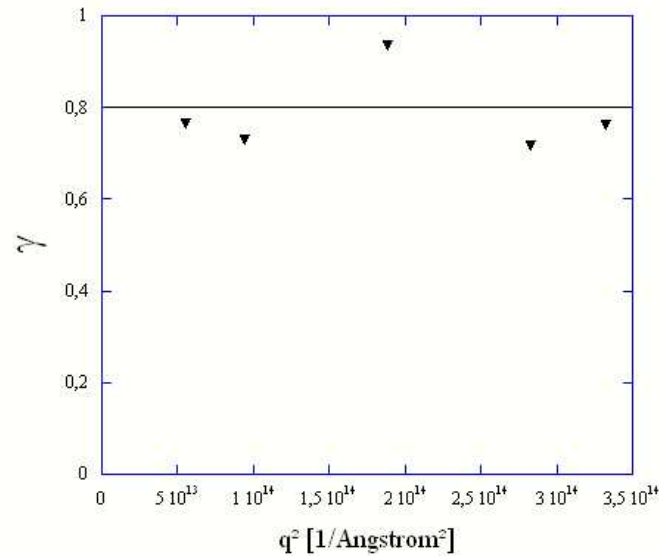
Le rayon de giration d'une chaîne de PDMS dans un fondu est environ :

$$R_G = \frac{a}{\sqrt{6}} N^{\frac{1}{2}} \quad (8.11)$$

où $a \simeq 0,5 \text{ nm}$ est la taille efficace du monomère et N est le degré de polymérisation.

Nous pouvons calculer l'indice de polymérisation de notre polymère en faisant le rapport entre la masse du polymère $M_n = 120000 \text{ g/mol}$ et la masse d'un monomère de PDMS (SiOC_2H_6) $M_n = 74 \text{ g/mol}$. On trouve $N \simeq 1622$. On peut alors calculer le rayon de giration $R_g \simeq 8,2 \text{ nm}$. Le rayon de giration de la résine est donc inférieur à celui du PDMS.

N. Amouroux donne une formule moyenne de sa résine MQ : $\text{Si}_{46}\text{O}_{61}\text{Me}_{59}\text{Vi}_2\text{OH}_1$. La masse d'une particule de résine est alors $M_n = 3220 \text{ g/mol}$. Si l'on prend cette valeur pour notre résine MQ et connaissant la masse d'une chaîne de PDMS nous pouvons calculer la fraction molaire de résine ϕ dans nos différents mélanges :

FIG. 8.8 – Evolution du paramètre γ en fonction de q^2 .

$$\phi = \frac{n_{resine}}{n_{resine} + n_{PDMS}} = \frac{\frac{\Phi}{Mn_{resine}}}{\frac{\Phi}{Mn_{resine}} + \frac{(1-\Phi)}{Mn_{PDMS}}} \quad (8.12)$$

où Φ est la fraction massique en résine, Mn_{resine} est la masse moléculaire de la résine et Mn_{PDMS} est la masse moléculaire de la chaîne de PDMS. Le tableau 8.2 montre le nombre de particules de résine pour une chaîne de PDMS (Ω) pour nos différents mélanges :

$$\Omega = \frac{n_{resine}}{n_{PDMS}} = \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (8.13)$$

Φ	25%	40%	45%	50%	60%
ϕ	0,925	0,961	0,968	0,974	0,982
Ω	12	24,5	30	37,5	54,5

TAB. 8.2 – Fraction massique en résine (Φ), fraction molaire (ϕ) et nombre de particules de résine pour une chaîne de PDMS (Ω) pour les différents échantillons réalisés.

Dans le cas d'une résine MQ de taille et de masse (supposée égale à celle déterminée par N. Amoureux) homogène nous passons donc de 12 particules pour une chaîne de PDMS

pour un mélange contenant 25% en masse de résine dans l'huile de silicones à 54,5 particules pour une chaîne pour un mélange à 60%.

Les expériences de diffusion dynamique de la lumière réalisées sur la résine MQ préalablement séchée donne un rayon hydrodynamique légèrement inférieur à celui mesuré sur la résine non séchée. Ces deux résultats semblent donc cohérents. On peut remarquer cependant que l'on n'a pas observé la présence de particules de grandes tailles comme aux rayons X. Il est possible cependant que des agrégats se trouvent au fond de la cellule l'expérience ayant lieu quelques jours après la préparation de celle-ci pour éviter la diffusion de la lumière par les poussières.

Dans les faits, la résine MQ doit être très polydisperse (Amouroux, 1998) et l'étape d'évaporation de la solution mère entraîne la formation d'agrégats qui restent après redilution (spectre RX). Les solutions (et les échantillons) sont donc un mélange complexe de particules de différentes tailles dispersées ou agrégées avec des chaînes de polymères de plus grande taille. Les proportions de résines MQ pour une chaîne de polymères sont donc en plus dépendantes du taux d'agrégation des résines MQ entre elles.

Les spectres de diffusion dynamique de la lumière obtenus sur les mélanges préparés à partir des échantillons 50% et 60% présentent des objets de taille identique comprise entre 2 nm et 2,4 nm et supérieure à celle de la résine MQ. Ces objets peuvent être des agrégats de résines ou les chaînes de polymères.

De plus, les spectres obtenus sur le mélange préparé à partir de l'échantillon 50% n montrent des objets de taille unique de rayon hydrodynamique $R_H = 4,4$ nm. Ces objets sont plus grands que les résines MQ mais aussi que les objets identifiés dans les échantillons 50% et 60%. Il semble donc que ces objets ne peuvent pas être les chaînes de polymères car ils n'ont pas été observés lors des expériences réalisées sur les échantillons 50% et 60%. Il est donc probable qu'ils soient des agrégats de résines MQ.

Ces expériences de diffusion dynamique de la lumière semblent donc confirmer que les résines MQ s'agrègent dans la solution. Il est cependant possible que la taille de ces agrégats diminue à cause de la redilution lors de la préparation des mélanges pour les expériences de diffusion.

Cette agrégation dans la solution peut être l'une des origines du vieillissement. Il est cependant difficile de conclure précisément sur cette question et d'autres expériences de caractérisation seraient à faire.

On peut cependant conclure que les résines MQ semblent s'agréger dans les solutions. Que celles-ci possèdent, dès leur préparation, des agrégats de résines MQ dûs à l'étape de séchage de la solution mère dans le protocole (sauf pour la solution 50% n). Enfin, que les résines sont des particules de 1 ou 2 nm, plus petites que les chaînes de polymères.

8.1.4 Rhéologie des échantillons

Les mesures rhéologiques ont été effectuées avec un rhéomètre TA Instruments AR2000 fonctionnant en contrainte imposée. La géométrie utilisée est une géométrie cône-plan (le diamètre du cône est de 20 mm et l'angle de 4 degrés).

Deux types d'expériences ont été réalisées sur les mélanges :

- **une expérience en écoulement stationnaire** pour laquelle nous mesurons la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Nous attendons pour chaque mesure d'être dans un régime d'écoulement stationnaire. Pour cela, pour un taux de cisaillement donné, la valeur de la viscosité doit être similaire trois fois de suite à 3% près. La valeur de la viscosité est comparée toutes les 10 secondes.
- **une expérience de viscoélasticité linéaire** pour mesurer les deux modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire (balayage entre 5.10^{-3} et 10^2 rad/s). Nous nous sommes toujours assurés de travailler dans le domaine linéaire. Pour cela, nous avons préalablement mesuré les modules G' et G'' à fréquence fixe (typiquement 0.1, 1, 10 et 100 Hz) en fonction de la contrainte (σ entre 0.05 et 1000 Pa). La déformation typique retenue dans la zone linéaire est au plus de 1%.

Les expériences ont été réalisées sur les échantillons 25%, 40%, 45%, 50% et 60%.

Nous attendons toujours la relaxation de la force normale due à la mise en place du cône (allant de quelques minutes pour les faibles concentrations à un jour pour le mélange à 60%).

Les échantillons étant très collants, nous ne pensons pas avoir de glissement aux parois durant les expériences de rhéologie. Il peut cependant arriver, pour les grands taux de cisaillement durant une expérience d'écoulement stationnaire, que le matériau se fracture. Les points expérimentaux pour lesquels la fracture peut avoir eu lieu ne sont pas pris en considération.

Enfin, le tableau 8.3 présente les principaux résultats obtenus et l'âge des échantillons lors de nos expériences.

Écoulement stationnaire

Les figures 8.9 et 8.10 présentent les courbes d'écoulement stationnaire des différents échantillons et l'évolution de la force normale durant les expériences.

On observe une augmentation de la viscosité en fonction de la concentration en résine dans l'échantillon (voir tableau 8.3). Cette augmentation est importante (supérieure à un ordre de grandeur) entre les échantillons comportant 45% et 50% de résine MQ et est accompagnée d'un changement dans l'allure des courbes d'écoulement stationnaire :

- Les échantillons de concentration inférieure ou égale à 45% présentent un plateau newtonien sur une grande gamme de taux de cisaillement suivi d'une décroissance aux grands taux de cisaillement. L'allure de la courbe d'écoulement stationnaire de ces échantillons est comparable à celle de l'huile de silicone seule. La valeur de la viscosité augmente légèrement avec la concentration en résine (voir tableau 8.3).

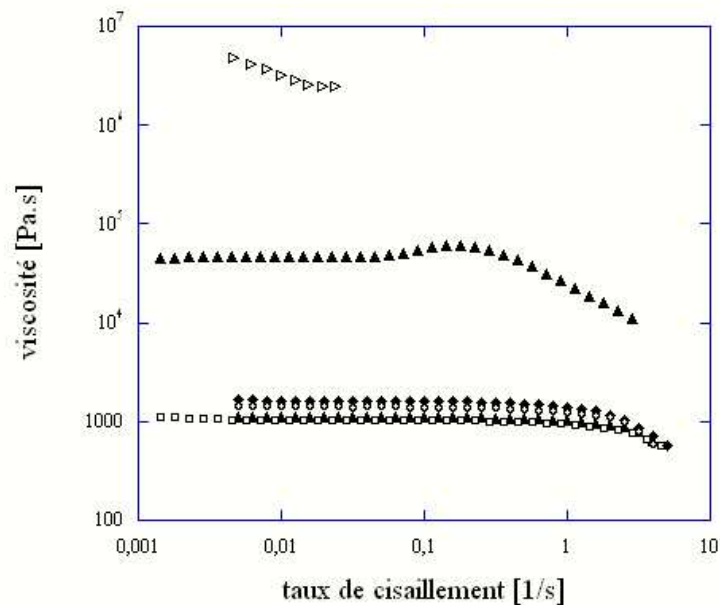


FIG. 8.9 – Expérience d’écoulement stationnaire sur les mélanges huile de silicones 48v1M et résine MQ. Les différentes courbes sur les figures représentent différentes concentrations de résine MQ dans l’huile de silicones 48v1M : 0% (huile seule, (\blacktriangledown)), 25% (\square), 40% (\blacklozenge), 45% (\circ), 50% (\blacktriangle) et 60% (\triangleright)

- La viscosité de l’échantillon composé à 50% de résines MQ et de PDMS présente un plateau newtonien ($\eta \simeq 46500$ Pa.s) jusqu’au taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 0,045$ s^{-1} puis une augmentation de la viscosité atteignant une viscosité de $\eta = 61400$ Pa.s pour un taux de cisaillement de $\dot{\gamma} = 0,18$ s^{-1} avant de décroître suivant une pente d’exposant $\alpha \simeq 0,7$.
- Enfin, la viscosité de l’échantillon composé à 60% de résines MQ n’a pu être mesurée que sur un petit domaine de taux de cisaillement à cause de la résistance de l’échantillon, le couple nécessaire pour continuer l’expérience devenant trop important pour le rhéomètre. On observe que la viscosité mesurée est très importante et décroît quand le taux de cisaillement augmente.

On peut remarquer que la force normale augmente de manière identique pour les échantillons de concentration inférieure ou égale à 45%. Elle devient non négligeable lorsque la viscosité décroît aux grands taux de cisaillement. Elle augmente de manière très importante pour les concentrations 50% et 60%. On notera enfin la décroissance de la force normale pour la concentration 50% qui accompagne la chute de la viscosité.

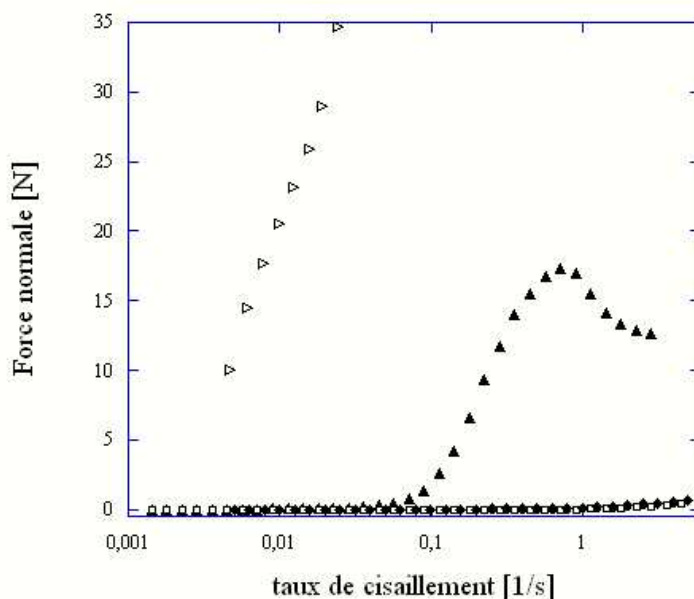


FIG. 8.10 – Évolution de la force normale au cours des expériences d'écoulement stationnaire. Les différentes courbes sur les figures représentent différentes concentrations de résine MQ dans l'huile de silicone 48v1M : 25% (\square), 40% (\blacklozenge), 45% (\circ), 50% (\blacktriangle) et 60% (\blacktriangleright)

Ces résultats montrent que l'évolution, en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, de la viscosité des échantillons de concentration en résine inférieure ou égale à 45% est identique à celle de l'huile de silicone seule. La présence d'un plateau newtonien montre que l'on trouve un comportement identique à celui des chaînes de polymères seules. De même, la décroissance aux grands taux de cisaillement qui n'est pas due à la fracture (la force normale continue d'augmenter, voir la figure 8.10), peut venir de la rhéofluidification de l'huile de silicones. Les résines MQ n'influent donc que très légèrement sur la rhéologie des échantillons en augmentant faiblement la valeur de la viscosité du fait de la gêne qu'elles peuvent occasionner sur l'écoulement des chaînes de polymères.

À la concentration de 50%, l'augmentation impressionnante de la viscosité et le rhéoépaississement, suivis de la chute de viscosité sont des preuves nettes de la présence des résines MQ dans le mélange. Cependant, la présence d'un plateau newtonien montre qu'aux faibles taux de cisaillement, l'écoulement des chaînes de polymères domine. Il y a donc une interaction très forte à cette concentration entre les chaînes de polymères et les particules de résine MQ.

Enfin, la décroissance observée pour la concentration de 60% aux faibles taux de cisaillement peut être attribuée à des agrégats qui se déforment et se cassent graduellement

sous le cisaillement imposé. Les résines MQ tiennent ici une place prépondérante dans la rhéologie du matériau.

Mélanges	0%	25%	40%	45%	50%	60%
âge de l'échantillon (jours)	–	8	8	21	21	45
$\omega_{\text{croisement}}$ (rad/s)	131	124	164	121	630	2,6
$\tau_{\text{croisement}}$ (s)	0.048	0.051	0.038	0.052	0,01	2,398
η (Pa.s)	1080	1017	1630	1386	46500	$\simeq 2.10^6$

TAB. 8.3 – Principaux résultats des expériences de rhéologie réalisées sur les échantillons. L'âge de nos échantillons indique le délai existant entre la date de préparation de la solution et la date de l'expérience de rhéologie.

Viscoélasticité linéaire

Les expériences de viscoélasticité linéaire sont présentées sur la figure 8.11. On peut observer une faible augmentation des modules dynamiques pour les concentrations inférieures ou égales à 45%, suivie d'une forte augmentation aux concentrations de 50% et de 60%. On retrouve donc dans ces expériences de viscoélasticité linéaire une évolution des propriétés rhéologiques des mélanges en fonction de la concentration identique à celle observée dans les expériences d'écoulement stationnaire : les propriétés changent brutalement entre les concentrations de 45% et de 50%.

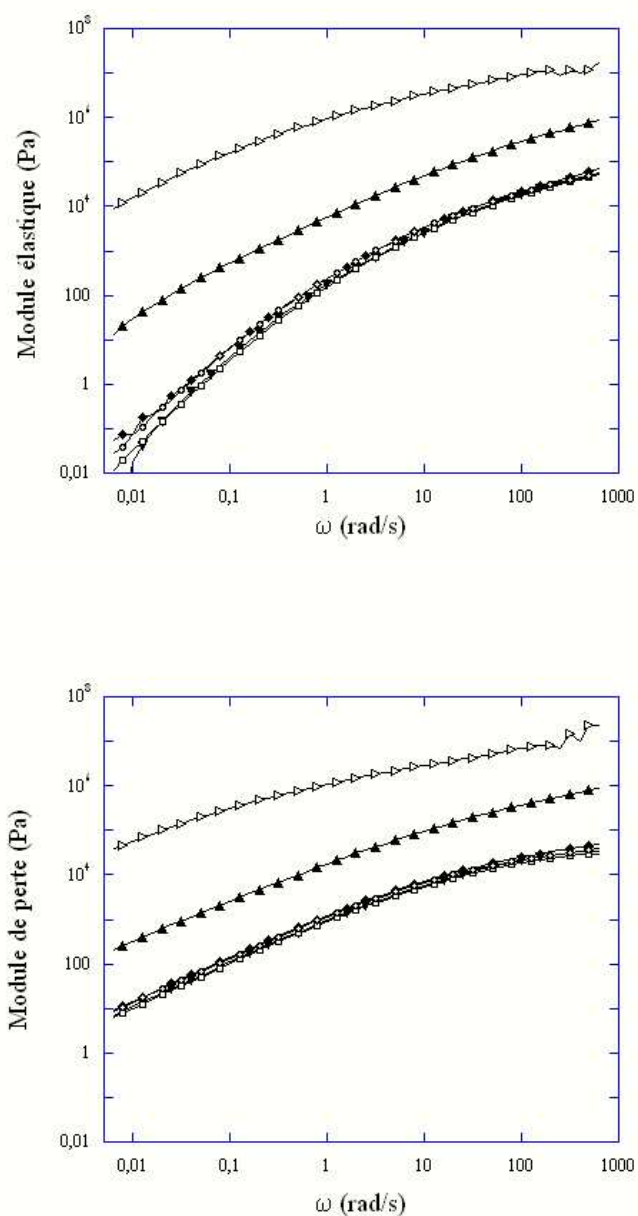


FIG. 8.11 – Expérience de viscoélasticité linéaire sur les échantillons d’huile de silicones 48v1M et résine MQ. La figure du haut présente le module élastique $G'(\omega)$, la figure du bas présente le module de pertes $G''(\omega)$. Les courbes représentent différentes concentrations de résine MQ dans l’huile de silicones 48v1M : 0% (huile seule, (\blacktriangledown)), 25% (\square), 40% (\blacklozenge), 45% (\circ), 50% (\blacktriangle) et 60% (\triangleright).

La figure 8.12 présente les modules dynamiques G' et G'' des échantillons à 45%, 50% et 60%. Les modules dynamiques des échantillons de concentration inférieure à 45% ne sont pas montrés car ils sont proches de ceux de l'échantillon à 45%.

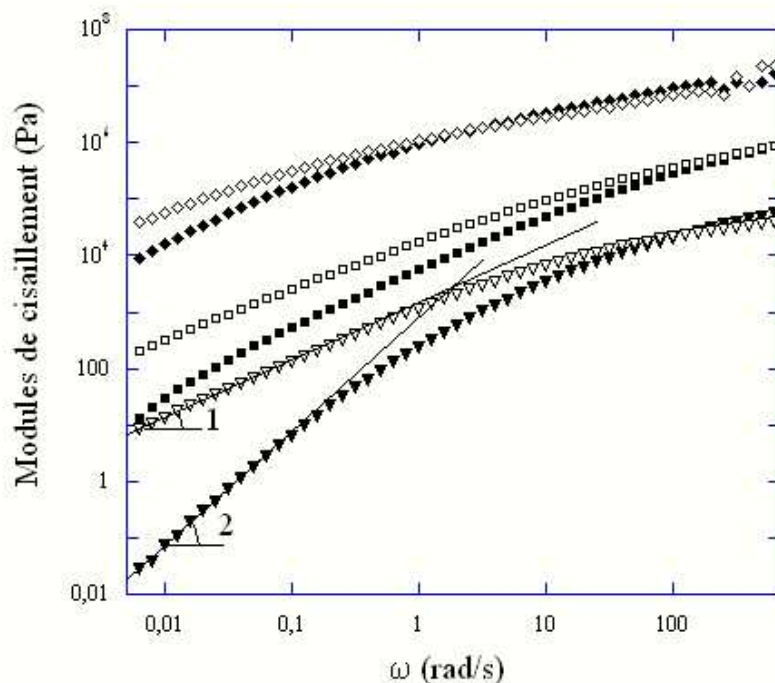


FIG. 8.12 – Expériences de viscoélasticité linéaire sur les échantillons d’huile de silicones 48v1M et résine MQ aux concentration de 45% (triangles (\blacktriangledown) et (∇)), 50% (carrés (\blacksquare) et (\square)) et 60% (losanges (\blacklozenge) et (\lozenge)). Les symboles fermés représentent les modules élastiques G' et les symboles ouverts les modules de pertes G'' . Les deux lignes continues sont un guide pour l’œil montrant les pentes (ω^2 et ω) des deux modules dynamiques de l’échantillon à 45%.

L’échantillon à 45% se comporte comme un liquide viscoélastique. Aux faibles fréquences, G' et G'' varient avec la fréquence suivant une loi en ω^2 et ω respectivement et les deux modules se croisent à la fréquence $\omega_{\text{croisement}} = 121$ rad/s. On peut alors calculer la valeur de la viscosité avec $G'' = \eta\omega$. On obtient $\eta \simeq 1167$ Pa.s qui est proche de la viscosité déterminée avec l’expérience d’écoulement stationnaire. Le comportement de cet échantillon est similaire à celui de l’huile de silicones seule.

L’échantillon à 50% possède un comportement viscoélastique très particulier. En effet,

les deux modules se croisent à une très grande fréquence ce qui implique que le module de perte est supérieur au module élastique sur toute la gamme de fréquences étudiées.

Enfin, l'échantillon à 60% se comporte comme un matériau viscoélastique avec une fréquence de croisement plus basse que pour l'échantillon à 45% : $\omega_{\text{croisement}} = 2,6$ rad/s.

On peut, à partir des expériences de viscoélasticité linéaire, définir un temps τ , caractéristique du matériau, de la façon suivante : $\tau = 2\pi/\omega_{\text{croisement}}$ où $\omega_{\text{croisement}}$ correspond à la fréquence à laquelle les deux modules dynamiques se croisent. Pour des polymères fondus, le temps τ , temps de désenchevêtrement ou de relaxation terminale, représente le temps nécessaire aux chaînes pour se désenchevêtrer. Ainsi, pour un temps inférieur à ce temps τ , les enchevêtrements empêcheront les chaînes de glisser les unes sur les autres et l'échantillon aura un comportement élastique. Inversement, au delà du temps τ , les chaînes pourront glisser sans gêne et l'échantillon aura un comportement visqueux. La figure 8.13 présente l'évolution du temps τ en fonction de la concentration en résine MQ dans l'échantillon.

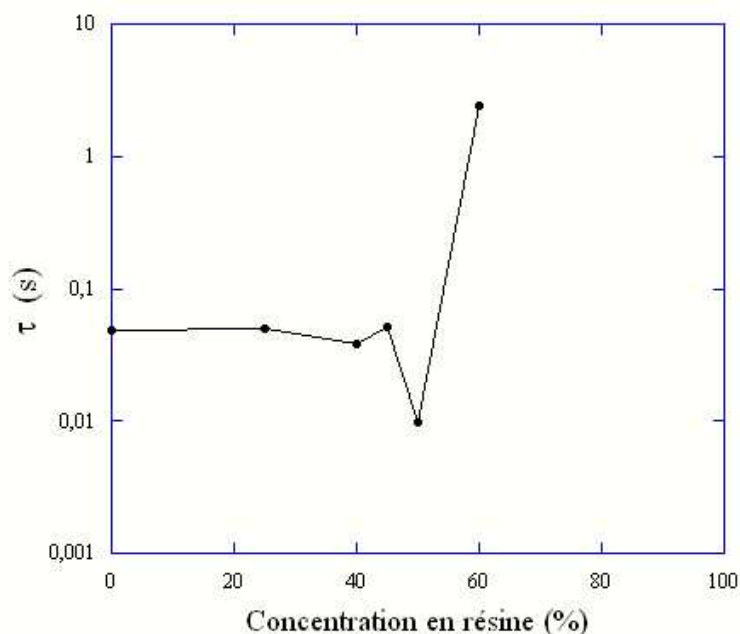


FIG. 8.13 – Évolution du temps caractéristique τ du matériau en fonction de la concentration en résine dans l'huile de silicones 48v1M. La ligne continue est un guide pour l'œil.

Le temps τ pour les échantillons ayant une concentration en résine MQ inférieure ou

égale à 45% est similaire au temps caractéristique de l'huile de silicones seule (voir tableau 8.3). Le temps τ pour l'échantillon à 50% diminue d'un facteur environ 4 tandis qu'il augmente d'un facteur 60 pour l'échantillon à 60%.

Les résines MQ utilisées n'ont donc aucun effet sur les enchevêtrements des chaînes de polymère pour des concentrations en résine inférieures ou égales à 45% tandis qu'elles semblent avoir des effets opposés pour les concentrations en résine de 50% et 60%. En effet, la diminution de τ observée à 50% semble indiquer que les résines "diluent" le polymère fondu et diminuent les enchevêtrements. Le matériau passe donc rapidement d'un comportement élastique à un comportement visqueux. Inversement, l'augmentation considérable de τ à 60% indique que les résines augmentent les enchevêtrements des chaînes allongeant la durée pendant laquelle l'échantillon est élastique. Il faut cependant préciser que la présence probable d'agrégats pour l'échantillon 60% (mise en évidence dans l'expérience d'écoulement stationnaire) peut augmenter ces enchevêtrements et même interférer sur la dynamique des chaînes de polymères.

Pour comparer précisément la forme des courbes des modules dynamiques des différents échantillons, nous avons calculé les modules dynamiques relatifs pour les différents échantillons (voir figure 8.14). Le module relatif est calculé en divisant le module de l'échantillon contenant de la résine par le module de l'huile de silicones seule :

$$G_{\text{relatif}} = \frac{G_{\text{échantillon avec de la résine}}}{G_{\text{huile de silicones seule}}} \quad (8.14)$$

On peut voir que l'effet des particules est indépendant de la fréquence sur les deux modules dynamiques pour les échantillons avec une concentration en résine inférieure ou égale à 45%. L'échantillon à 50% présente une faible variation sur le module relatif de pertes et une décroissance du module relatif élastique aux faibles fréquences. Enfin, les deux modules relatifs de l'échantillon à 60% présentent une forte décroissance sur presque toute la gamme de fréquences étudiées.

L'absence d'effets en fréquence pour les concentrations inférieures ou égales à 45% suggère que la contribution de la résine MQ est essentiellement un effet de volume causé par les perturbations hydrodynamiques dues à la présence des particules dans le fluide. Dans les autres cas, la variation de modules relatifs montrent que la présence des particules modifie la dynamique des chaînes de polymères.

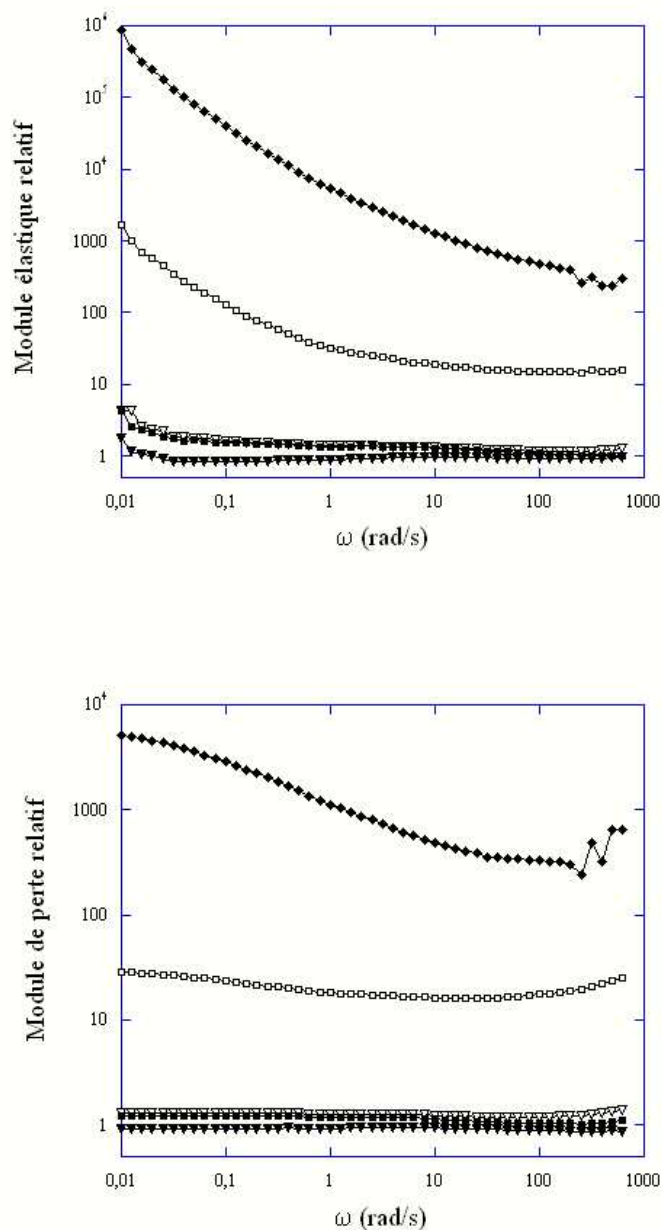


FIG. 8.14 – Modules dynamiques relatifs des différents échantillons d’huile de silicones et de résine MQ. La figure du haut présente le module relatif élastique, la figure du bas présente le module relatif de pertes. Les courbes représentent différentes concentrations de résine MQ dans l’huile de silicones 48v1M : 25% (\blacktriangledown), 40% (\square), 45% (\blacklozenge), 50% (\circ) et 60% (\blacktriangle).

Nous avons de plus calculé la viscosité complexe à partir des modules dynamiques :

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (8.15)$$

Pour les polymères fondus, la viscosité stationnaire et la viscosité complexe peuvent se superposer d'après la loi de Cox-Merz (Cox, 1958) en fonction de la fréquence et du taux de cisaillement.

$$\eta_{stat}(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega = \dot{\gamma}) \quad (8.16)$$

La figure 8.15 présente la comparaison des viscosités complexe et stationnaire de différents échantillons : 45%, 50% et 60%.

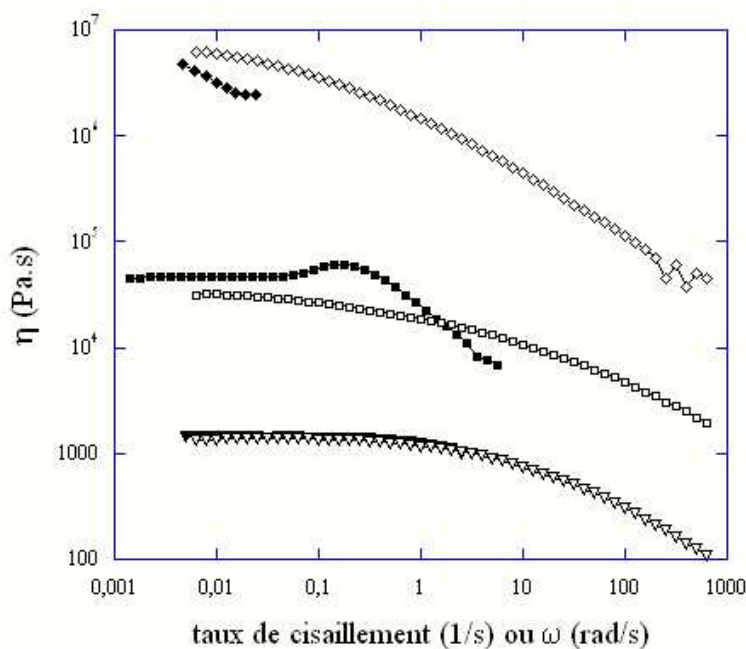


FIG. 8.15 – Viscosité stationnaire et complexe des échantillons ayant 45% (\blacktriangledown) (\triangledown), 50% (\blacksquare) (\square) et 60% (\blacklozenge) (\lozenge) de résine MQ. Les symboles pleins présentent la viscosité stationnaire en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Les symboles ouverts présentent la viscosité complexe en fonction de la fréquence (ω).

Les deux viscosités se superposent pour l'échantillon ayant 45% de résine MQ. On retrouve cette superposition pour tous les échantillons ayant une concentration en résine inférieure ou égale à 45%. Aux concentrations de 50% et 60% en résine MQ, les viscosités ne se superposent plus : la loi de Cox-Merz n'est plus applicable.

Discussion

Les différentes expériences de rhéologie réalisées sur les différents mélanges d'huile de silicones et de résine MQ montrent que la résine influe sur la rhéologie des chaînes de polymères. L'évolution de la rhéologie en fonction de la concentration en résine n'est cependant pas progressive. On remarque en effet dans nos expériences une évolution brutale des propriétés rhéologiques des mélanges entre les concentrations de 45% et 50% en résine MQ dans l'huile de silicones puis à nouveau entre les concentrations de 50% et 60%.

Les échantillons de concentration inférieure ou égale à 45% ne présentent qu'une petite augmentation de la viscosité et des modules dynamiques en fonction de la concentration en résine. Le temps τ de désenchevêtrement reste identique à celui de l'huile de silicones seule, les modules relatifs sont indépendants de la fréquence et la viscosité complexe se superpose à la viscosité stationnaire. Les résines MQ, à ces concentrations, n'ont donc qu'un faible impact sur la rhéologie des chaînes de polymères en ne perturbant que peu les écoulements des chaînes par leur présence.

L'échantillon comportant 50% de résine MQ possède un comportement rhéologique très particulier. Tout d'abord l'augmentation de la viscosité et des modules dynamiques (plus d'un ordre de grandeur par rapport aux échantillons de concentrations inférieures dans les deux cas) est spectaculaire. Ensuite, les allures des différentes courbes rhéologiques (viscosité et modules dynamiques) diffèrent de celles des autres échantillons.

La présence du plateau newtonien donnant une viscosité très élevée aux faibles taux de cisaillement et la diminution du temps τ semblent indiquer que cet échantillon est essentiellement visqueux. Il est possible que les résines MQ diminuent les enchevêtrements des chaînes de polymères tout en gênant l'écoulement de celles-ci.

Le rhéoépaississement observé durant l'expérience d'écoulement stationnaire montre qu'il existe des interactions fortes entre les résines MQ et les chaînes de polymères. Une telle évolution de la viscosité a déjà été observée sur un système très différent de copolymères triblocs aux extrémités hydrophiles en solution dans l'eau par Annable⁷ (Annable, 1993) et Yekta *et al.*⁸ (Yekta, 1995). A faible concentration, les copolymères forment essentiellement des boucles sur une même micelle. Lorsque la concentration en polymère dans l'eau augmente, les boucles deviennent des ponts entre les micelles et la viscosité de ces mélanges a une allure indentique à celle de notre échantillon. L'augmentation de la viscosité est alors interprétée comme une déformation non relaxée des micelles pontées. La chute ultérieure de la viscosité est interprétée ensuite comme la conséquence de la rupture des ponts entraînant un détachement des micelles les unes des autres. Il est alors possible d'imaginer que la résine MQ et les chaînes de polymères forment des structures qui se déforment puis se cassent aux grands taux de cisaillement.

Il est difficile de conclure quant à l'organisation interne de cet échantillon, mais il est sûr qu'à cette concentration la rhéologie du matériau est pilotée à la fois par l'huile de

⁷Annable T., *Journal of Rheology*, **37** (1993)

⁸Yekta A., Xu B., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A., *Macromolecules*, **28**, 956-966 (1995)

silicones et par les résines MQ.

L'échantillon comportant 60% de résine MQ présente dans toutes les expériences une réelle différence de comportement par rapport à l'huile de silicones seule. La décroissance de la viscosité observée durant l'expérience d'écoulement stationnaire a déjà été observée pour des polymères chargés en particules et est interprétée comme étant due à l'existence d'agrégats de particules qui se déforment et se cassent avec l'augmentation du taux de cisaillement (Malkin ⁹, 1999 ; Le Meins ¹⁰, 2002). Cela semble donc indiquer que des agrégats de résines sont présents dans l'échantillon et se déforment puis se cassent quand le taux de cisaillement augmente. De même les modules relatifs montrent un effet très important de la résine sur la dynamique des chaînes de polymères. Dans cet échantillon il est possible que les résines forment des agrégats qui se déforment et cassent sous cisaillement, s'enchevêtrent avec les chaînes de polymères (augmentation de τ) et interfèrent sur la dynamique des chaînes de polymères (dépendance en fréquence des modules dynamiques relatifs). Il semble donc que la rhéologie de cet échantillon soit pilotée par les résines MQ présentes.

L'influence des résines MQ sur la rhéologie des mélanges augmente donc avec la concentration. Aux faibles concentrations (inférieures ou égales à 45%), les résines ont une très faible influence. On sonde donc essentiellement la rhéologie de l'huile de silicone seule. À la concentration de 50%, il existe des interactions fortes entre l'huile de silicones et les résines MQ. Enfin à la concentration de 60%, la rhéologie du mélange est essentiellement dépendante des résines MQ.

De plus, si l'on compare la valeur des temps de croisement et des viscosités des différents échantillons (voir tableau 8.3) à celle de l'huile de silicones G20M étudiée dans le précédent chapitre ($\tau = 0,94$ s et $\eta = 20770$ Pa.s) on peut remarquer que :

- pour les concentrations inférieures ou égales à 45% les valeurs de τ s et η sont proche de celles de l'huile de silicone 48v1M et bien inférieur à celles de l'huile de silicones G20M. On s'attend alors à ce que le comportement de l'échantillon sous traction soit modélisable par un liquide newtonien.
- pour la concentration de 50%, la valeur de τ est toujours inférieure à celles de l'huile de silicones G20M tandis que la valeur de la viscosité est deux fois plus importante. On s'attend alors à ce que le comportement de l'échantillon sous traction soit modélisable par un liquide newtonien de viscosité élevée.
- enfin pour la concentration de 60%, les valeurs de τ s et η sont bien plus importantes que celles de l'huile de silicones G20M. On s'attend donc à un comportement sous traction viscoélastique complexe.

Cependant, l'apparition de rhéoépaississement aux grandes déformations pour la concentration de 50% peut aussi influencer l'adhésion et tout particulièrement le comportement des fibrilles. Nous allons donc dans la suite étudier l'adhésion de ces mélanges et voir si les résultats obtenus peuvent se corrélérer aux expériences de rhéologie.

⁹Malkin A, Rheology of filled polymers, *Adv. Polym. Sci.*, **96**, 69 (1999)

¹⁰Le Meins J.F., Moldenaers P., Mexis J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6297-6304 (2002)

Le vieillissement

Nous avons étudié l'effet du vieillissement dans nos solutions pour trois concentrations de résine MQ : 45%, 50% et 60%. Les résultats présentés précédemment ont été obtenus sur des échantillons venant de solutions "jeunes".

La figure 8.16 compare des expériences de viscoélasticité linéaire obtenues sur des échantillons provenant de solutions "jeunes" (déjà présentées plus haut) et "vieilles" contenant 45% et 60% de résine MQ. Un délai de 99 jours sépare les deux expériences réalisées pour la concentration de 45% et de 101 jours pour la concentration de 60%.

La figure 8.17 montre des expériences de viscoélasticité linéaire réalisées sur l'échantillon 50% (présentées précédemment et faites 21 jours après la conception de la solution) et sur l'échantillon 50% *n* faite 343 jours après la conception de la solution. Nous avons donc pour ces deux expériences la même concentration en résine MQ mais plusieurs paramètres changent : la solution, la présence d'agrégats due au protocole de préparation des solutions et l'âge de la solution.

Enfin, le tableau 8.4 donne l'âge des échantillons lors de nos expériences et les paramètres rhéologiques associés.

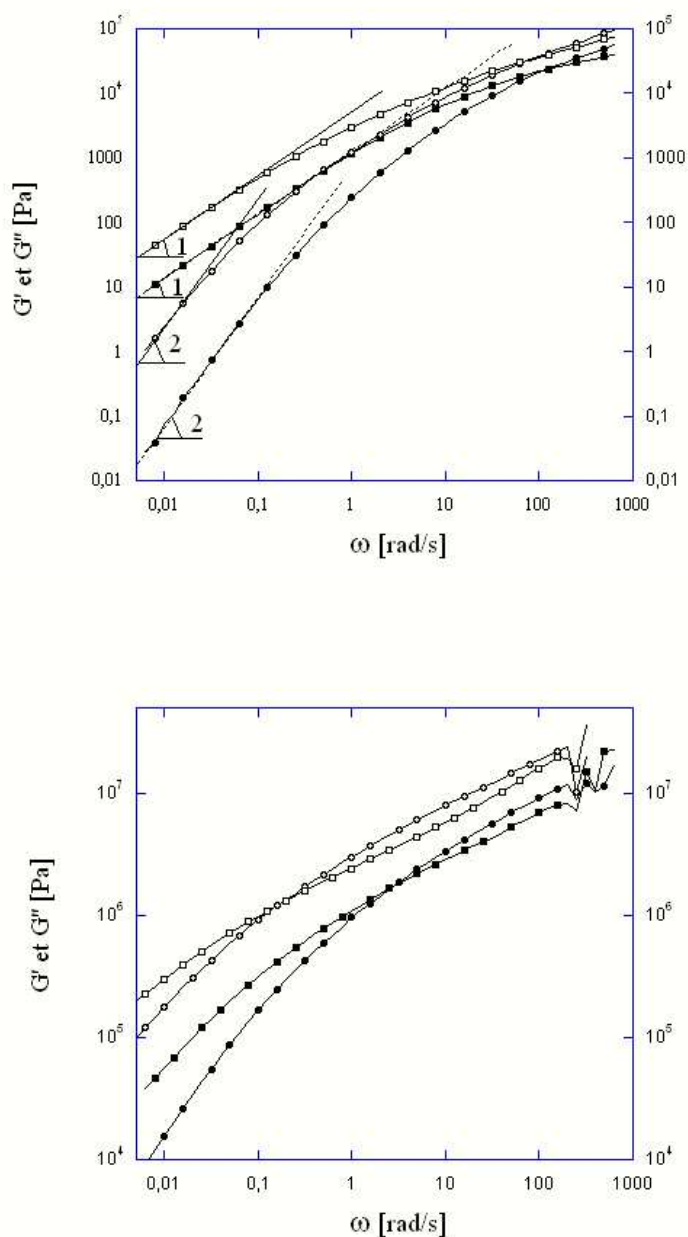


FIG. 8.16 – Deux expériences de viscoélasticité linéaire ont été réalisées sur les échantillons aux concentrations de 45% et 60%. Les symboles carrés représente le module de perte G'' et les symboles ronds le module élastique G' . L'expérience réalisée sur l'échantillon provenant d'une solution "jeune" est représentée par les symboles pleins (G' : (●) et G'' : (■)). La deuxième expérience réalisée sur une solution "vieille" est représentée par les symboles ouverts (G' : (○) et G'' : (□)). 99 et 101 jours séparent les deux expériences pour les mélange à 45% et 60% respectivement. Enfin, les lignes en pointillés sont un guide pour l'oeil montrant les pentes (ω^2 et ω) des deux modules dynamiques du mélange à 45% jeune. Les lignes continues correspondent au mélange à 45% vieux.

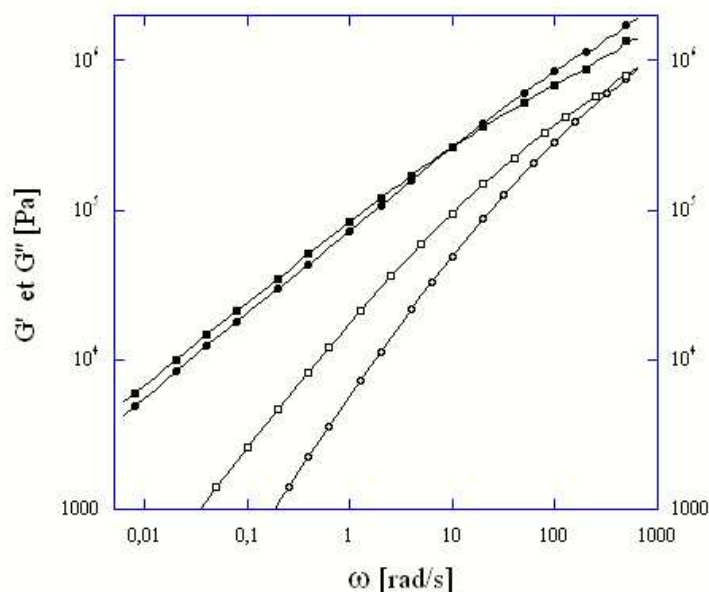


FIG. 8.17 – Expériences de viscoélasticité linéaire réalisées sur les échantillons 50% n 343 jours après la préparation de la solution (G' : (●) et G'' : (■)) et 50% 21 jours après la préparation de la solution (G' : (○) et G'' : (□)). Les symboles carrés représente le module de perte G'' et les symboles ronds le module élastique G' .

Mélanges	45%	45%	50%	50% n	60%	60%
âge de l'échantillon (jours)	21	120	21	343	45	146
$\omega_{\text{croisement}}$ (rad/s)	121	73	630	9,96	2,6	0,53
$\tau_{\text{croisement}}$ (s)	0.052	0.086	0,01	0,631	2,398	41

TAB. 8.4 – Évolution des paramètres rhéologiques des échantillons 45% et 60% due à leur vieillissement et comparaison des paramètres rhéologiques des échantillons 50% et 50% n .

Ces expériences montrent que le vieillissement entraîne une augmentation des modules dynamiques G' et G'' et du temps τ (voir tableau 8.4).

L'échantillon contenant 45% de résine MQ semble encore se comporter comme un liquide viscoélastique. Cependant la fréquence à laquelle les modules G' et G'' ne varient plus en fréquence suivant une loi en ω^2 ou ω , respectivement, diminue. Elle passe de $\omega \simeq 0,1$ Hz pour l'échantillon jeune à $\omega \simeq 0,05$ Hz pour l'échantillon vieux.

Les modules de l'échantillon vieux contenant 60% de résine MQ sont toujours caractéristiques d'un matériau viscoélastique de module élastique plus important.

Enfin, les modules de l'échantillon 50% n présentent une évolution très particulière. En effet, les deux modules dynamiques sont très proches et semblent évoluer de la même manière sur toute la gamme de fréquences étudiée en suivant une loi en $\omega^{\simeq 1/2}$. Ils se croisent au temps $\tau = 0,631$ s.

La figure 8.18 compare les modules dynamiques relatifs des échantillons provenant de solutions "jeunes" et "vieilles".

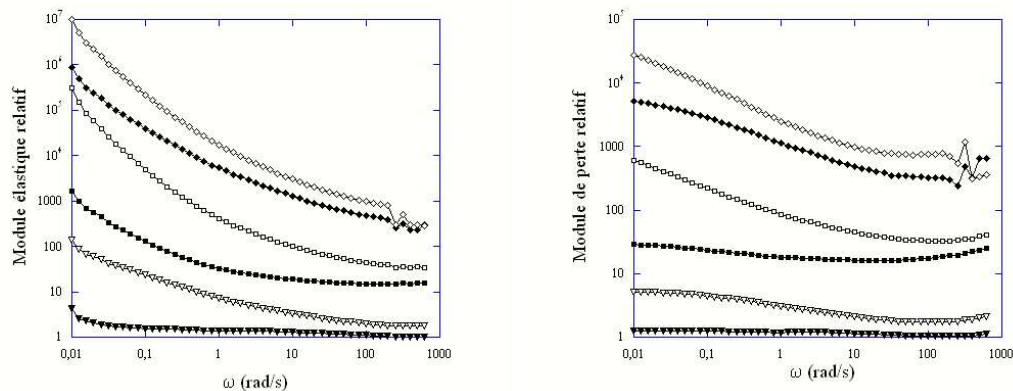


FIG. 8.18 – Modules dynamiques relatifs des échantillons composés à 45% [(▼) (▽)], 50% [(■) (□)] et 60% [(●) (○)] de résine MQ. La figure de gauche présente le module élastique relatif, la figure de droite présente le module de pertes relatif. Les symboles pleins représentent les modules relatifs des échantillons provenant des solutions "jeunes", les symboles ouverts des solutions "vieilles".

On remarque que les modules dynamiques relatifs de l'échantillon contenant 45% de résine MQ provenant de la solution "vieille" ne sont plus pratiquement indépendants de la fréquence mais deviennent des fonctions décroissantes. De même, la dépendance en fréquence des modules dynamiques relatifs des échantillons contenant 50% et 60% de résine MQ est amplifiée sur les échantillons provenant de solutions "vieilles". Il semble que l'influence des résines MQ sur la rhéologie des échantillons et donc sur les chaînes de polymères augmentent avec le vieillissement.

Ces expériences montrent donc que le vieillissement des solutions joue un rôle important sur la rhéologie de nos échantillons.

En effet, dans le cas de l'échantillon contenant 45% de résine MQ, ces effets sur la dynamique des chaînes de polymères n'apparaissent qu'avec le vieillissement.

L'augmentation du temps τ peut s'expliquer par une augmentation des enchevêtrements dus à la présence de la résine MQ. On peut émettre l'hypothèse que l'augmentation des enchevêtrements avec le vieillissement vienne d'une cinétique d'agrégation des résines MQ

entre elles et avec les chaînes de polymères.

Le cas des échantillons provenant des solutions 50% et 50% n est surprenant par rapport aux autres échantillons. Cependant, l'allure des modules dynamiques dans le cas de l'échantillon 50% n , à savoir une évolution des deux modules en loi de puissance, a déjà été mise en évidence et expliquée par Winter et Chambon¹¹ (Winter (1986, 1987)) dans le cas d'huile de silicones fondue sous réticulation. Une telle évolution des modules doit avoir lieu au point de gel, à savoir à l'instant de la réticulation où la percolation est atteinte. Il existe alors dans l'échantillon des objets "réticulés" de la taille de l'échantillon. Il est possible que, dans notre système, la concentration de 50% de résine MQ soit la concentration à laquelle les particules forment des objets de la taille de l'échantillon. Cependant, si la concentration de 50% en résines MQ correspond à la percolation, la concentration de 60% devrait nécessairement amener à la formation d'un gel physique et conduire à un module élastique constant aux faibles fréquences ce qui n'a pas été observé. Cependant deux facteurs sont à prendre en compte : tout d'abord, le vieillissement qui est beaucoup plus important dans le cas de l'échantillon 50% n . Il est peut-être nécessaire pour la solution d'atteindre un âge plus grand pour évoluer vers un tel comportement. Et ensuite, l'état initial des échantillons. En effet, l'échantillon 50% n ne possède pas d'agrégats de résines MQ dus au protocole de préparation de la solution et donc le seuil de percolation peut être différent que celui des solutions comprenant des agrégats.

S'il est difficile de conclure sur la structure des résines dans les échantillons, on peut cependant dire que les résines MQ semblent pouvoir s'agréger. De plus, cette agrégation semble augmenter avec la concentration en résines MQ dans l'échantillon et avec le temps dans la solution. Cette agrégation dans la solution peut d'ailleurs être une piste pour expliquer le vieillissement observé des solutions et l'évolution de la rhéologie en fonction de la concentration et du vieillissement.

Il est de toute façon évident que la concentration en résine et le vieillissement jouent un rôle très important sur la rhéologie et donc un rôle vraisemblable sur le tack des échantillons. Nous allons donc maintenant étudier l'adhésion de ces différents échantillons.

¹¹Winter H.H., Chambon F., *Journal of Rheologie*, **30**, 367-382 (1986)
Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheologie*, **31**, 683-697 (1987)

8.2 Protocole expérimental des expériences de probe-tack pour les mélanges huile et résine MQ

8.2.1 Préparation de l'échantillon

Le protocole de préparation des échantillons a été donné dans le paragraphe 8.1.2.

On peut préciser cependant que l'étape d'évaporation du solvant, durant laquelle la solution est placée dans un dessiccateur sous vide, permet d'éliminer les grosses bulles d'air pouvant être enfermées lors du dépôt de la goutte de solution sur la plaque support. Nous obtenons ainsi des échantillons reproductibles quant à la présence d'air piégé pour toutes nos expériences.

Nous avons cherché à avoir une surface de goutte confinée comparable à celle de nos études précédentes réalisées sur les huiles de silicones. Pour cela, la masse de la goutte de solution déposée est systématiquement mesurée en tenant compte de la présence du solvant pour qu'une fois celui-ci évaporé, la masse de l'échantillon permette d'obtenir un volume souhaité suivant l'épaisseur choisie.

Il faut cependant préciser que la densité de la résine est supérieure à la densité de l'huile de silicone : $\rho_{resine} = 1170 \text{ kg/m}^3$ et $\rho_{PDMS} = 975 \text{ kg/m}^3$ (données Rhodia). Le volume de l'échantillon varie donc en fonction de la concentration en résine dans l'échantillon. Ainsi pour une goutte de $(8 \pm 0, 1) \text{ mg}$, cette différence peut atteindre 0.82 mm^3 entre un échantillon contenant 60% de résine MQ et un échantillon d'huile de silicones 48v1M sans résine MQ. Cette variation du volume entraîne, si l'épaisseur choisie est $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$, une variation du rayon initial de la goutte de $\Delta R_0 = 0.3 \text{ mm}$. Cette différence reste inférieure à l'erreur induite par le défaut de parallélisme.

Nous utiliserons donc un même protocole pour tous nos mélanges et nous ferons des échantillons de $(8 \pm 0, 1) \text{ mg}$ pour une épaisseur $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$.

8.2.2 Protocole d'une expérience de tack

Nous avons déjà décrit en détail dans le chapitre 4.2 une expérience de tack. Elle est composée de trois phases : la phase d'approche, la phase d'attente et la phase de traction.

Les expériences réalisées sur les échantillons ayant une concentration en résine inférieure ou égale à 50% suivent un protocole expérimental identique à celui utilisé pour les expériences réalisées sur l'huile de silicones seule. La traverse s'approche à vitesse constante V_a du matériau et confine celui-ci jusqu'à ce que la position l_0 soit atteinte par la traverse. Elle reste alors immobile durant un temps de contact t_c puis remonte à vitesse constante V .

Dans le cas de l'échantillon contenant 60% de résine MQ, les protocoles de la phase d'approche et de relaxation ont été changés à cause de la limite du capteur de force en compression. Tout d'abord, une première approche de l'indentateur confine l'échantillon jusqu'à une position $l_1 > l_0$ de la traverse : $l_1 = 120 \text{ }\mu\text{m}$, pour laquelle la force de compression reste inférieure à la limite du capteur. Typiquement, la force atteinte est $F_c \simeq 45 \text{ N}$. Ensuite, la traverse reste à position constante pendant un temps $t_r = 1000 \text{ s}$ durant lequel

les contraintes relaxent. Enfin, la traverse reprend la descente jusqu'à ce qu'elle atteigne la position l_0 puis reste à position fixe pendant une durée $t_c = 4000$ s avant le début de la phase de traction.

8.2.3 Influence du temps de contact

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'influence du temps de contact sur les courbes de force et les mécanismes de rupture qui apparaissent durant nos expériences de tack. Pour cela nous avons réalisé plusieurs expériences de traction avec différents temps de contact sur les deux échantillons 50% n et 60%. Quatre expériences ont été réalisées sur l'échantillon 50% n (295 jours après la préparation de la solution) avec les temps de contact : $t_c = 100$ s, $t_c = 1000$ s, $t_c = 2000$ s et $t_c = 4000$ s. Deux expériences ont été réalisées sur l'échantillon 60% (62 jours après la conception de la solution) avec les temps de contact : $t_c = 4000$ s et $t_c = 14$ heures qui s'ajoutent au temps t_r de compression en deux étapes. Ces expériences ont été réalisées sur le pégosimètre commercial Zwick avec une vitesse d'approche $V_a = 0.5$ mm/min et une épaisseur initiale $h_0 = 100$ μ m. Les expériences réalisées sur l'échantillon 50% n ont été faites sur une plaque support en verre avec une vitesse de traction $V = 0,5$ mm/s tandis que celles réalisées sur l'échantillon 60% ont été faites sur une plaque support en aluminium anodisé avec une vitesse de traction $V = 0,015$ mm/s.

Effet sur la relaxation

La figure 8.19 présente la relaxation de la force durant la phase d'attente pour l'échantillon 50% n . L'origine des temps correspond au début de la phase d'attente. Les courbes de relaxation des différentes expériences se superposant nous avons choisi la courbe de relaxation correspondant à la phase d'attente la plus longue ($t_c = 4000$ s) comme courbe maîtresse sur laquelle nous avons indiqué les différents temps de contact par des lignes verticales en pointillé et les forces présentes dans l'échantillon à ces temps par des lignes horizontales en pointillé.

Nous constatons tout d'abord qu'aucun des temps de contact choisis ne laisse le temps à l'échantillon 50% n de relaxer en totalité toutes les contraintes dues au confinement. En effet, au bout de $t_c = 4000$ s, la force n'est toujours pas nulle mais égale à 1,27 N. Bien évidemment, la valeur de la force due à la compression augmente d'autant plus que le temps de contact t_c est petit (voir la figure 8.19 et le tableau 8.5).

On constate donc qu'un paramètre très important évolue lorsqu'on fait varier le temps de contact : la valeur des contraintes résiduelles (évoqué par Creton et Leibler (1996) et mis en évidence expérimentalement par Zosel en 1998). Ainsi, l'étude de l'influence du temps de contact revient essentiellement ici à étudier le rôle des contraintes résiduelles sur l'adhésion.

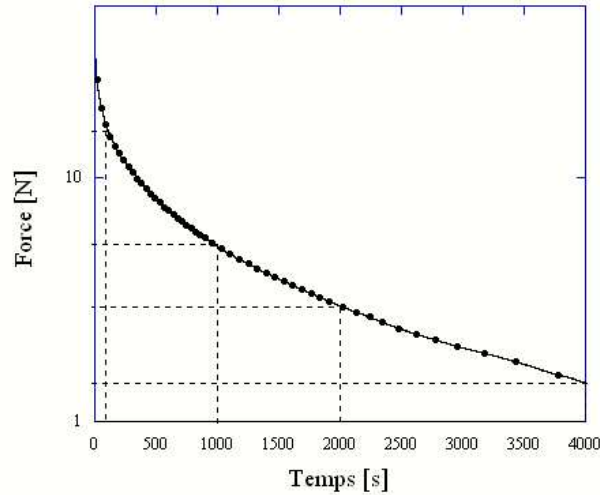


FIG. 8.19 – Courbe de relaxation de la force durant la phase d’attente d’une expérience de tack réalisée sur l’échantillon 50% n avec un temps de contact de $t_c = 4000$ s. Les courbes de relaxation de la force pour des temps de contact inférieurs se superposent à cette courbe. Nous avons donc indiqué par des lignes en pointillés les autres temps de contact étudiés ($t_c = 100$ s, $t_c = 1000$ s et $t_c = 2000$ s), ainsi que la force de relaxation atteinte pour ces différents temps de contact.

Conséquences sur la traction

Les figures 8.20 et 8.21 montrent respectivement la phase de traction des expériences réalisées sur l’échantillon 50% n dont la phase de relaxation a été présentée précédemment et la phase de traction des deux expériences réalisées sur l’échantillon 60%.

On remarque sur ces figures que l’allure des courbes de forces est globalement indépendante du temps de contact. De même, l’énergie d’adhésion évolue peu en fonction du temps de contact pour l’échantillon 50% n . Elle augmente avec le temps de contact pour l’échantillon 60% (voir tableau 8.5).

Cependant, on peut observer que l’épaisseur initiale est d’autant plus proche de $h_0 = 100 \mu\text{m}$ que le temps de contact est grand (voir tableau 8.5). On constate donc que le temps de contact influe aussi sur le confinement de l’échantillon.

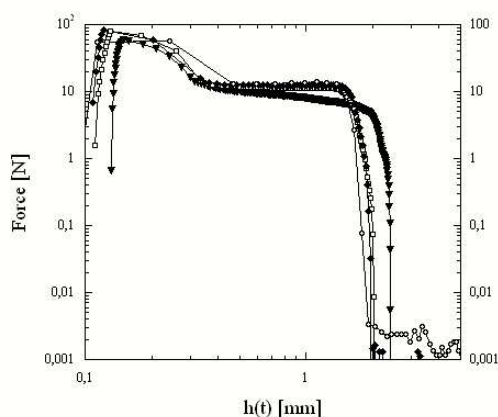


FIG. 8.20 – Expériences réalisées sur le mélange à 50% n pour différents temps de contact : $t_c = 100$ s (\blacktriangledown), $t_c = 1000$ s (\square), $t_c = 2000$ s (\blacklozenge) et $t_c = 4000$ s (\circ). Les expériences ont été faites sur une plaque support en verre avec une vitesse de traction $V = 0,5$ mm/s.

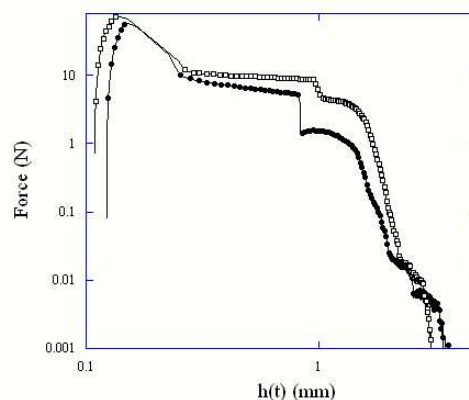


FIG. 8.21 – Expériences réalisées sur le mélange à 60% pour deux temps de contact : $t_c = 4000$ s (\blacktriangledown) et $t_c = 14$ heures (\circ). Les expériences ont été faites sur une plaque support en aluminium anodisé avec une vitesse de traction $V = 0,015$ mm/s.

Échantillon	Temps de contact (s)	Force (N)	Énergie d'adhésion (J/m)	h_i (μm)	R_i (mm)
50% n	100	13,98	529	132	3,5
50% n	1000	5,64	522	111	3,9
50% n	2000	3,16	–	108	–
50% n	4000	1,27	529	99	4,25
60%	4000	9,59	216	122	3,65
60%	14 heures	4,4	318	109	4

TAB. 8.5 – État de l'échantillon au début de la phase de traction (force résiduelle présente dans l'échantillon et son confinement) et énergie d'adhésion pour les différents temps de contact utilisés.

Impact sur les mécanismes de rupture

Les figures 8.22 et 8.23 présentent les photos des échantillons 50% n et 60% prises juste après les expériences de tack.

Il apparaît très nettement, sur les deux échantillons, une différence dans la taille des

cavités lorsque le temps de contact est faible (photos (a) des figures 8.22 et 8.23) : les cavités sont petites en périphérie et grandes au centre de l'échantillon.

Ce gradient du rayon des cavités disparaît pour les grands temps de contact (photos (b) des figures 8.22 et 8.23).

On peut remarquer aussi une différence dans la taille de l'échantillon en fonction du temps de contact. Le rayon de l'échantillon est d'autant plus grand que le temps de contact est important (voir le paramètre R_i dans le tableau 8.5). On retrouve sur ces photos l'influence du temps de contact sur le confinement et donc sur le rapport d'aspect mis en évidence sur les courbes de force.

Le temps de contact ne modifie donc pas le mécanisme de rupture qui reste la cavitation mais influence de façon étonnante l'allure des cavités.

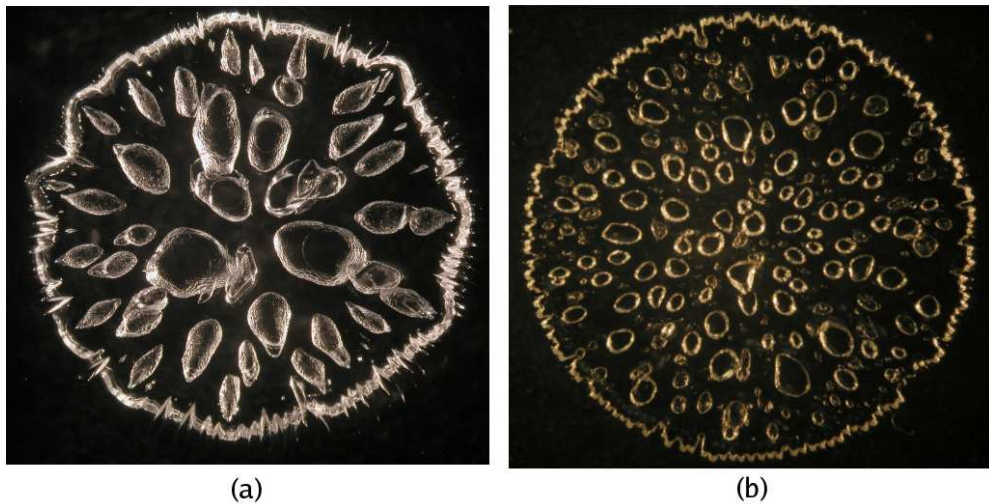


FIG. 8.22 – Photos de l'échantillon 50% n prises juste après l'expérience de tack pour deux temps de contact différents. La photo de gauche (a) présente l'expérience réalisée avec un temps de contact $t_c = 100$ s et la photo de droite (b) celle avec un temps de contact $t_c = 4000$ s. Le rayon de l'échantillon sur la photo de gauche est $R_i = 3,5$ mm, celui de l'échantillon sur la photo de droite est $R_i = 4,25$ mm.

Discussion de l'étape de compression

Pour tenter de comprendre l'effet du temps de contact, prenons pour modèle un échantillon capable de relaxer toutes les contraintes dues à la compression au-delà d'un temps de relaxation τ_r . Il existe alors deux cas extrêmes possibles : soit le temps de contact est supérieur à ce temps ($t_c > \tau_r$) et les contraintes seront relaxées, soit il est inférieur ($t_c < \tau_r$)

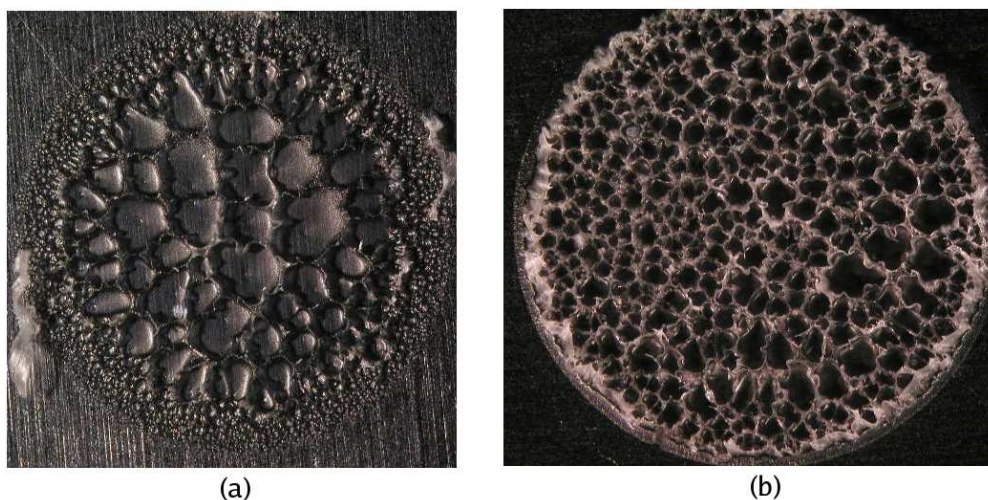


FIG. 8.23 – Photos de l'échantillon 60% prises juste après l'expérience de tack pour deux temps de contact différents. La photo de gauche (a) présente l'expérience réalisée avec un temps de contact $t_c = 4000$ s, la photo de droite (b) celle avec un temps de contact $t_c = 14$ heures. Le rayon de l'échantillon sur la photo de gauche est $R_i = 3,65$ mm, celui de l'échantillon sur la photo de droite est $R_i = 4$ mm.

et des contraintes résiduelles seront présentes dans l'échantillon au début de la phase de traction. Les schémas de la figure 8.24 présentent les deux cas.

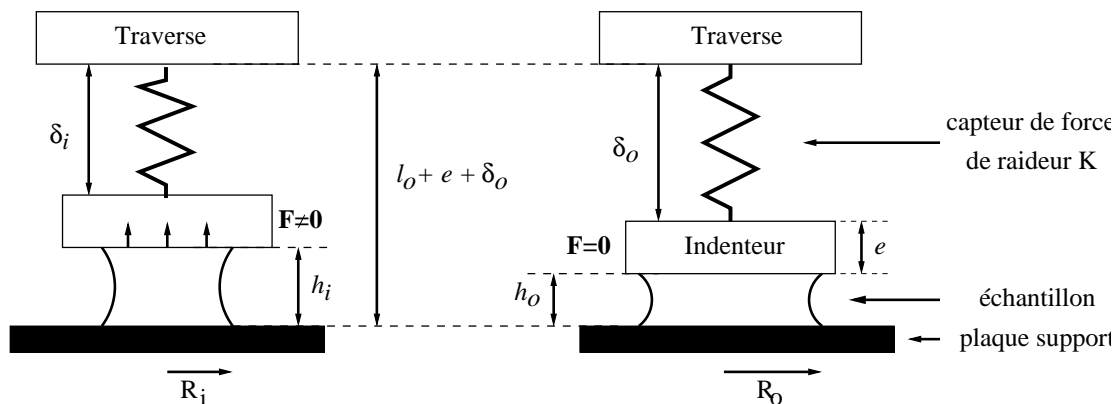


FIG. 8.24 – Schémas présentant le montage (la position de la traverse et de l'indenteur ainsi que le ressort figurant le capteur de force et l'échantillon) pour les deux cas possibles : le cas d'un échantillon ayant encore des contraintes résiduelles dues à la phase de compression, à gauche, et le cas d'un échantillon relaxé, à droite.

À la fin de la phase de compression, la traverse atteint la position l_0 . L'échantillon est alors confiné et le capteur de force, comparable à un ressort, est comprimé. Durant toute la phase d'attente, le matériau va fluer et relaxer les contraintes entraînant la décompression du capteur de force.

Si le temps de contact est suffisamment grand, les contraintes dans l'échantillon vont pouvoir relaxer. L'échantillon a suffisamment flué pour atteindre son état d'équilibre et le capteur de force est totalement décompressé. L'échantillon a alors une épaisseur égale à h_0 : épaisseur choisie par l'opérateur (schéma de droite sur la figure 8.24).

Dans le cas inverse, des contraintes résiduelles seront toujours présentes dans l'échantillon. L'échantillon pousse sur l'indenteur et le capteur de force est encore comprimé ($\delta_i < \delta_0$). L'échantillon est alors aussi moins confiné ($h_i > h_0$). De plus, le volume de l'échantillon étant gardé constant, l'augmentation de l'épaisseur implique une diminution de sa surface. Ainsi, le rayon initial R_i de l'échantillon sera plus petit que le rayon R_0 maximal possible (schéma de gauche sur la figure 8.24).

Ainsi, dans le cas où l'échantillon possède des contraintes résiduelles au début de la phase de traction, celle-ci commencera par décontraindre d'abord l'échantillon. La traction efficace sur l'échantillon ne commencera donc qu'après cette phase de décompression.

Discussion de la taille moyenne des cavités

On peut déduire de ce qui précède que tout se passe comme si, pour l'échantillon relaxé juste avant la traction, son épaisseur initiale était moindre que celle de l'échantillon non relaxé.

Or, plusieurs auteurs ont énoncé le fait que la taille des cavités était proportionnelle à l'épaisseur initiale de l'échantillon, soit qu'ils l'aient observé expérimentalement (Lakrouit 1999, Chiche 2005), soit qu'ils en aient élaboré des justifications théoriques (Chikina¹² 2000, Dollhofer 2004).

Nous pensons que la différence de taille moyenne des cavités que nous observons entre les échantillons relaxés et non relaxés provient de cet effet.

Discussion du gradient de taille des cavités

Dans le même ordre d'idées, nous voulons rendre compte du gradient de taille de cavités que nous observons dans les échantillons non entièrement relaxés, à savoir que les cavités sont plus petites en périphérie de l'échantillon. Pour cela, il nous faut justifier que lorsqu'elles apparaissent dans cette région, l'épaisseur est plus faible que lorsqu'elles apparaissent au centre, ce qui revient à dire qu'elles apparaissent en périphérie de l'échantillon avant d'apparaître au centre.

Examinons le champ de pression induit dans l'échantillon pendant les étapes de compression, décompression et traction.

¹²Chikina, Gay, Phys. Rev. Lett. 85, 4546–4549, 2000

Dans le cas d'un matériau élastique, pendant la phase de décompression, le profil de pression repasse par les mêmes valeurs que pendant la phase de compression (voir figure 8.25). Par conséquent, pendant la phase de traction, le profil de pression étant toujours parabolique, le minimum de pression se situe au centre de l'échantillon. Dans ces conditions, les cavités apparaissent d'abord au centre, puis en périphérie. Ces remarques suggèrent, dans le cas d'un échantillon élastique, un gradient de tailles de cavités inverse de celui observé.

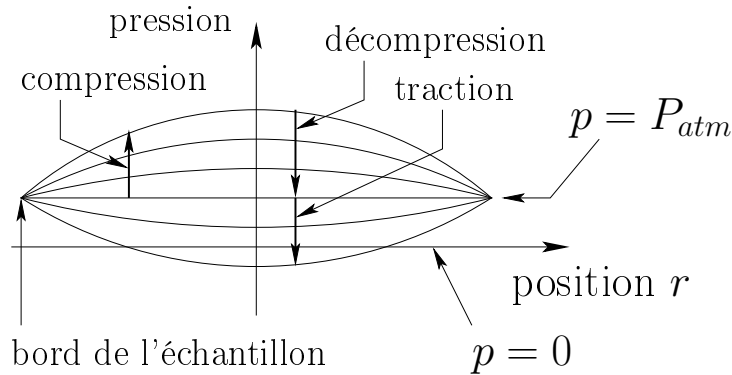


FIG. 8.25 – Profil de pression en fonction de la position dans l'échantillon pour un matériau élastique pendant la compression, la décompression et la traction. Le profil est parabolique.

Considérons donc au contraire un matériau plastique, c'est-à-dire qui est élastique jusqu'à une contrainte σ_y et qui flue au-delà, à contrainte constante. À la fin de l'étape de compression d'un tel matériau, le profil de pression n'est plus parabolique comme dans le cas élastique (équation 7.15), mais au contraire linéaire (voir figure 8.26) :

$$P(r)_{plastique} = P_{atm} - \frac{2a_1\sigma_y}{h_1} \left(1 - \frac{r}{a_1}\right) \quad (8.17)$$

où a_1 et h_1 sont le rayon et l'épaisseur de l'échantillon à la fin de la phase de compression.

Plus précisément, le cisaillement étant plus important au bord, le profil de pression devient progressivement linéaire depuis le bord (région qui flue), tout en restant parabolique au centre (région élastique), voir figure 8.26.

Lorsque commencent la décompression et la traction, un profil élastique parabolique se retranche de ce profil linéaire, et l'on obtient la série de profils représentée sur la figure 8.27.

On constate notamment que la région de pression minimale est un anneau distinct de la région centrale. Cet écart au centre, d'autant plus marqué que la plasticité a joué un rôle, favorise l'apparition de cavités en périphérie de l'échantillon avant leur apparition au centre. Ces considérations laissent penser que les cavités peuvent apparaître en périphérie lorsque l'épaisseur de l'échantillon est encore faible. Ainsi, la plasticité (ou tout autre phénomène conduisant à un champ de pression modifié de manière similaire) pourrait expliquer que les cavités sont plus petites en périphérie de l'échantillon qu'au centre.

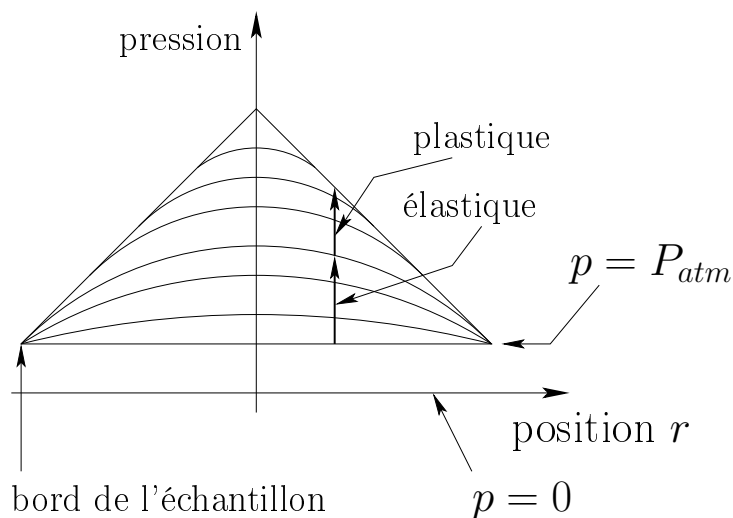


FIG. 8.26 – Profil de pression en fonction de la position dans l'échantillon pour un matériau plastique pendant la compression. Le profil est linéaire.

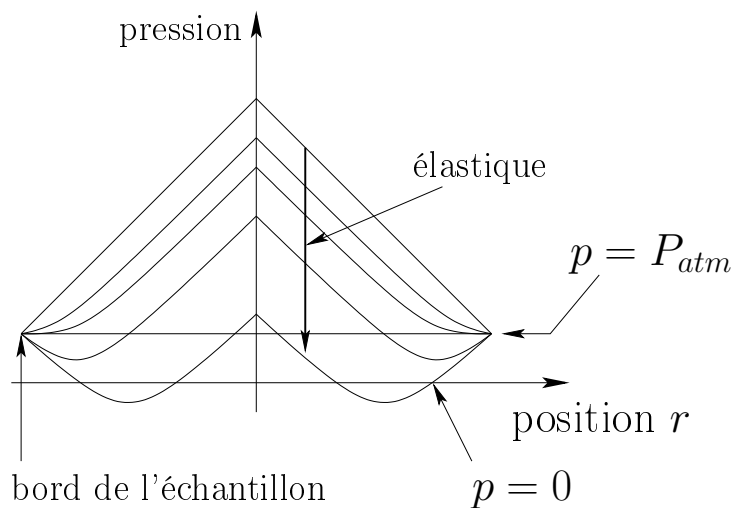


FIG. 8.27 – Profil de pression en fonction de la position dans l'échantillon pour un matériau plastique pendant la décompression et la traction. Le profil est la superposition d'un profil linéaire et d'un profil parabolique.

Conclusion sur l'effet du temps de contact

Le temps de contact joue donc principalement sur les contraintes résiduelles présentes dans l'échantillon au début de la traction.

Nous avons vu premièrement que ces contraintes influent sur le confinement de l'échantillon. Cela modifie donc l'épaisseur de l'échantillon avant la traction et rend difficile la

comparaison des expériences de traction.

De plus nous venons de voir que, dans le cas de matériaux complexes possédant une rhéologie non linéaire, les contraintes résiduelles pouvaient être inhomogènes et influencer la dépression causée par la traction.

Ainsi pour une bonne reproductibilité de nos expériences, nous choisirons, quand cela est possible, un temps de contact supérieur au temps de relaxation du matériau pour toujours relaxer les contraintes dues à la phase d'approche. Cependant, lorsqu'il est impossible d'atteindre cette limite (raison technique ou matériau élastique) nous prendrons un temps de contact identique pour toutes nos expériences réalisées sur ce matériau pour obtenir des contraintes résiduelles et une épaisseur initiale h_i reproductibles.

8.2.4 Influence de la vitesse d'approche

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'influence de la vitesse d'approche sur les courbes de force. Pour cela nous avons réalisé plusieurs expériences de traction avec différentes vitesses d'approche sur le mélange 50% n : comprises entre $V_a = 0,008$ mm/min et $V_a = 0,5$ mm/min. Ces expériences ont été réalisées sur le pégosimètre commercial Zwick avec une épaisseur initiale $h_0 = 100$ μ m, une vitesse de traction $V = 0,1$ mm/s et sur une plaque support en verre. Le temps de contact choisi est $t_c = 4000$ s ne permet pas, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, d'atteindre une relaxation totale de l'échantillon. Nous garderons cependant le même temps de contact pour toutes nos expériences pour avoir un état initial pour la traction identique.

La figure 8.28 montre la relaxation de la force durant la phase d'attente des différentes expériences réalisées sur le mélange 50% n . L'origine des temps correspond au début de la phase d'attente.

On remarque que la force atteinte à la fin de la phase de compression croît avec la vitesse d'approche. Malgré cela, à la fin de la phase de relaxation, au bout du temps de contact $t_c = 4000$ s, la force a une valeur identique $F \simeq 1$ N pour toutes nos expériences.

La différence de force observée au début de la phase d'attente peut être due à la relaxation de l'échantillon durant la phase de compression. En effet, pour les faibles vitesses d'approche, la phase de compression est suffisamment longue pour permettre à l'échantillon de relaxer les contraintes lentement emmagasinées. Il sera alors faiblement contraint au début de la phase d'attente.

La fin de la phase de relaxation montre que les contraintes résiduelles dans l'échantillon, ainsi que son confinement, seront identiques au début de la phase de traction pour toutes les expériences. La figure 8.29 présente la phase de traction des cinq expériences dont les phases de relaxation ont été présentées précédemment.

Les courbes de forces en traction obtenues pour les différentes vitesses d'approche sont similaires. Seule la chute de force due au décollement total de l'échantillon varie mais il

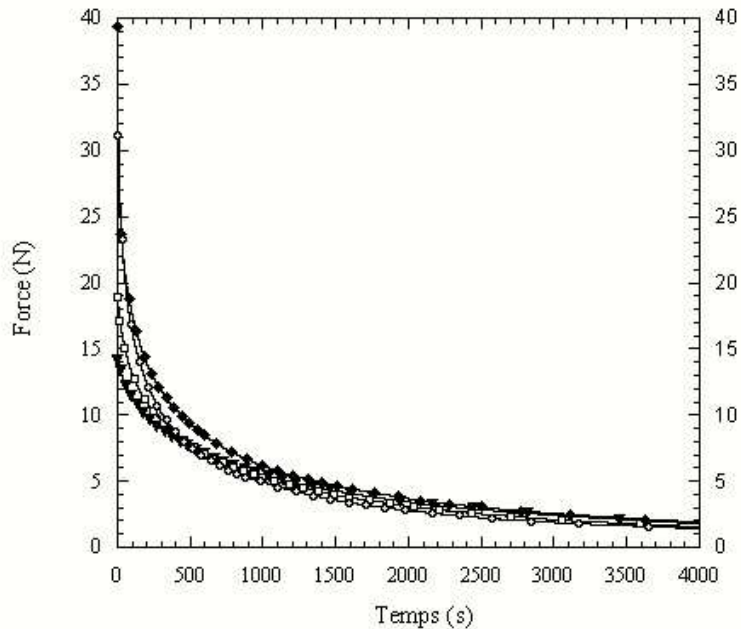


FIG. 8.28 – Phase d’attente de cinq expériences de tack réalisées sur le mélange à 50% n avec différentes vitesses d’approche : $V_a = 0,008$ mm/min (▼), $V_a = 0,015$ mm/min (□), $V_a = 0,02$ mm/min (◆) $V_a = 0,1$ mm/min (○) et $V_a = 0,5$ mm/min (▲). La force est tracée en fonction du temps. L’origine des temps correspond au début de la phase d’attente et le temps de contact est $t_c = 4000$ s.

paraît difficile de relier cette observation à la variation de la vitesse d’approche.

La vitesse d’approche n’a pour ces expériences aucune incidence sur la majeure partie des courbes de force. Le temps de contact est en effet suffisamment long pour masquer les variations de contrainte résiduelle et de confinement initial due à la vitesse d’approche.

On peut alors imaginer deux extrêmes possibles :

- soit on peut attendre un temps de contact permettant au matériau de relaxer totalement les contraintes dues à la compression et la vitesse d’approche n’a pas d’influence sur l’adhésion de l’échantillon,
- soit le temps de contact ne peut être contrôlé ou bien il doit être court, alors la vitesse d’approche influera sur les contraintes dues à la phase de compression et donc sur les contraintes résiduelles présentes en début de traction. Il est alors conseillé de diminuer la vitesse d’approche pour minimiser les contraintes résiduelles.

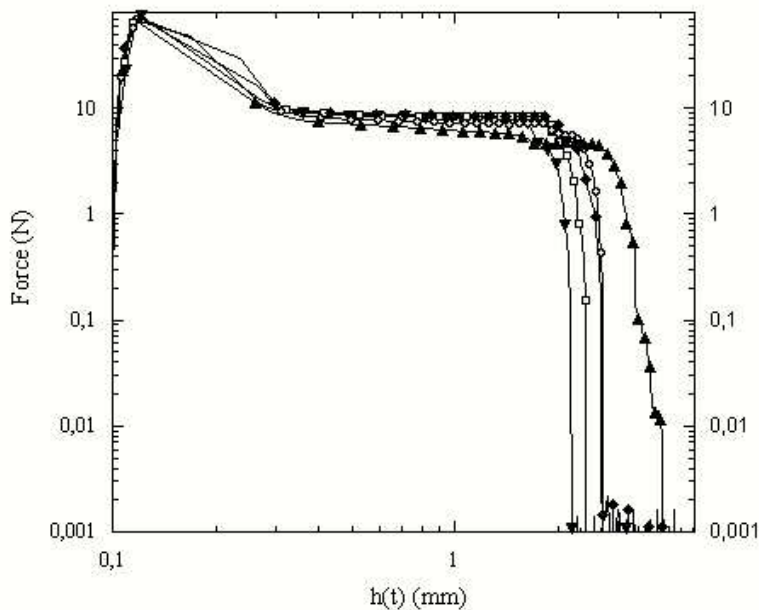


FIG. 8.29 – Phase de traction de quatres expériences de tack réalisées sur le mélange à 50% n avec différentes vitesses d’approche : $V_a = 0,008$ mm/min (▼), $V_a = 0,015$ mm/min (□), $V_a = 0,02$ mm/min (◆) $V_a = 0,1$ mm/min (○) et $V_a = 0,5$ mm/min (▲). La vitesse de traction est $V = 0,1$ mm/s.

Dans notre cas, nous utiliserons durant toutes nos expériences la même vitesse d’approche que celle utilisée lors des expériences réalisées sur l’huile de silicones G20M à savoir $V_a = 0.5$ mm/min tout en choisissant un temps de contact suffisamment long pour minimiser les effets des contraintes résiduelles.

8.3 Rôle de la concentration en résine sur l'adhésion des échantillons

Nous allons dans ce paragraphe étudier l'influence de la concentration en résines MQ sur l'adhésion des différents échantillons.

Pour cela nous allons comparer la phase de relaxation et la phase de traction d'expériences de tack réalisées sur les échantillons : 25%, 40%, 45%, 50% et 60% provenant de solutions "jeunes".

Ces expériences ont été réalisées sur le pégosimètre Zwick, avec une vitesse d'approche $V_a = 0.5$ mm/min et une vitesse de traction choisie arbitrairement égale à $V = 0,1$ mm/s. Les échantillons ont été déposés sur une plaque support en aluminium anodisé. Le temps de contact t_c a été choisi pour permettre aux contraintes, dues à la phase de compression, de relaxer lorsque cela est possible. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'épaisseur h_0 dépend alors de la relaxation du matériau. Lorsque la relaxation est totale, l'épaisseur attendue est $h_0 = 100$ μm .

Nous comparerons tout d'abord les différentes phases de relaxation puis les phases de traction de ces expériences.

Le tableau 8.6 résume les principales données présentées dans ce paragraphe.

Mélanges	0%	25%	40%	45%	50%	60%
âge de l'échantillon [jours]	–	8	9	35	23	58
t_c [s]	100	200	400	700	3000	5000
Force avant traction [N]	–0,017	–0,017	–0,020	–0,023	–0,030	+9,781
h_0 [μm]	99	99	99	100	102	124
Pic de force [N]	15,745	14,783	17,933	19,128	51,987	75,381

TAB. 8.6 – Résumé des principales données issues de l'étude de l'adhésion des échantillons 25%, 40%, 45%, 50% et 60% provenant de solutions "jeunes".

8.3.1 Comparaison des phases de relaxation

La figure 8.30 présente l'évolution de la force durant la phase de relaxation pour les différents échantillons. On remarque nettement que le temps nécessaire à la relaxation des contraintes diffère d'un échantillon à l'autre.

La figure 8.31, correspondant au cadre 1 placé sur la figure 8.30, montre la relaxation des échantillons aux concentrations de 0%, 25%, 40%, 45% et 50%.

La force décroît jusqu'à devenir négative et constante (voir le tableau 8.6). Cette faible force négative que nous avons déjà observée dans les cas des huiles silicones seules, correspond à la force attractive capillaire F_{cap} qu'exerce l'échantillon sur l'indenteur.

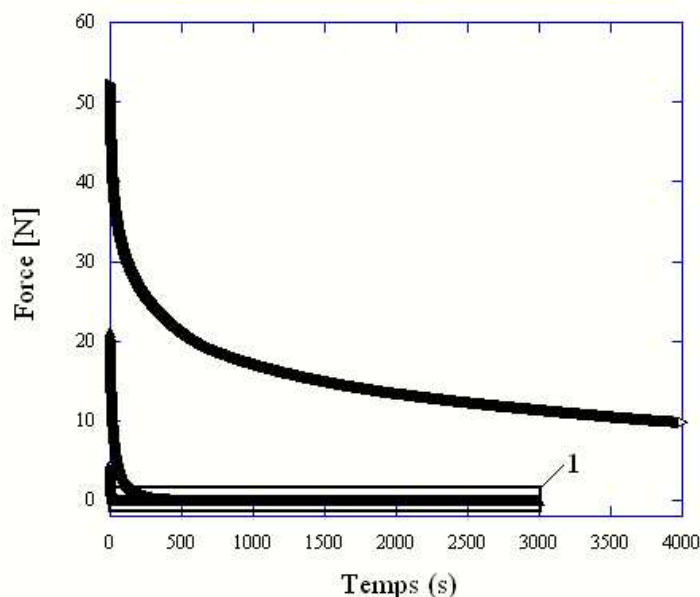


FIG. 8.30 – Courbes de relaxation de la force des expériences de traction réalisées sur l’huile de silicones seule (▼) et sur les échantillon 25% (□), 40% (◆), 45% (◊), 50% (▲) et 60% (◌). L’origine des temps correspond au début de la phase de relaxation. Le cadre 1 correspond à la figure 8.31.

Cette figure montre donc que le temps de contact choisi pour ces échantillons est suffisamment grand pour relaxer les contraintes. Dans ces conditions, l’épaisseur initiale sera l’épaisseur souhaitée par l’expérimentateur à savoir : $h_0 = 100 \mu\text{m}$ dans notre cas (voir le tableau 8.6).

De plus, on peut remarquer que pour une concentration en résine inférieure ou égale à 45%, le temps nécessaire pour atteindre la relaxation des contraintes est proche de celui utilisé pour l’huile de silicones seule tandis qu’il augmente significativement pour l’échantillon 50%.

Enfin, le temps nécessaire pour l’échantillon 60% est trop long pour nos expériences. Nous utiliserons donc un temps de contact $t_c = 4000 \text{ s}$ une fois que la traverse atteint la position l_0 . Nous rappelons ici que l’approche de l’indentateur nécessite une première compression suivie d’une relaxation de 1000 s pour pouvoir atteindre la position l_0 sans dépasser la limite du capteur de force. La valeur des contraintes résiduelles et l’épaisseur initiale au début de la traction sont données dans le tableau 8.6.

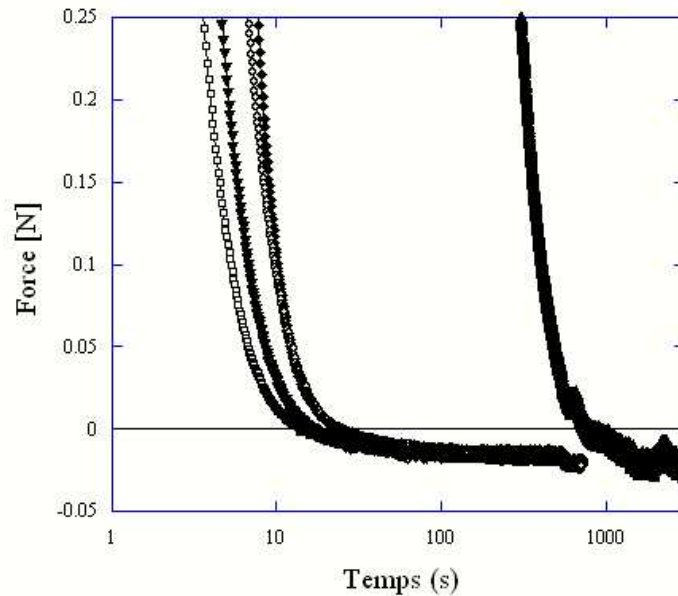


FIG. 8.31 – Zoom des courbes de relaxation de la force des expériences de traction réalisées sur l'huile de silicones seule (\blacktriangledown) et sur les échantillon 25% (\square), 40% (\blacklozenge), 45% (\circ) et 50% (\blacktriangle) qui correspond au cadre 1. L'origine des temps correspond au début de la phase de relaxation.

8.3.2 Comparaison des courbes de traction

La figure 8.32 présente les courbes de traction obtenues pour les différents échantillons dont les phases de relaxation ont été présentées précédemment.

On remarque une très nette différence entre les courbes de traction des échantillons ayant une concentration inférieure ou égale à 45% et celles des échantillons aux concentrations de 50% et 60%. On peut observer en effet :

- que les valeurs de la force sont bien plus importantes pour les échantillons aux concentrations de 50% et 60% (voir la valeur des pics de force dans le tableau 8.6),
- que l'allure des courbes de forces diffèrent entre les échantillons ayant une concentration inférieure ou égale à 45% et ceux à 50% et 60%.

8.3.3 Conclusion

Nous avons observé une évolution abrupte des courbes de forces durant la phase de relaxation et de traction en fonction de la concentration en résine MQ dans nos échantillons.

Cette évolution abrupte s'opère entre les concentrations de 45% et 50%. Il semble

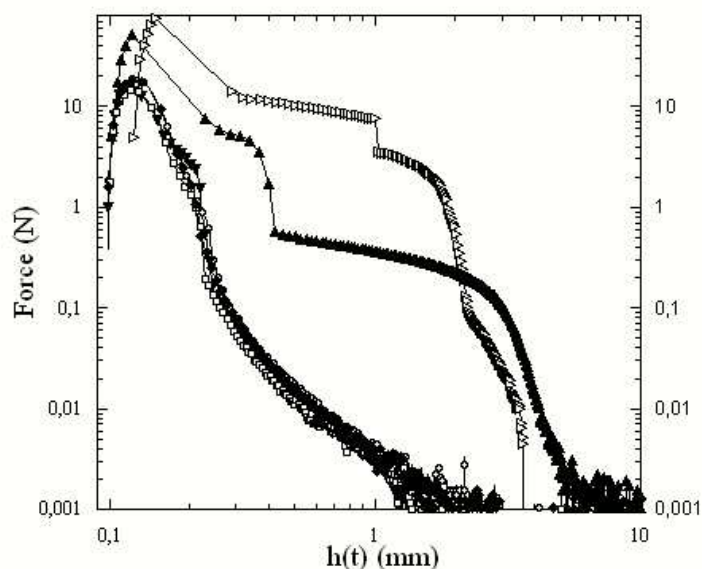


FIG. 8.32 – Courbes de traction de l’huile de silicones 48v1M seule (\blacktriangledown) et des échantillons : 25% (\square), 40% (\blacklozenge), 45% (\circ) 50% (\blacktriangle) et 60% (\blacktriangleright).

qu’il n’y ait pas de grandes différences entre les échantillons aux concentrations inférieures ou égales à 45% et l’huile de silicones seule tandis qu’elle devient importante pour les échantillons 50% et 60%.

Il est intéressant de voir que cette évolution est identique à celle mise en évidence dans nos expériences de rhéologie. Il existe donc une corrélation forte entre les expériences de rhéologie et de traction.

La concentration en résines MQ apparaît comme un paramètre important pour l’adhésion des mélanges d’huile de silicones et de résines MQ.

Nous allons donc maintenant étudier en détail l’adhésion de ces échantillons en faisant varier la vitesse de traction et en identifiant les mécanismes de rupture.

Nous regarderons dans un premier temps les échantillons aux concentrations inférieures ou égales à 45% avant d’étudier les deux échantillons aux concentrations de 50% et 60%. Nous nous intéresserons finalement à l’influence du vieillissement sur l’adhésion des échantillons.

8.4 Échantillons de concentration inférieure ou égale à 45%

Nous allons étudier dans ce paragraphe le tack de trois échantillons : 25%, 40% et 45%.

Nous allons commencer par étudier en détail le tack de l'échantillon 25% puis nous le comparerons à l'huile de silicones seule et aux autres échantillons.

8.4.1 Influence de la vitesse de traction sur l'échantillon 25%.

La figure 8.33 présente l'influence de la vitesse de traction sur l'adhésion de l'échantillon 25%. Ces expériences ont été réalisées avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé. La vitesse d'approche est choisie $V_a = 0,5$ mm/s, le temps de contact $t_c = 200$ s. Il est suffisamment long pour permettre la relaxation totale des contraintes. L'épaisseur initiale est donc $h_0 = 100$ μm au défaut de parallélisme près. Enfin, les vitesses de traction utilisées sont comprises entre : $V = 0,01$ mm/s et $V = 1$ mm/s.

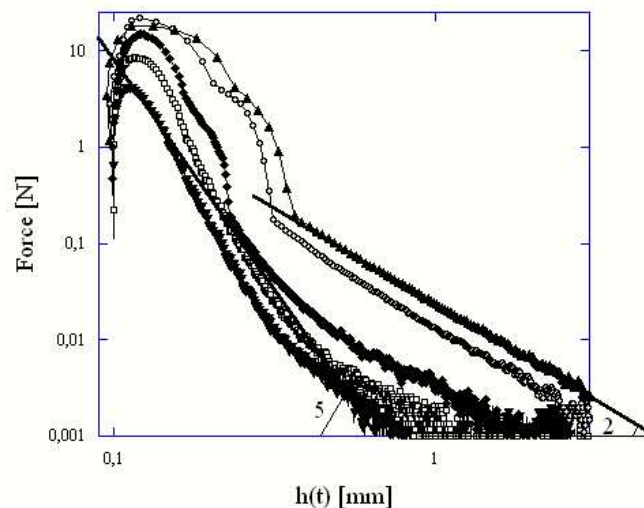


FIG. 8.33 – Courbe de traction de l'échantillon 25% pour différentes vitesses de traction : $V = 0,01$ mm/s (\blacktriangledown), $V = 0,03$ mm/s, (\square), $V = 0,1$ mm/s (\blacklozenge) $V = 0,5$ mm/s (\circ) et $V = 1$ mm/s (\blacktriangle). Les deux lignes continues épaisses sont des guides pour l'œil qui illustrent les lois de puissance en h^{-5} et h^{-2} .

On peut observer deux allures de courbes après le pic de force :

- Aux faibles vitesses de traction, la force décroît de manière monotone après le pic de force. On peut remarquer que la décroissance de la force suit la loi de puissance en h^{-5} aux environs du pic de force puis décroît plus rapidement.
- Aux vitesses élevées, un épaulement apparaît sur la courbe de force suivi d'une chute de force brutale puis d'une décroissance monotone de la force qui suit une loi de puissance en h^{-2} .

De plus, après la rupture on peut observer deux mécanismes de rupture différents :

- la digitation pour les faibles vitesses de traction
- et la cavitation pour les vitesses de traction élevées.

Enfin, la rupture est cohésive pour toutes les vitesses de traction.

Discussion

Les deux régimes identifiés semblent correspondre aux régimes de digitation et de cavitation déjà mis en évidence sur les huiles de silicones seules par S. Poivet (voir chapitre 6).

La vitesse critique V_c est située entre les deux vitesses de traction : $V = 0,03$ mm/s et $V = 0,1$ mm/s. Elle est donc largement supérieure à celle de l'huile de silicones 48v1M seule identifiée par S. Poivet ($V_c = 0,015$ mm/s, voir chapitre 6).

Les valeurs des pics de force étant comparables ainsi que l'aire de contact ($d \simeq 9,2$ mm) et que la viscosité ($\eta_{48v1M} = 1080$ Pa.s et $\eta_{25\%} = 1017$ Pa.s), l'augmentation de la vitesse critique V_c semble être due à un effet subtil des résines MQ dans l'échantillon 25% confiné lors du franchissement du seuil de cavitation.

Aux faibles vitesses de traction, la décroissance monotone correspond à l'écoulement de l'échantillon. Elle suit tout d'abord la loi de puissance en h^{-5} mise en évidence pour les liquides newtoniens puis décroît plus rapidement. Cet effet a déjà été observé sur les huiles seules et est associé à la digitation (voir paragraphe 6.3).

On peut remarquer que la fin de la décroissance change de pente. Ce sont alors les forces capillaires jusqu'alors négligeable qui influent sur l'écoulement de l'échantillon (voir paragraphe 6.3).

Aux vitesses de traction élevées, le plateau observé est dû à la présence de cavités vides dans l'échantillon. La chute de force correspond à la pénétration d'air dans ces cavités. On peut remarquer cependant que la chute est moins brutale que dans le cas des huiles de silicones seules. Enfin la décroissance finale de la force correspond à la traction sur les parois liquides entre cavités plus hautes qu'épaisses : les fibrilles. Dans le cas d'un liquide newtonien, cette force peut être modélisé par l'équation :

$$F(t) = \frac{4\eta\Omega V}{h^2(t)} \quad (8.18)$$

La figure 8.34 représente les courbes de forces normalisées par la vitesse de traction V

obtenues pour différentes expériences et les compare à la force prédite par l'équation 8.18 tracée sans paramètre ajustable.

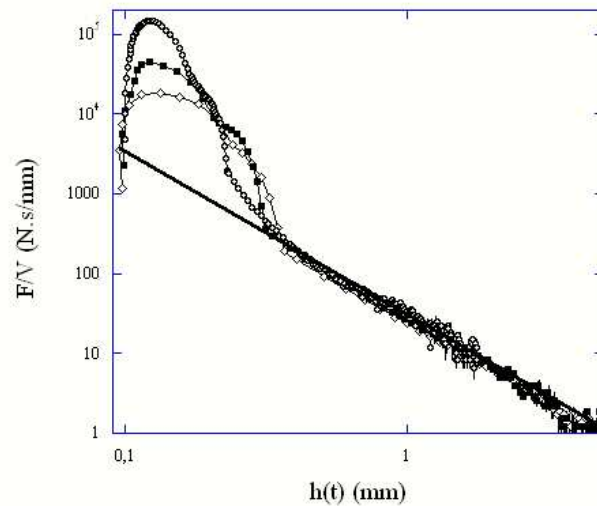


FIG. 8.34 – Courbes de force de l'échantillon 25% normalisées par la vitesse de traction V . Trois expériences sont présentées : $V = 0,1$ mm/s (\circ), $V = 0,5$ mm/s (\blacksquare) et $V = 1$ mm/s (\diamond). Ces courbes sont comparées à la force visqueuse induite par l'écoulement élongationnel tracée sans paramètre ajustable : $\Omega = 8,2$ mm³, $\eta = 1017$ Pa.s, $h_0 = 100$ μ m, Zwick.

L'estimation de la force semble tout à fait raisonnable puisque sans aucun paramètre ajustable. Cependant nous aurions dû en toute rigueur tenir compte des forces capillaires mais celles-ci restent négligeables devant la force visqueuse induite par l'écoulement élongationnel.

Conclusion

Ces expériences montrent que l'échantillon 25% semble suivre la voie de rupture propre aux échantillons liquides décrite par S. Poivet sur des huiles de silicones seules. En effet, la présence des résines MQ ne paraît pas avoir d'influence sur le mode de rupture de l'échantillon : à savoir la digitation et la cavitation.

De plus, les lois de puissance mises en évidence pour un liquide newtonien qui prédisent l'écoulement de l'échantillon durant le régime de digitation et l'écoulement élongationnel dans les fibrilles après la pénétration d'air semblent pertinentes pour cet échantillon.

La vitesse critique est cependant plus importante que pour l'huile de silicones 48v1M seule. Les résines MQ peuvent donc avoir une influence subtile sur les écoulements de l'échantillon lorsqu'il est confiné et donc modifier la vitesse à laquelle le seuil sera franchi.

8.4.2 Comparaison des échantillons de concentration inférieure ou égale à 45%

Nous allons comparer dans ce paragraphe les résultats obtenus sur l'échantillon 25% à l'huile de silicones seule et à l'échantillon 45%.

L'échantillon 40% possède un comportement similaire à celui de l'échantillon 45% et, dans un souci de clarté des figures, nous ne présenterons pas de courbes de force de cet échantillon lors de la comparaison.

Effet de la vitesse de traction

Les figures 8.35, 8.36 et 8.37 comparent les courbes de force de l'huile de silicones seule et des échantillons 25% et 45% pour trois vitesses de traction : $V = 0,01$ mm/s, $V = 0,1$ mm/s et $V = 0,5$ mm/s.

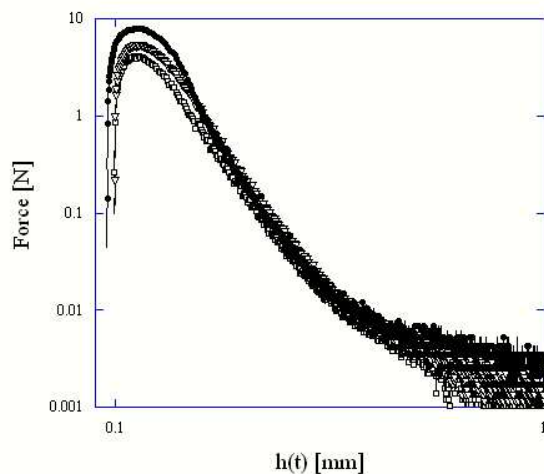


FIG. 8.35 – Courbes de force de l'huile de silicones seule (●) et des échantillons 25% (□) et 45% (▽) pour la vitesse de traction $V = 0,01$ mm/s.

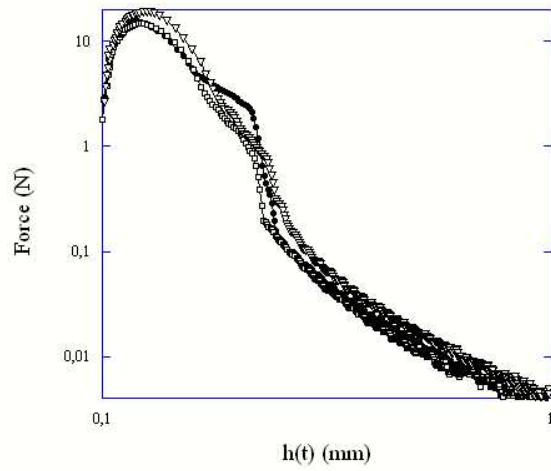


FIG. 8.36 – Courbes de force de l’huile de silicones seule (\bullet) et des échantillons 25% (\square) et 45% (∇) pour la vitesse de traction $V = 0,1$ mm/s.

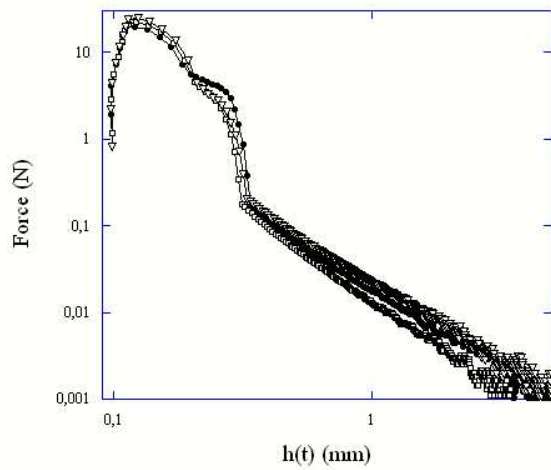


FIG. 8.37 – Courbes de force de l’huile de silicones seule (\bullet) et des échantillons 25% (\square) et 45% (∇) pour la vitesse de traction $V = 0,5$ mm/s.

On remarque tout d'abord les deux régimes pour les différents échantillons :

- Décroissance monotone de la force pour les trois échantillons à la vitesse de $V = 0,01$ mm/s.
- Présence d'un épaulement ou d'un plateau de force suivi d'une chute et d'une décroissance monotone de la force pour les trois échantillons aux vitesses de $V = 0,1$ mm/s et $V = 0,5$ mm/s.

De plus, après la rupture des échantillons contenant des résines MQ, on observe de la digitation visqueuse pour les faibles vitesses de traction et de la cavitation à partir de la vitesse de $V = 0,1$ mm/s. La rupture est cohésive pour toutes les vitesses et pour tous les échantillons.

On peut remarquer cependant que le pic de force augmente légèrement en fonction de la concentration en résine MQ dans les échantillons.

De plus, à la vitesse de traction $V = 0,1$ mm/s, les courbes de forces des échantillons contenant des résines MQ à 25% et 45% sont similaires et présentent un épaulement suivi d'une chute de force moins brutale que pour l'huile de silicones seule.

La figure 8.38 présente l'énergie d'adhésion calculée à partir des expériences réalisées sur l'huile de silicones et sur les échantillons 25%, 40% et 45% pour les différentes vitesses de traction.

L'énergie d'adhésion augmente pour tous les échantillons avec l'augmentation de la vitesse de traction.

De plus on peut remarquer une augmentation de l'énergie d'adhésion entre les concentrations de 25% et 40% tandis que l'énergie d'adhésion varie peu entre l'huile de silicones seule et l'échantillon 25% et entre les échantillons 40% et 45%.

Enfin l'écart entre les énergies d'adhésion des différents mélanges s'accroît avec l'augmentation de la vitesse de traction.

Discussion

Les mécanismes de rupture des échantillon 40% et 45% sont identiques à ceux de l'échantillon 25% et donc semblables à ceux observés sur l'huile de silicones seule, à savoir : la digitation et la cavitation.

La vitesse critique est pour tous les échantillons (25%, 40% et 45%) comprise dans la même gamme de vitesse entre $V = 0,03$ mm/s et $V = 0,1$ mm/s. La vitesse critique semble donc ne pas changer d'ordre de grandeur avec l'augmentation de la concentration en résine MQ dans l'échantillon mais elle reste largement supérieure à celle de l'huile de silicones 48v1M seule.

De plus, l'allure pentue des plateaux de forces des échantillons contenant des résines MQ peut venir du décalage de la vitesse critique. Cependant, cette allure du plateau de

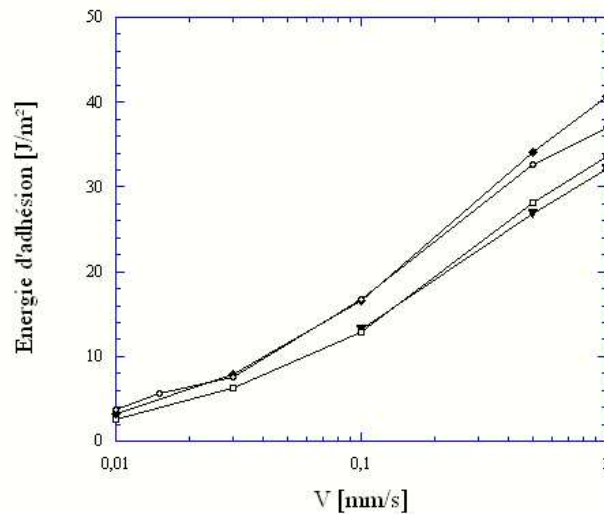


FIG. 8.38 – Énergie d'adhésion de l'huile de silicones seule (▼) et des échantillons 25% (□), 40% (◆) et 45% (○) pour différentes vitesses de traction.

force est visible pour toutes les vitesses de traction. Il est donc vraisemblable qu'il soit dû à un effet des résines MQ présentes dans les parois entre les cavités.

On peut observer aussi qu'une fois l'air pénétré dans les cavités causant la chute de force, on observe une décroissance monotone de la force pour tous les échantillons. La figure 8.39 présente les courbes de forces normalisées par la vitesse de traction et par la viscosité de l'huile de silicones seule et des échantillons 25% et 45% pour différentes vitesses. Elle compare les forces obtenues expérimentalement à la force prédite par l'équation 8.18.

L'estimation de la force semble, une fois encore, tout à fait raisonnable puisque sans paramètre ajustable. Les fibrilles des échantillons contenant des résines MQ, à une concentration inférieure ou égale à 45%, se comportent donc comme des colonnes liquides plus hautes qu'épaisses.

Enfin l'augmentation de l'énergie d'adhésion en fonction de la vitesse de traction est due à l'augmentation du pic de force et à l'apparition du plateau de force une fois la vitesse critique atteinte.

L'augmentation de l'énergie d'adhésion en fonction de la concentration en résine est faible. Elle est essentiellement due à l'augmentation du pic de force qui est probablement due à l'augmentation de la viscosité entre les échantillons 25% et 45% (voir tableau 8.3). En effet, lorsque la viscosité de ces échantillons est proche (entre l'huile seule et l'échantillon

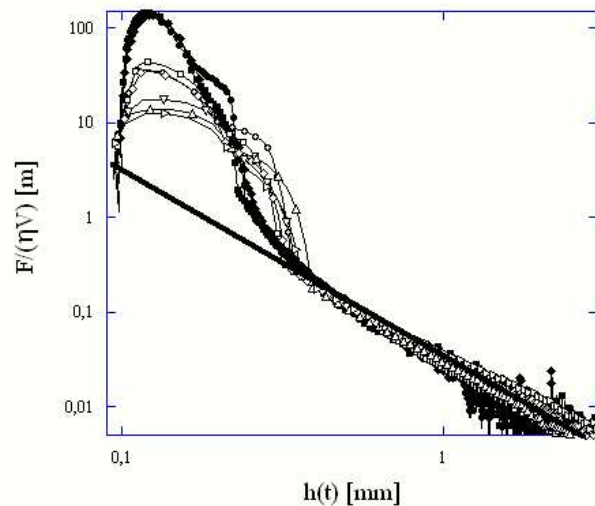


FIG. 8.39 – Courbes de force de l’huile de silicones seule et des échantillons 25%, 40% et 45% normalisées par la vitesse de traction V et la viscosité η . Trois vitesses de traction ont été utilisées : $V = 0,1$ mm/s (huile : ●, 25% : ■, 45% : ◆), $V = 0,5$ mm/s (huile : ○, 25% : □, 45% : ◇) et $V = 1$ mm/s (huile : △, 25% : ▽, 45% : ▷). Ces courbes sont comparées à la force visqueuse induite par l’écoulement élongationnel tracée sans paramètre ajustable : $\Omega = 8,2$ mm³, $h_0 = 100$ μm, $\eta_{\text{huile}} = 1080$ Pa.s, $\eta_{25\%} = 1017$ Pa.s, $\eta_{45\%} = 1386$ Pa.s, Zwick.

25% ou entre les échantillons 40% et 45%), l’énergie d’adhésion est presque indentique.

8.4.3 Conclusion

Nous pouvons conclure que les résines MQ mélangées à l’huile de silicones pour des concentrations inférieures ou égales à 45% n’influent qualitativement pas sur les mécanismes de rupture.

On observe en effet toujours de la digitation et de la cavitation en fonction de la vitesse de traction. De plus les lois de puissance prédisant l’écoulement de l’échantillon dans le régime de digitation ou dans les fibrilles semblent pertinentes.

Les échantillons semblent donc suivre la voie de rupture propre aux échantillons liquides.

Cependant, la présence des résines MQ augmente légèrement la viscosité de l’échantillon et donc entraîne une augmentation de l’énergie d’adhésion.

De plus la différence importante de la vitesse critique pour les échantillons contenant des résines MQ et la décroissance des plateaux de force montrent que les résines MQ ont

probablement une influence sur les écoulements présents dans l'échantillon lorsque celui-ci est confiné.

8.5 Échantillons 50% et 60%

Nous allons dans ce paragraphe étudier le tack des deux échantillons 50% et 60%.

8.5.1 Échantillon 50%

La figure 8.40 présente l'effet de la vitesse de traction sur l'adhésion de l'échantillon 50%. Ces expériences ont été réalisées avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé. La vitesse d'approche est $V_a = 0,5$ mm/s et le temps de contact $t_c = 3000$ s. Il est suffisamment long pour permettre la relaxation totale des contraintes. L'épaisseur initiale est donc $h_0 = 100$ μm au défaut de parallélisme près. Enfin, les vitesses de traction utilisées sont comprises entre : $V = 0,001$ mm/s et $V = 1$ mm/s.

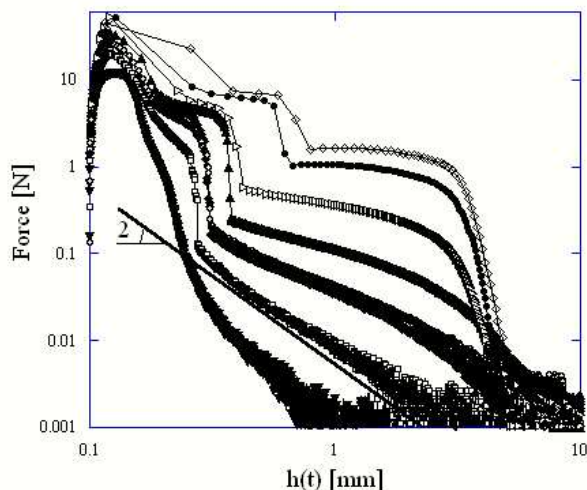


FIG. 8.40 – Courbe de traction de l'échantillon 50% pour différentes vitesses de traction : $V = 0,001$ mm/s (\blacktriangledown), $V = 0,005$ mm/s (\square), $V = 0,01$ mm/s (\blacklozenge), $V = 0,015$ mm/s (\circ), $V = 0,03$ mm/s (\blacktriangle), $V = 0,1$ mm/s (\triangleright), $V = 0,5$ mm/s (\bullet) et $V = 1$ mm/s (\diamond).

On observe sur toutes les courbes de force un pic qui augmente avec la croissance de la vitesse de traction. Après le pic de force, on peut remarquer :

- pour la vitesse la plus faible, $V = 0,001$ mm/s, un épaulement suivi d'une décroissance monotone de la force,

- pour la vitesse juste supérieure, $V = 0,005$ mm/s, un plateau de force pentu suivi d'une chute de force puis d'une décroissance monotone de la force (qui suit une loi de puissance en h^{-2}),
- pour les vitesses supérieures, un premier plateau de force suivi d'une chute de force et d'une décroissance non monotone. De plus, le premier plateau de force devient de plus en plus haut et horizontal avec l'augmentation de la vitesse de traction. Après la chute de force, l'épaule observé évolue en un second plateau de force de plus en plus haut et horizontal à mesure que la vitesse de traction augmente.

On peut remarquer que la chute de force, après le premier plateau, ne paraît pas brutale. En effet, pour les vitesses de traction $V = 0,005$ mm/s, $V = 0,01$ mm/s et $V = 0,015$ mm/s, on peut observer une succession de petits "paliers" durant la chute de force (voir la figure 8.41).

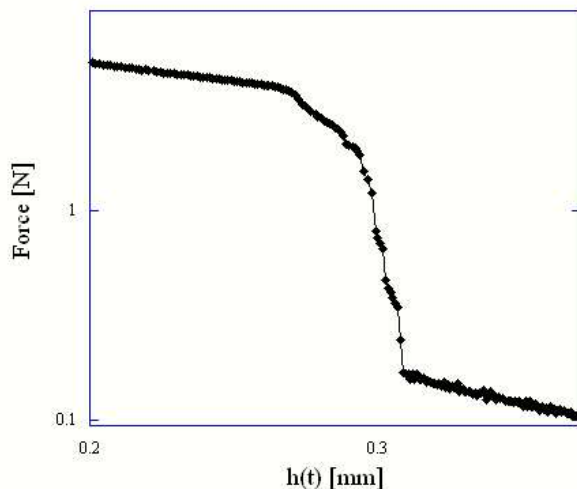


FIG. 8.41 – Agrandissement sur la chute de force de la courbe de traction de l'échantillon 50% pour la vitesse $V = 0,01$ mm/s (♦) présentée sur la figure 8.40. On peut remarquer une succession de petits plateaux et chutes de force.

Les figures 8.42 et 8.43 présentent les photos des échantillons prises juste après la rupture de l'échantillon sur la plaque support pour différentes vitesses de traction :

La photo (a) montre de longs doigts qui ont poussé jusqu'au centre. Les cinq autres photos (b), (c), (d), (e) et (f) présentent de la cavitation.

On peut remarquer que le nombre de cavités augmente avec la vitesse de traction. De

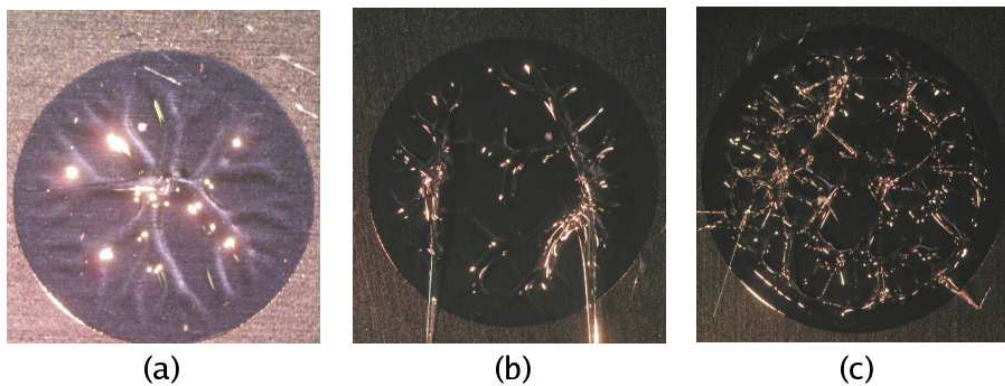


FIG. 8.42 – Photos de la trace des échantillons de l'échantillon 50% sur la plaque support juste après la rupture pour différentes vitesses de traction. La photo de gauche (a) correspond à la vitesse $V = 0,001$ mm/s, la photo du centre (b) correspond à la vitesse $V = 0,015$ mm/s et la photo de droite (c) correspond à la vitesse $V = 0,03$ mm/s.

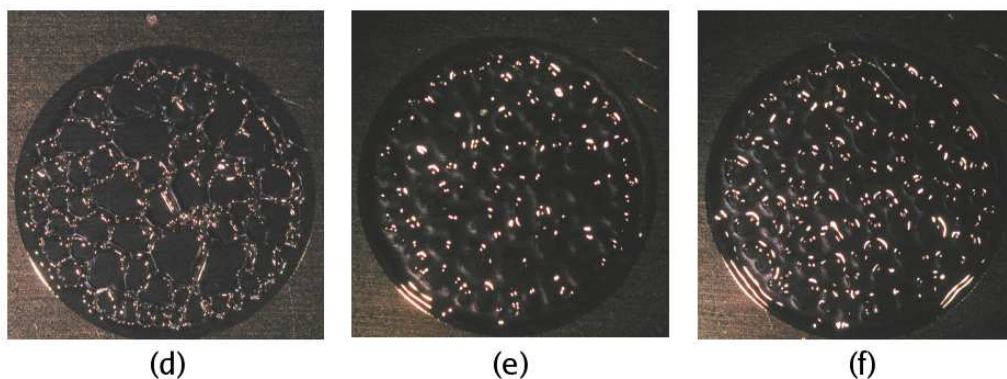


FIG. 8.43 – Photos de la trace des échantillons de l'échantillon 50% sur la plaque support juste après la rupture pour différentes vitesses de traction. La photo de gauche (d) correspond à la vitesse $V = 0,1$ mm/s, la photo du centre (e) correspond à la vitesse $V = 0,5$ mm/s et la photo de droite (f) correspond à la vitesse $V = 1$ mm/s.

plus, la forme des cavités semble évoluer avec la vitesse de traction. En effet, les cavités des photos (b), (c) et (d) sont plutôt dispersées en taille du centre vers la périphérie. L'échantillon a l'allure d'une mousse (les bords de cavités sont très déformés). Inversement, les cavités des photos (e) et (f) semblent de taille homogène et de forme identique et circulaire.

On peut remarquer aussi sur les photos (b) et (c) des filaments de matière qui représentent les fibrilles après rupture de l'échantillon. On aperçoit ainsi deux grosses fibrilles sur la photo (b) et de nombreuses petites fibrilles fines sur la photo (c).

Enfin, la rupture est cohésive pour toutes ces expériences.

Le tableau 8.7 résume les données obtenues sur l'échantillon 50%.

vitesse [mm/s]	0,001	0,005	0,01	0,015	0,03	0,1	0,05	1
Pic de force [N]	11,972	20,117	26,332	26,028	34,397	51,987	52,695	45,184
Chute de pression [atm]	–	20246	55571	53020	58276	65588	75441	80024
$h_{rupture\ fibrilles}$ [mm]	–	–	2,444	1,891	2,756	2,851	3,224	3,198
Énergie d'adhésion [J/m^2]	10,89	19,94	29,12	31,26	45,99	86,40	148,9	209,50

TAB. 8.7 – Résumé des principales données provenant de l'étude de l'adhésion de l'échantillon 50% provenant d'une solution "jeunes".

Interprétation et discussion

Le faible épaulement visible sur la courbe de force de l'expérience ayant la vitesse la plus basse ($V = 0,001$ mm/s) est probablement significatif de la présence d'une ou de quelques cavités dont la surface va croître puis se résorber devant l'avancée des doigts d'air. Un tel comportement a été systématiquement observé sur les huiles de silicones seules lorsque la vitesse critique V_c , à partir de laquelle le seuil de cavitation est franchi, est atteinte. De plus cette interprétation est cohérente avec la photo (a) de la figure 8.42 qui présente uniquement la trace de doigts importants allant jusqu'au centre de l'échantillon.

Cette expérience semble donc indiquer que la vitesse critique est proche de $V = 0,001$ mm/s. Ainsi, il est possible que pour des vitesses inférieures à celle-ci, nous retrouvions le régime de digitation observé sur les huiles de silicones seules et sur les échantillons 25%, 40% et 45%.

Si l'on regarde maintenant la courbe de force de l'expérience réalisée avec une vitesse juste supérieure ($V = 0,005$ mm/s), on remarque l'allure typique d'un échantillon visqueux avec cavitation. La chute est d'environ une atmosphère (voir tableau 8.7) et la décroissance finale de la force suit une loi de puissance en h^{-2} caractéristique, comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois, d'écoulements élongationnels ayant lieu dans des fibrilles liquides.

Ainsi ces deux expériences mettent donc en avant le caractère visqueux de l'échantillon 50% qui suit, pour ces deux vitesses de traction, la voie de rupture propre aux matériaux liquides.

Cependant, la chute de force en cascade de l'expérience réalisée avec la vitesse de traction $V = 0,005$ mm/s semble indiquer que la pénétration d'air par les doigts s'est faite en plusieurs temps.

Ces pénétrations d'air successives sont probablement dues à la viscosité très importante du matériau qui d'une part peut retarder la propagation des doigts d'air comme nous l'avons déjà observé sur l'huile de silicones G20M (voir paragraphe 7.5) et d'autre part

renforcer les parois entre cavités.

Pour les plus grandes vitesses de traction, nous observons tout d'abord que le mécanisme de rupture reste la cavitation. Les cavités deviennent alors plus nombreuses, de taille homogène et de forme identique et circulaire. Ensuite, on remarque une évolution importante des fibrilles qui n'a jamais été observée sur les huiles de silicones seules.

Dans l'échantillon 50%, la grande valeur du module élastique G va augmenter la valeur des seuils de rupture élastique. De plus, le faible temps caractéristique τ du matériau laisse supposer que le matériau est rapidement visqueux. En effet ce temps est inférieur à celui de l'huile de silicones seule qui possède un comportement liquide. Cette rhéologie particulière est probablement la raison pour laquelle, malgré une viscosité deux fois plus importante que celle de l'huile de silicones G20M, seule la cavitation va apparaître durant la traction et relaxer les contraintes comme le montre les photos ci-dessus (voir figure 8.42 et 8.43). La cavitation sera cependant probablement ralentie par la viscosité très importante du matériau.

Après la pénétration d'air, les parois entre cavités sont alors plus hautes qu'épaisses et le matériau grandement déformé. La transition mise en évidence dans le comportement des fibrilles a donc lieu aux grandes déformations. On passe alors de fibrilles visqueuses (loi de puissance en h^{-2}) à des fibrilles au comportement plus subtil présentant un plateau de force puis une décroissance brutale.

De plus, la présence d'un second plateau est caractéristique de l'adhésion d'un véritable adhésif. Il est habituellement attribué à l'élasticité des fibrilles.

Dans notre cas, nous avons montré au cours de nos expériences d'écoulement stationnaire qu'à partir d'un certain taux de cisaillement la viscosité augmentait. Ce rhéoépaississement peut ici être à l'origine de l'apparition du second épaulement et de son évolution en second plateau de force.

De même, ce rhéoépaississement peut expliquer le redressement des deux plateaux observés ainsi que l'évolution de la première chute de force en chute de moins en moins brutale et instantanée et être à l'origine de l'évolution de l'allure des cavités.

Conclusion

Nous pouvons conclure que le comportement sous traction de l'échantillon 50% est très différent du comportement de l'huile de silicone seul.

En effet, l'échantillon passe, avec l'augmentation de la vitesse de traction, d'un comportement liquide caractérisé par de la cavitation suivie de fibrilles liquides à un comportement viscoélastique caractérisé par de la cavitation suivie de fibrilles élastiques.

De plus, il semble que ce soit la rhéologie très particulière de ce matériau qui puisse expliquer que le comportement viscoélastique mis en évidence est différent de celui de l'huile de silicones G20M.

La transition mise en évidence n'a donc pas été observée sur les huiles de silicones et

rapproche le comportement de ce matériau de celui d'un véritable adhésif avec l'apparition d'un second plateau de force.

Enfin, ces expériences mettent en évidence que les résines MQ jouent ici un rôle primordiale sur l'adhésion de l'échantillon. Ce sont elles qui sont à l'origine des modifications de la rhéologie du matériau et du comportement viscoélastique des fibrilles. Il est cependant difficile de conclure sur le rôle exacte des résines MQ.

8.5.2 Échantillon 60%

Les figures 8.44 et 8.45 présentent un ensemble de courbes de force obtenues pour différentes vitesses de traction sur l'échantillon 60%. Ces expériences ont été réalisées avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé avec une vitesse d'approche $V_a = 0,5 \text{ mm/s}$.

Nous rappelons que le temps de contact n'est pas suffisamment long pour permettre aux contraintes dues à la phase de compression de relaxer. L'expérience de traction commencera donc avec des contraintes résiduelles et une épaisseur initiale h_i supérieure à l'épaisseur souhaitée par l'opérateur : $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$. Cependant, le temps de contact étant le même pour toutes nos expériences, les contraintes résiduelles et l'épaisseur initiale h_i seront identiques (aux défauts de parallélisme près) pour toutes nos expériences.

Enfin, les vitesses de traction utilisées sont comprises entre : $V = 0,01 \text{ mm/s}$ et $V = 1 \text{ mm/s}$.

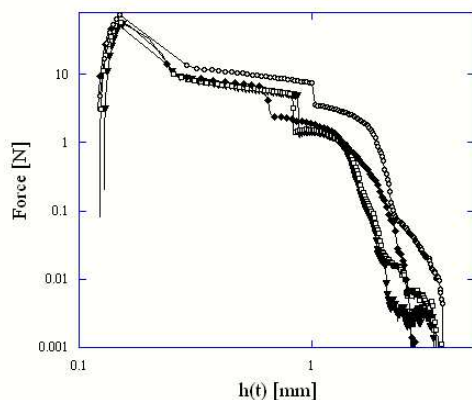


FIG. 8.44 – Courbe de traction de l'échantillon 60% pour différentes vitesses de traction : $V = 0,01 \text{ mm/s}$ (\blacktriangledown), $V = 0,015 \text{ mm/s}$ (\square), $V = 0,03 \text{ mm/s}$ (\blacklozenge) et $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (\circ).

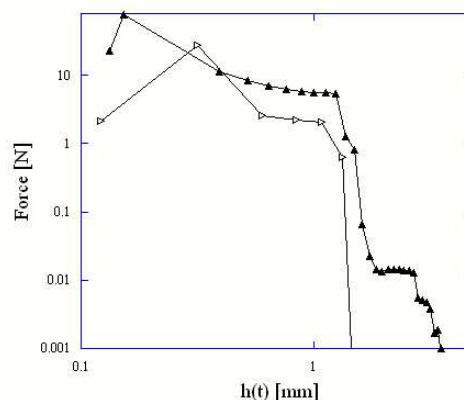


FIG. 8.45 – Courbe de traction de l'échantillon 60% pour différentes vitesses de traction : $V = 0,5 \text{ mm/s}$ (\blacktriangle) et $V = 1 \text{ mm/s}$ (\blacktriangleright)

On peut observer sur toutes les courbes de force un pic de force suivi d'un plateau et d'une chute de force.

Cette chute de force est suivie, pour les vitesses de traction inférieures ou égales à $V = 0,1$ mm/s, d'un deuxième plateau et d'une seconde chute de force. On peut noter qu'à la vitesse de $V = 0,1$ mm/s, un épaulement supplémentaire est visible avant la fin de la deuxième chute de force.

Pour les vitesses $V = 0,5$ mm/s et $V = 1$ mm/s, cette chute de force marque la rupture de l'échantillon et termine la courbe de force.

Le tableau 8.8 résume les principales valeurs des expériences présentées ci-dessus :

vitesses [mm/s]	0,01	0,015	0,03	0,1	0,05	1
h_i [μm]	128	122	120	124	132	121
Force résiduelle [N]	12,566	9,592	8,436	9,782	10,675	11,256
Pic de force [N]	53,809	56,708	57,874	63,972	76,991	27,271
Chute de pression [atm]	84122	90382	98201	93078	–	–
Énergie d'adhésion [J/m^2]	199,41	215,52	209,97	367,04	429,71	200,91

TAB. 8.8 – Résumé des principales données provenant de l'étude de l'adhésion de l'échantillon 60% provenant de la solution "jeune".

Les figures 8.46 et 8.47 montrent les photos des échantillons prises juste après la rupture, sur la plaque support, pour différentes vitesses de traction.

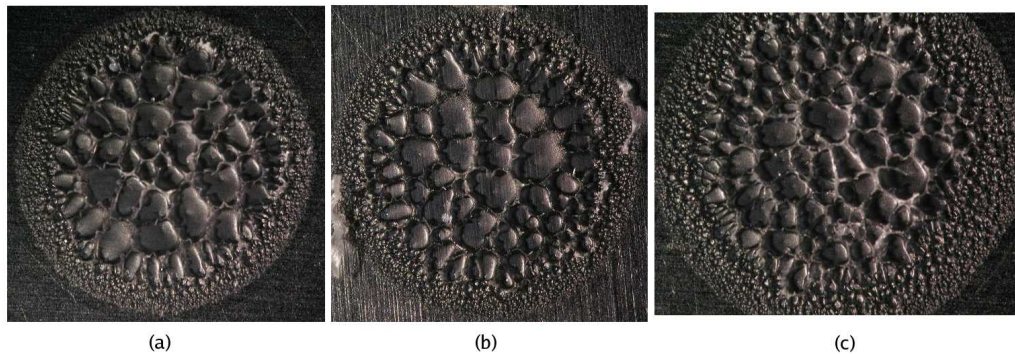


FIG. 8.46 – Photos de la trace de l'échantillon 60% sur la plaque support prises juste après la rupture pour différentes vitesses de traction. La photo de gauche (a) correspond à la vitesse $V = 0,01$ mm/s, la photo du centre (b) correspond à la vitesse $V = 0,015$ mm/s et la photo de droite (c) correspond à la vitesse $V = 0,03$ mm/s. Le rayon de l'échantillon est similaire pour toutes les expériences : $R = 3,75 \pm 0,05$ mm.

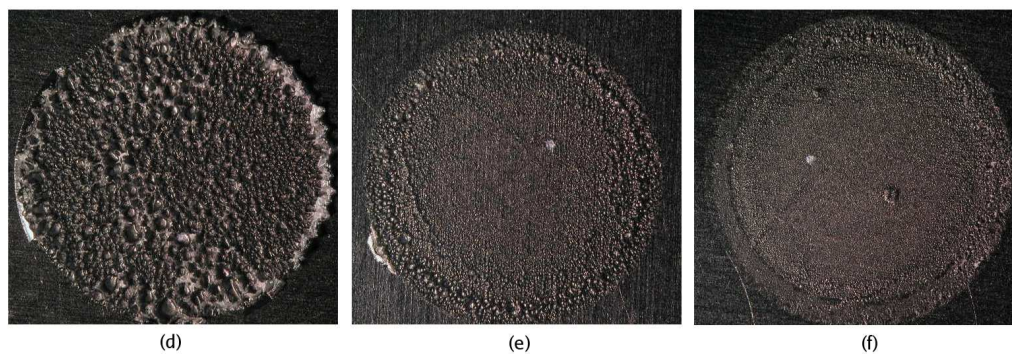


FIG. 8.47 – Photos de la trace de l'échantillon 60% sur la plaque support prises juste après la rupture pour différentes vitesses de traction. La photo de gauche (d) correspond à la vitesse $V = 0,1$ mm/s, la photo du centre (e) correspond à la vitesse $V = 0,5$ mm/s et la photo de droite (f) correspond à la vitesse $V = 1$ mm/s. Le rayon de l'échantillon est similaire pour toutes les expériences : $R = 3,75 \pm 0,05$ mm.

L'allure de l'échantillon après la rupture change avec l'augmentation de la vitesse de traction.

On remarque tout d'abord pour les faibles vitesses de traction (figure 8.46) qu'il existe un gradient croissant dans la taille des cavités de la périphérie au centre de l'échantillon. On retrouve ici les observations faites dans le cadre de l'étude du temps de contact (voir paragraphe 8.19).

La photo (d) de la figure 8.47 présente l'échantillon après l'expérience réalisée à la vitesse $V = 0,1$ mm/s. On remarque des cavités de différentes tailles réparties sans ordre dans l'échantillon.

Aux grandes vitesses de traction (photos (e) et (f)), on observe des cavités de petites tailles en périphérie et une zone accidentée au centre. Il est alors difficile de conclure sur le mécanisme de rupture qui est apparu au centre, l'échantillon y semble "déchiré".

De plus, on peut remarquer sur les photos correspondant aux faibles vitesses (figure 8.46) que les parois entre cavités sont plus hautes dans la partie centrale de l'échantillon qu'en périphérie.

Enfin, la rupture est cohésive pour toutes les expériences.

Interprétation et discussion

Les photos montrent que le mécanisme de rupture pour les expériences avec des vitesses de traction inférieures ou égales à $V = 0,1$ mm/s est la cavitation.

Or les courbes de forces correspondant à ces photos présentent toutes un premier plateau de force suivi d'une chute de force puis d'un second plateau. La valeur de cette chute de force (voir le tableau 8.8) est environ 1 atmosphère pour toutes les expériences.

Nous en déduisons donc que le premier plateau est dû à la présence de cavités vides dans l'échantillon. La première chute de force vient alors de la pénétration d'air dans ces cavités et le second plateau doit être dû à la résistance des fibrilles.

Le gradient observé pour les faibles vitesses de traction a déjà été présenté lors de l'étude du temps de contact (voir le paragraphe 8.19). La présence de contraintes résiduelles dans l'échantillon au début de la traction implique l'existence d'une phase de décontraction de l'échantillon avant le réel début de la traction. Il y aura donc un laps de temps nécessaire pour relaxer les contraintes auquel va s'ajouter le temps nécessaire pour entraîner la dépression suffisante pour franchir le seuil de cavitation. Dans le cas où les contraintes sont inhomogènes, nous avons vu que le seuil de cavitation sera d'abord franchi en périphérie de l'échantillon puis au centre ce qui peut entraîner le gradient observé dans la taille des cavités.

On remarque cependant, pour la vitesse $V = 0,1$ mm/s, que le gradient disparaît. Le temps de contact et donc l'épaisseur initiale ainsi que les contraintes résiduelles sont pourtant identiques (voir tableau 8.8) aux autres expériences.

Si nous faisons donc l'hypothèse de contraintes résiduelles inhomogènes, il faudra attendre un certain temps pour franchir le seuil de cavitation en périphérie. Or ce laps de temps à attendre diminue avec l'augmentation de la vitesse de traction.

De plus, si nous faisons la seconde hypothèse que la cavitation n'est pas instantanée, il faudra alors un certain temps pour que la cavitation soit efficace comme nous l'avons vu par exemple dans le cas de l'huile silicone G20M (voir le paragraphe 7.54).

Ainsi pour des vitesses de traction suffisamment grandes, les contraintes seront relaxées et le seuil de cavitation sera franchi partout dans l'échantillon avant même que la cavitation ne devienne efficace en périphérie là où le seuil a été franchi en premier.

Nous pourrions alors assister à une cavitation homogène malgré la présence de contraintes inhomogènes.

Enfin le second plateau observé dès les faibles vitesses de traction correspond aux fibrilles. Les fibrilles ne sont donc pas visqueuses. On remarque de plus sur les photos de la figure 8.46 que les fibrilles du centre de l'échantillon résistent plus longtemps que celles du bord. En effet les parois entre cavités sont plus étirées au centre qu'en périphérie. Cela semble indiquer que la rupture des fibrilles vient du bord et se propage au centre.

La présence des fibrilles est encore visible pour la vitesse de $V = 0,1$ mm/s pour laquelle la rupture semble plus homogène : les parois entre cavités ont la même hauteur sur tout l'échantillon.

Aux grandes vitesses de traction la rupture est totale à la fin du premier plateau de force. Il n'y a pas de fibrilles et donc pas de second plateau. Il est difficile d'identifier expérimentalement le mécanisme de rupture à l'origine du décollement de l'échantillon à ces vitesses. Il semble qu'il y ait de la cavitation en périphérie tandis qu'au centre le matériau est déformé. Il est possible, si la cinétique de la cavitation est suffisamment ralentie, que le seuil de fracture soit atteint dans le matériau de manière similaire au cas de l'huile de

silicones G20M.

L'échantillon 60% est un matériau viscoélastique qui possède un module élastique et un temps caractéristique important. De plus, l'expérience d'écoulement stationnaire réalisée sur cet échantillon laisse supposer la présence d'agrégats de résines MQ.

Ainsi les propriétés rhéologiques et la structure du matériau sont à l'origine des propriétés d'adhésion particulières de cet échantillon. La présence probable d'agrégats de résines MQ qui peuvent renforcer l'huile de silicones, peut justifier ainsi la résistance des fibrilles dès les faibles vitesses de traction.

Il apparaît cependant avec l'augmentation de la vitesse de traction une transition dans le mode de rupture de l'échantillon. Le mécanisme de rupture passe de la cavitation à un mécanisme plus brutal qui peut être la propagation d'une fracture dans le volume du matériau.

Des études supplémentaires sur la structure des résines dans le matériau et sur la propagation des mécanismes de rupture sont ici essentielles pour comprendre plus précisément les mécanismes de rupture de l'échantillon.

8.5.3 Énergie d'adhésion

La figure 8.48 présente l'énergie d'adhésion des échantillons 50% et 60% et les compare à celle de l'échantillon 45%.

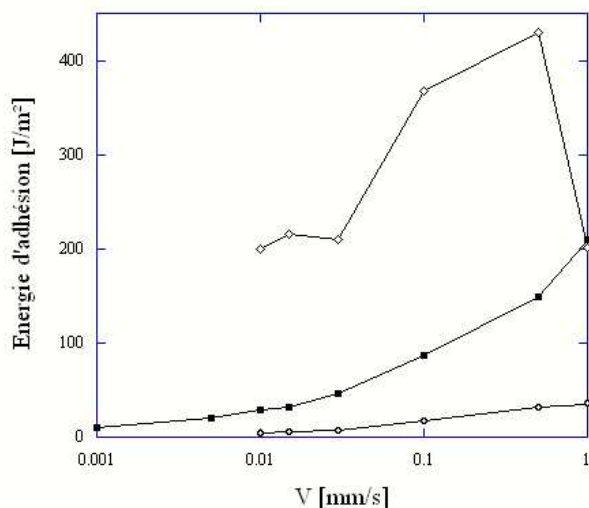


FIG. 8.48 – Énergie d'adhésion des échantillons 45% (○), 50% (■) et 60% (◇) pour différentes vitesses de traction.

On remarque que les énergies d'adhésion qui rentrent en jeu sont pour les échantillons 50% et 60% très supérieures à celle des échantillons contenant une concentration plus faible en résines MQ. Cette augmentation est due :

- à l'augmentation importante du pic de force en fonction de la concentration en résines MQ,
- à l'augmentation de la résistance des parois entre cavités à la pénétration d'air. Cela implique un redressement du plateau de force ainsi qu'un allongement en fonction de la concentration en résines MQ.
- à la présence d'un second plateau qui se redresse en fonction de la concentration en résines MQ.

On remarquera cependant que l'énergie d'adhésion de l'échantillon 60% décroît à la vitesse de traction $V = 1$ mm/s. L'origine de cette décroissance peut venir du faible nombre de points expérimentaux en raison de la rapidité de l'évolution de la force pour cette expérience mais aussi de la modification des mécanismes de rupture qui deviennent plus rapides et qui diminuent l'action des fibrilles et de la cavitation.

8.5.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence dans ce paragraphe l'influence des résines MQ sur l'adhésion des échantillons pour les différentes concentrations utilisées.

Tout d'abord, pour les concentrations inférieures ou égales à 45%, les résines n'ont qu'une faible influence sur la rhéologie et induisent une faible augmentation de la viscosité.

Les propriétés d'adhésion des échantillons sont donc semblables à celle de l'huile de silicones 48v1M seule. Les échantillons de concentration en résines MQ inférieure ou égale à 45% suivent donc qualitativement la voie de rupture propre aux échantillons liquides.

Cependant, les résines MQ semblent avoir une influence sur la valeur de la vitesse critique et sur le plateau de force induit par la cavitation. Il est possible qu'elles modifient les écoulements induits par la traction dans l'échantillon confiné lors de la cavitation.

Les échantillons contenant 50% de résines MQ ont une adhésion qui évolue de manière importante en fonction de la vitesse de traction.

Ils ont en effet une adhésion caractéristique d'un échantillon liquide aux faibles vitesses de traction et un comportement viscoélastique aux grandes vitesses de traction. La transition mise en évidence est cependant différente que dans le cas de l'huile de silicones G20M car le mécanisme de rupture reste la cavitation. La rhéologie particulière de cet échantillon favorise la cavitation et renforce les fibrilles.

Les résines MQ influencent donc les propriétés rhéologiques aux petites déformations mais surtout renforcent le matériau aux grandes déformations.

Enfin l'échantillon contenant 60% de résines MQ possède pour toutes les vitesses de traction utilisées un comportement viscoélastique. De plus, nous avons identifié une évolution des mécanismes de rupture qui pourrait être comparable à celle identifiée sur l'huile de

silicones G20M. Des études supplémentaires sont cependant nécessaires pour comprendre précisément ces mécanismes de rupture.

Des échantillons ont été réalisés avec 75% de résines MQ. Ces échantillons sont durs et n'ont pas de tack. Ces matériaux n'ont donc pas été présentés précédemment.

Ces études montrent que la concentration en résine joue un rôle très important sur l'adhésion des mélanges lorsqu'elle devient importante. De plus il semble exister un optimum au-delà duquel les propriétés d'adhésion diminuent et le matériau devient dur.

La transition brutale d'adhésion observée entre l'échantillon 45% et 50%, similaire à celle mise en évidence en rhéologie n'est pas comprise. Il reste ici des études complémentaires à poursuivre.

Enfin, nous avons pu mettre en évidence une nouvelle transition, par rapport aux huiles de silicones seules, entre un échantillon visqueux et un échantillon viscoélastique. L'évolution étant ici dans le comportement viscoélastique des fibrilles après que la cavitation ait pu relaxer les contraintes et que la pénétration d'air ait lieu.

8.6 Le vieillissement

Nous allons dans ce paragraphe étudié l'influence du vieillissement sur l'adhésion des échantillons. Pour cela nous avons réalisé des expériences de tack pour différentes vitesses de traction sur les échantillons 45% et 60% environ 100 jours après les premières expériences présentées dans le paragraphe précédent soit environ 140 jours après la conception de la solution. Nous avons aussi réalisé des expériences sur l'échantillon 50% *n* environ 350 jours après la conception de la solution.

Le tableau 8.9 compare les principales valeurs caractéristiques des échantillons provenant des solutions "jeunes" et "vieilles".

Mélanges	45%	45%	60%	60%	50%	50% <i>n</i>
âge de l'échantillon (jours)	35	121	58	147	23	253
t_c (s)	700	900	5000	5000	4000	4000

TAB. 8.9 – Comparaison des principales valeurs caractéristiques des échantillons provenant des solutions jeunes et vieilles 45%, 60%, 50% et 50% *n*.

8.6.1 Échantillon 45%

La figure 8.49 présente les courbes de force obtenues pour deux vitesses de traction ($V = 0,1$ mm/s et $V = 1$ mm/s) sur l'échantillon 45% provenant de la solution "jeune" (35 jours après la préparation de la solution) et de la solution "vieille" (121 jours après la préparation de la solution).

Ces expériences ont été réalisées avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé et une vitesse d'approche $V_a = 0,5 \text{ mm/s}$.

Le temps de contact a été choisi suffisamment grand pour permettre la relaxation totale des contraintes. L'épaisseur initiale est donc $h_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ au défaut de parallélisme près.

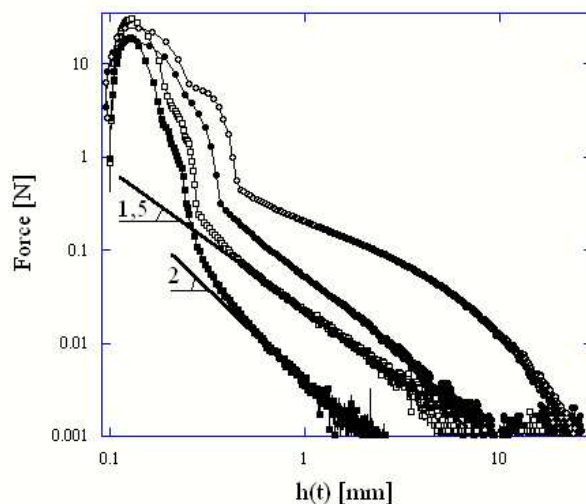


FIG. 8.49 – Courbes de forces présentant deux séries d'expériences réalisées sur l'échantillon 45% à 86 jours d'intervalle. La première série a été réalisée 35 jours après la préparation de la solution avec les vitesses de traction : $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (■) et $V = 1 \text{ mm/s}$ (●). La seconde série a été réalisée 121 jours après la préparation de la solution avec les vitesses de traction : $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (□) et $V = 1 \text{ mm/s}$ (○). Enfin, les lignes continues sont des guides pour l'œil présentant les pentes des décroissances finales de la force.

Les courbes de forces provenant de la solution jeune ont été présentées dans le paragraphe 8.4. Nous avons alors observé la présence d'un pic initial de force suivi d'un plateau pentu puis d'une chute et enfin d'une décroissance monotone de la force.

On peut remarquer ici que les valeurs du pic de force et du plateau des courbes correspondant aux expériences réalisées sur les échantillons provenant de la solution "vieille" sont plus élevées.

De plus, pour la vitesse $V = 0,1 \text{ mm/s}$, la pente de la décroissance finale de la force change avec l'âge de la solution passant d'une loi en h^{-2} à une loi approximativement en $h^{-3/2}$. Pour la vitesse $V = 1 \text{ mm/s}$, on peut observer un épaulement après la chute de force et non plus une décroissance monotone de la force en h^{-2} .

Enfin, on peut observer la trace de cavités après l'expérience pour toutes les expériences et la rupture est toujours cohésive.

Interprétation et discussion

Le mécanisme de rupture des échantillons provenant de la solution "vieille" reste la cavitation.

Cependant, on peut remarquer une évolution de la résistance des parois entre cavités. En effet, le premier plateau semble se redresser et s'allonger, signe que les parois entre cavités résistent mieux à la pénétration d'air. De plus, la décroissance finale de la force ne suit plus une loi de puissance en h^{-2} . Les fibrilles ne se comportent plus comme des colonnes liquides.

On retrouve, pour un échantillon "vieux", une évolution des courbes de force en fonction de la vitesse de traction proche de celle observée pour l'échantillon 50% "jeune".

Ces observations, corrélées aux expériences de viscoélasticité linéaire, montrent que les propriétés rhéologiques aux petites déformations ne changent pas suffisamment pour modifier qualitativement les mécanismes de rupture. Cependant, les propriétés du matériau aux grandes déformations sous écoulement élongationnel changent de manière importante.

Le vieillissement semble donc renforcer les parois entre cavités. Cela peut être dû à la formation d'agrégats de résines MQ de taille importante dans la solution. Ces agrégats deviennent alors comparables à ceux présents dans les échantillons de concentrations plus importantes en résine MQ et renforcent ensuite l'échantillon.

8.6.2 Échantillon 60%

Les figures 8.50 et 8.51 présentent les courbes de force obtenues pour plusieurs vitesses de traction sur l'échantillon 60% provenant de la solution "vieille" (147 jours après la préparation de la solution).

Ces expériences ont été réalisées avec le pégosimètre commercial Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé et une vitesse d'approche $V_a = 0,5$ mm/s.

Le temps de contact nécessaire pour atteindre la relaxation totale des contraintes résiduelles étant trop important, nous avons utilisé pour les échantillons provenant de la solution "vieille" le même protocole que pour les échantillons provenant de la solution "jeune". Ainsi, l'expérience de traction commencera avec des contraintes résiduelles non relaxées et une épaisseur initiale h_i supérieure à l'épaisseur nominale $h_0 = 100$ μ m. De plus, les valeurs des épaisseurs initiales et des contraintes résiduelles seront différentes suivant l'âge de la solution car les propriétés rhéologiques des échantillons sont différentes.

On peut distinguer trois allures de courbes de force :

- Tout d'abord, pour les vitesses de traction inférieures ou égales à $V = 0,03$ mm/s, il y a un pic de force suivi d'une décroissance de la force puis d'une chute brutale. La décroissance de la force présente des irrégularités correspondant à des petites chutes de force de faible amplitude.

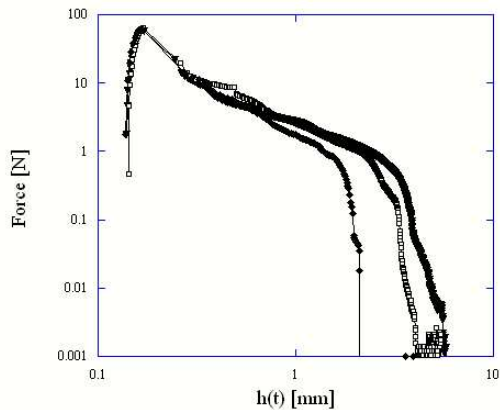


FIG. 8.50 – Courbe de traction de l'échantillon 60% provenant de la solution "vieille" pour les vitesses de traction : $V = 0,01$ mm/s (∇), $V = 0,015$ mm/s (\square) et $V = 0,03$ mm/s (\blacklozenge).

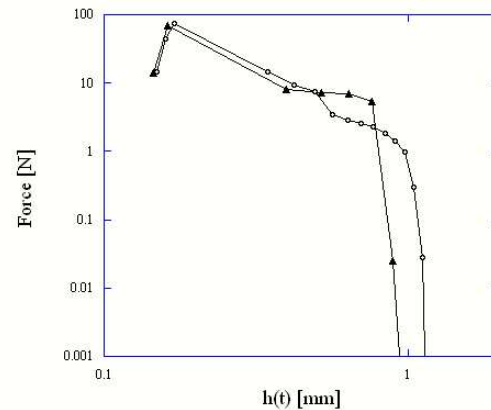


FIG. 8.51 – Courbe de traction l'échantillon 60% provenant de la solution "vieille" pour les vitesses de traction : $V = 0,1$ mm/s (\circ) et $V = 0,5$ mm/s (\blacktriangle).

- Puis à la vitesse $V = 0,1$ mm/s, il y a un pic de force suivi d'un épaulement puis d'un plateau de force qui s'achève par une chute brutale de la force.
- Enfin, à la vitesse $V = 0,5$ mm/s, on remarque un pic de force suivi d'un plateau puis d'une chute brutale de la force.

De plus, on peut remarquer que l'épaisseur à laquelle a lieu la chute de force finale diminue en fonction de l'augmentation de la vitesse de traction.

Les figure 8.52, 8.53 et 8.54 présentent les photos des échantillons prises juste après la rupture sur l'indenteur et sur la plaque support pour différentes vitesses de traction.

Nous précisons que nous n'avons présenté les photos que de trois expériences sur les cinq réalisées car l'allure des échantillons après la rupture est identique pour les expériences réalisées aux vitesses $V = 0,01$ mm/s et $V = 0,015$ mm/s, ainsi qu'aux vitesses $V = 0,1$ mm/s et $V = 0,5$ mm/s.

On remarque tout d'abord que l'essentiel de l'échantillon se situe sur l'indenteur après la rupture. Il ne reste sur la plaque support que quelques traces de l'échantillon.

De plus, le diamètre de l'échantillon au niveau de l'indenteur reste constant est égal à $d = 7$ mm pour toutes les expériences.

Pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s (et donc $V = 0,01$ mm/s) l'échantillon au niveau de l'indenteur a la forme d'un cône (voir la figure 8.55). L'étirement de l'échantillon est en effet très important au centre de celui-ci et décroît jusqu'à la périphérie.

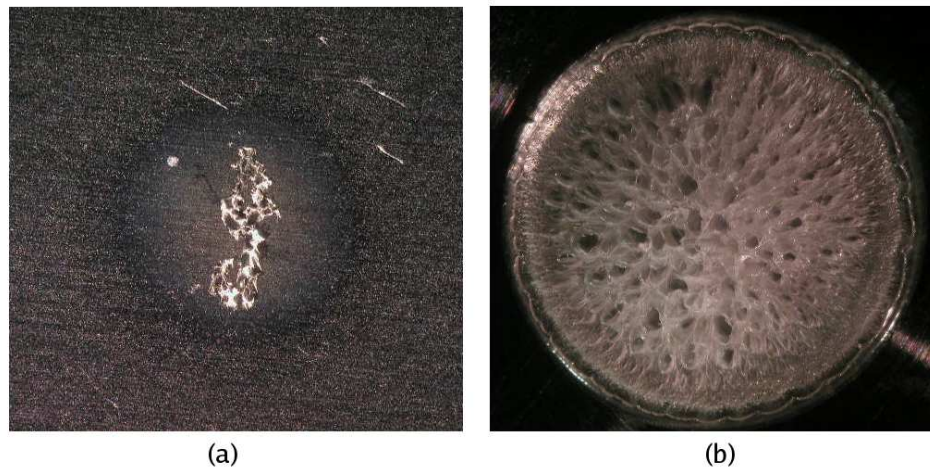


FIG. 8.52 – Photos prises juste après une expérience de tack réalisée sur l'échantillon 60%, 148 jours après la conception de la solution, à la vitesse de $V = 0,015$ mm/s. La photo (a) montre la plaque support sur laquelle on peut observer une trace laissée par l'échantillon. La photo (b) présente l'indenteur sur lequel on peut voir l'échantillon qui possède une forme conique.

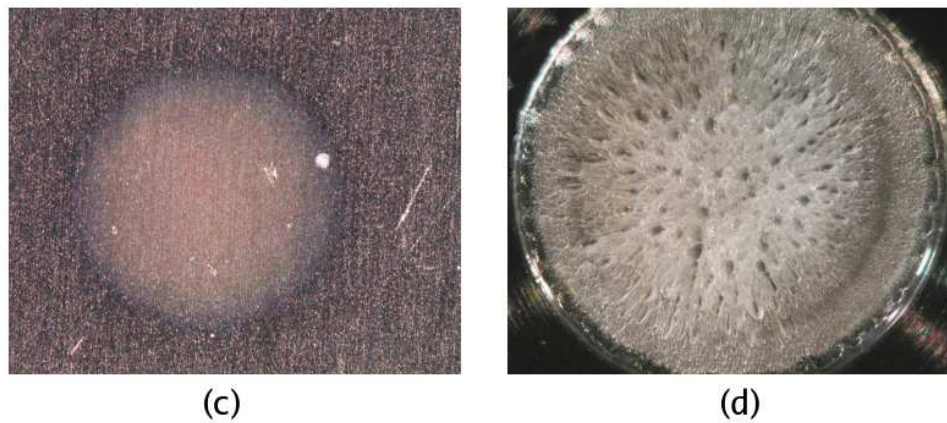


FIG. 8.53 – Photos prises juste après une expérience de tack réalisée sur l'échantillon 60%, 148 jours après la conception de la solution, à la vitesse de $V = 0,03$ mm/s. La photo (c) montre la plaque support sur laquelle on peut observer une fine trace laissée par l'échantillon. La photo (d) présente l'indenteur sur lequel on peut voir l'échantillon qui possède une forme conique.

On remarque aussi de nombreuses cavités ouvertes dans tout l'échantillon, de la périphérie au centre. La taille des cavités semble plus petite en périphérie qu'au centre.

Sur la plaque support, la trace est une zone circulaire au centre de laquelle se trouve

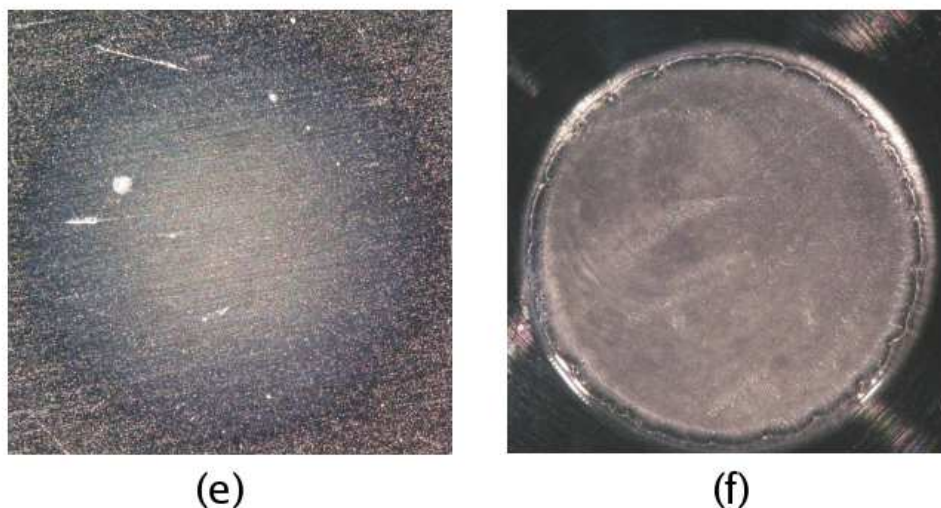


FIG. 8.54 – Photos prises juste après une expérience de tack réalisée sur l'échantillon 60%, 148 jours après la conception de la solution, à la vitesse de $V = 0,5$ mm/s. La photo (e) montre la plaque support sur laquelle on peut observer une fine trace laissée par l'échantillon. La photo (f) présente l'indenteur sur lequel on peut voir l'échantillon.

quelques pieds de parois entre cavités. De plus la zone circulaire présente un gradient de couleur allant d'une teinte légèrement bleutée en périphérie à un teinté blanchâtre au centre qui semble indiquer que l'échantillon est plus épais au centre qu'en périphérie.

Enfin, il semble que la surface de la trace sur la plaque support soit plus petite que celle de l'échantillon sur l'indenteur. La rupture est donc adhésive au niveau de la périphérie de l'échantillon et cohésive au centre.

À la vitesse de traction $V = 0,03$ mm/s, l'allure de l'échantillon au niveau de l'indenteur est identique à celle décrite précédemment pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s. L'allure de l'échantillon est une fois de plus comparable à celle d'un cône (voir la figure 8.55).

De plus, un gradient dans la taille des cavités est visible entre la périphérie et le centre de l'échantillon mais la taille des cavités semble globalement plus petite à cette vitesse de traction.

Enfin, sur la plaque support on observe uniquement une zone circulaire colorée de manière similaire à celle observée pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s. La rupture semble donc être encore adhésive en périphérie et cohésive au centre.

Enfin, à la vitesse de $V = 0,5$ mm/s, l'allure de l'échantillon au niveau de l'indenteur change totalement. L'échantillon est plat au centre et remonte brutalement en périphérie. Il semble donc y avoir un mur de matériau en périphérie de l'échantillon (voir la figure 8.55).

On peut observer de plus de nombreuses petites cavités non percées dans le volume de

la partie plate de l'échantillon.

Sur la plaque support, on observe encore uniquement une zone circulaire faiblement colorée comme pour la vitesse $V = 0,03$ mm/s entraînant une rupture adhésive en périphérie et cohésive au centre.

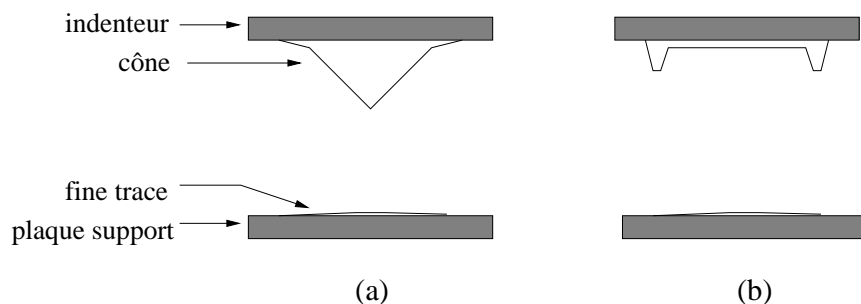


FIG. 8.55 – Représentation schématique de l'allure de l'échantillon sur l'indenteur après la rupture. Le schéma de gauche (a) présente l'allure du cône observé. La schéma de droite (b) présente l'allure de l'échantillon pour les grandes vitesses de traction ($V = 0,1$ mm/s et $V = 0,5$ mm/s)

Interprétation et discussion

Le profil conique des échantillons après la rupture, pour les vitesses inférieures ou égales à $V = 0,03$ mm/s, impliquent que la périphérie de l'échantillon se décolle en premier. Le décollement se propage ensuite progressivement vers le centre de l'échantillon alors que celui-ci est de plus en plus étiré. De plus, cette rupture progressive semble cohérente avec la décroissance régulière de la force observée.

Cependant, les petites chutes de force observées durant la décroissance de la force peuvent venir de la pénétration d'air dans les cavités macroscopiques, vides qui sont visibles dans le cône. Cette pénétration d'air peut elle aussi, se faire progressivement à mesure que les parois entre cavités sont étirées. Ceci pourrait expliquer pourquoi une succession de petites chutes de forces est observée et non une seule chute de 1 atmosphère.

Ainsi, la rupture des fibrilles et la pénétration d'air dans les cavités semblent se faire simultanément et progressivement donnant à l'échantillon cette allure conique et à la force cette décroissance monotone mais accidentée.

La rupture du matériau semble, pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s (et donc $V = 0,01$ mm/s), se faire en quatre étapes.

- Tout d'abord, les cavités apparaissent dans l'échantillon.
- Puis la rupture étant adhésive en périphérie implique qu'une fracture interfaciale externe se propage au niveau des pieds des fibrilles et décolle le matériau.

- Ensuite la rupture devient cohésive : il reste une fine couche de matériau sur la plaque support. Le mécanisme de rupture ne peut alors plus être une fracture interfaciale. Il peut s’agir cependant d’une fracture qui se propage dans l’échantillon. La présence de ce film de matériau est étonnante. Il peut venir de l’ancrage du polymère sur la plaque support qui résiste à la fracture à mesure que les contraintes se relaxent ou être dû à la présence des résines MQ qui renforcent l’interface.
- Enfin, à mesure que le front de rupture avance, les contraintes dans l’échantillon relaxent. Dans le même temps, l’échantillon est de plus en plus étiré et fragilisé. Les fibrilles vont alors se casser dans leur volume là où le matériau devient le plus fragile.

On peut cependant remarquer qu’à la vitesse $V = 0,03$ mm/s, seules les deux premières étapes sont visibles. Il est possible qu’à cette vitesse les contraintes soient suffisamment importantes pour que les fibrilles lâchent à proximité de l’interface et non pas dans le volume par le mécanisme propre à la deuxième étape décrite plus haut.

Enfin, pour les deux plus grandes vitesses le mécanisme de rupture est totalement différent.

On peut faire l’hypothèse que la cavitation devient à ces vitesses décorative. Il est en effet probable, comme nous l’avons vu dans le chapitre 7.54 portant sur l’huile de silicone G20M, que la cinétique de cavitation soit ralentie par les propriétés rhéologiques du matériau ce qui retarde la relaxation des contraintes. Un deuxième mécanisme de rupture va alors apparaître. Une fracture interne va pouvoir alors se propager et décoller toute la partie centrale de l’échantillon avant de s’arrêter à la périphérie de l’échantillon laissant ainsi un mur de matière qui servira de joint entre la pression nulle dans la cavité formée par la fracture et la pression atmosphérique à l’extérieur de l’échantillon.

Ainsi pour la vitesse $V = 0,1$ mm/s, la cavité formée par la fracture puis la pénétration d’air peuvent expliquer l’épaule observé sur la courbe de force. Le second plateau de force est alors dû à la résistance du joint à la traction qui finira par se décoller par fracture interfaciale.

De même, pour la vitesse $V = 0,5$ mm/s, la présence d’un unique plateau de force peut signifier que la pénétration d’air et le décollement de tout le joint sont simultanés entraînant une chute rapide de la force.

Une telle évolution du joint n’a pas été observée sur l’huile de silicones G20M. Les propriétés rhéologique de l’échantillon 60% “vieux” et la présence des résines MQ peut être à l’origine du comportement élastique du joint.

Cette interprétation est cohérente avec l’allure de l’échantillon après la rupture : plat au centre et étiré sur les bords. Elle peut aussi expliquer pourquoi, à partir d’une certaine vitesse de traction, le mécanisme de rupture de l’échantillon change radicalement. Enfin, cette interprétation semble cohérente avec les courbes de forces.

Cependant, la trace de l’échantillon sur la plaque support implique que le mécanisme de rupture qui va intervenir pendant la croissance des cavités ne peut pas être, comme dans le cas de l’huile de silicones G20M, une fracture interfaciale. Il s’agit donc d’un mécanisme qui se propage suffisamment rapidement pour dépasser la croissance des cavités et s’étendre

sur toute la surface de l'échantillon : une fracture interne dans le volume. L'origine de cette fracture peut être une cavité en extension si nous sommes dans un régime de cavitation élastique ou venir de la croissance de cavités interfaciales si le seuil est inférieur à celui de la fracture interfaciale.

Il peut aussi être possible qu'une fracture interfaciale externe se propage est décolle d'abord la périphérie de l'échantillon puis se propage vers le centre. On retrouverait alors le mécanisme observé aux vitesses inférieures mais dans un cas où les cavités n'ont pas pu relaxer les contraintes. Cette hypothèse pourrait alors expliquer l'allure de la trace de l'échantillon sur la plaque support mais pas celle de l'échantillon sur l'indenteur.

Ces expériences mettent donc en avant des mécanismes de rupture nouveaux. Il est probable que les mécanismes de rupture prédits par notre précédent modèle ne peuvent s'appliquer exactement sur ce matériau viscoélastique qui possède un temps τ très important. L'essentiel des mécanismes peuvent alors intervenir alors que le matériau est encore dans son régime élastique.

Il semble cependant que les mécanismes de rupture changent de manière importante en fonction de la vitesse de traction. De plus, l'évolution de la cavitation efficace en cavitation décorative semble être représentatif de ce que l'on peut observer sur les échantillons après la rupture.

Enfin, le fait d'avoir une rupture adhésive et cohésive et l'allure particulière des courbes de forces montrent que cet échantillon s'approche de plus en plus de la voie de rupture propre aux échantillons élastiques.

8.6.3 Échantillon 50% n

Nous rappelons que la solution 50% n est préparée à partir des résines MQ non séchées. Ainsi, comme le montrent les rayons X, les résines MQ sont stables dans le toluène et ne forment pas d'agrégats avant d'être mélangées avec l'huile de silicone 48v1M. La solution 50% n est donc initialement différentes des autres solutions dont les expériences de traction ont été présentées dans les paragraphes précédents.

De plus, les expériences de traction réalisées sur les échantillons provenant de la solution 50% n ont été faites 253 jours après la préparation de la solution. Nous pouvons donc considérer que cette solution est "vieille".

Enfin, les expériences, présentées sur la figure 8.56, ont été faites sur le pégosimètre Zwick sur une plaque support en aluminium anodisé avec une vitesse d'approche égale à $V_a = 0,5$ mm/min pour plusieurs vitesses de traction. Le temps de contact a été choisi $t_c = 4000$ s mais ne permet pas la relaxation totale des contraintes dues à la phase de compression. Les expériences commenceront donc avec des contraintes résiduelles et une épaisseur initiale non contrôlée et supérieure à l'épaisseur souhaitée. Cependant, les conditions initiales étant les mêmes, les contraintes résiduelles et l'épaisseur initiale seront identiques pour toutes nos expériences (voir le tableau 8.10).

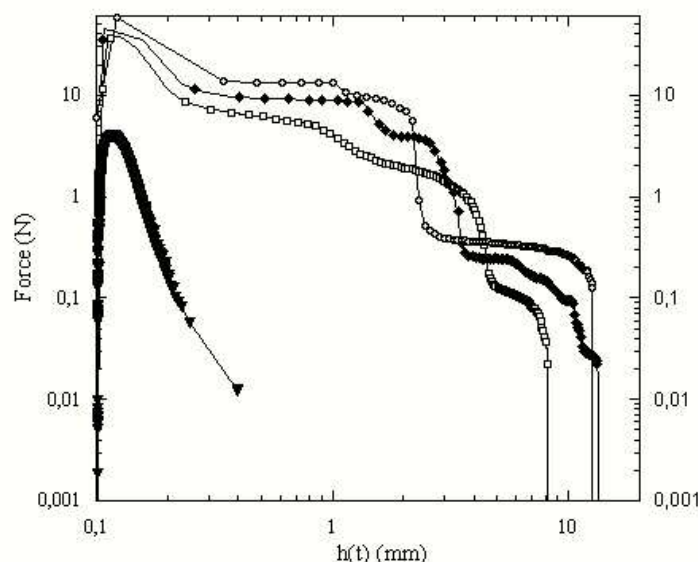


FIG. 8.56 – Expériences de traction réalisées sur l'échantillon 50% n 253 jours après la préparation de la solution pour différentes vitesses de traction : $V = 0,001$ mm/s (\blacktriangledown), $V = 0,015$ mm/s (\square), $V = 0,1$ mm/s (\blacklozenge) et $V = 0,5$ mm/s (\circ).

On distingue deux types de courbes de force.

Tout d'abord, pour la vitesse $V = 0,001$ mm/s, on peut remarquer un pic de force suivi d'une décroissance monotone. L'expérience a été arrêtée avant la rupture du matériau ce qui explique que la force ne décroît pas jusqu'à s'annuler.

Ensuite les courbes de forces des trois vitesses suivantes possèdent une allure identique. On distingue en effet, après le pic de force, une succession de trois plateaux et trois chutes de force. La première chute de force est pentue. Le tableau 8.10 donne l'amplitude en atmosphère des premières chutes de forces.

On peut remarquer enfin l'épaisseur importante atteinte avant la chute finale de la force.

La figure 8.57 présente les photos de l'échantillon pendant la traction et juste après la rupture sur la plaque support en aluminium.

L'expérience réalisée à la vitesse $V = 0,001$ mm/s a été achevée en écartant l'indenteur à une vitesse beaucoup plus grande que celle imposée durant l'expérience. Les fibrilles que l'on peut observer sur la photo (b), ont alors fini par se rompre et se sont repliées sur elles-mêmes (partie blanche de la photo (a)). La photo (a) montre aussi de la digitation.

Vitesse de traction [mm/s]	0,001	0,015	0,01	0,05
Force avant traction [N]	0,92	1,654	1,432	1,443
h_i [mm]	102	104	105	101
Première chute de force [atm]	–	0,45	0,82	0,61
Deuxième chute de force [atm]	–	0,27	0,62	1,26
Sommes des chutes de force [atm]	–	0,72	1,44	1,87
Énergie d'adhésion (J/m^2)	2,9	259,4	387,1	626,5

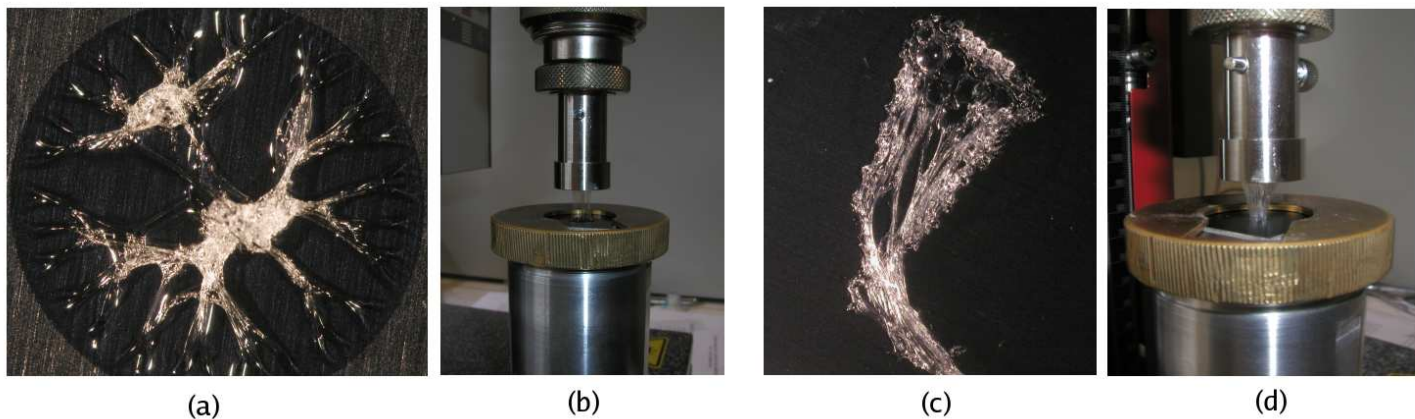
TAB. 8.10 – Principales valeurs provenant des expériences réalisées sur l'échantillon 50% n .

FIG. 8.57 – Photos de deux expériences de traction réalisée sur l'échantillon 50% n 253 jours après la préparation de la solution pour deux vitesses de traction : $V = 0,001$ mm/s (photos (a) et (b)) et $V = 0,015$ mm/s (photos (c) et (d)). Les photos (a) et (c) montrent la trace de l'échantillon sur la plaque support juste après la rupture. Les photos (b) et (d) présentent l'échantillon sous traction : on peut remarquer la grandeur des fibrilles.

Pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s, la photo (d) montre l'allure du matériau durant la traction. On peut remarquer de grandes fibrilles.

À la fin de l'expérience, la rupture est adhésive au niveau de l'indenteur. Les fibrilles se sont donc détachées de l'indenteur par des fractures interfaciales.

La photo (c) présente l'échantillon après la rupture. Celui-ci est très déformé et n'a pas l'allure circulaire habituelle. Dans la partie inférieure de la photo, on peut remarquer les longues fibrilles qui sont retombées sur la plaque support après la rupture. Dans la partie supérieure se trouve une partie de l'échantillon qui est resté collé à la plaque support. On peut alors remarquer des cavités macroscopiques et percées.

Pour les vitesses supérieures, l'allure de l'échantillon est similaire à celle de la vitesse

$V = 0,015$ mm/s. L'échantillon est très déformé durant la traction et de longues fibrilles sont observables. Ces fibrilles finissent par se rompre par fracture interfaciale et des cavités macroscopiques et percées sont toujours observées sur le reste de l'échantillon. La fracture interfaciale se propage au niveau de la plaque support pour la vitesse $V = 0,1$ mm/s et au niveau de l'indenteur pour la vitesse $V = 0,5$ mm/s.

Interprétation et discussion

Ces expériences mettent en évidence que l'on passe d'un régime de digitation pour la vitesse $V = 0,001$ mm/s à un régime de cavitation pour les vitesses supérieures utilisées.

Cela indique que le seuil de cavitation, liquide ou élastique, doit être atteint pour une vitesse de traction comprise entre les vitesses $V = 0,001$ mm/s et $V = 0,015$ mm/s.

Les courbes de forces propres au régime de cavitation présentent une allure complexe qui implique l'existence d'une succession d'événements avant d'atteindre la rupture de l'échantillon.

La photo (c) de la figure 8.57 présente des cavités percées dans l'échantillon. Il doit donc y avoir une pénétration d'air pendant la rupture des échantillons. Les différentes chutes de force visibles sur les courbes de force peuvent donc être liées à cette pénétration d'air.

Pour toutes les courbes de force, la première chute de force est pentue et d'amplitude inférieure à 1 atmosphère tandis que la seconde chute de force est brutale et entraîne, si on l'additionne à la première chute de force, à une chute d'amplitude supérieure à 1 atmosphère (voir le tableau 8.10)¹³.

La première chute de force peut donc être liée à une pénétration d'air progressive et partielle dans les cavités. La seconde chute de force, quant à elle, ne peut être due uniquement à la pénétration d'air car l'amplitude serait alors trop importante. Il y a donc nécessairement d'autres mécanismes qui rentrent en jeu comme le décollement de fibrilles.

Ainsi, suivant la vitesse de traction, les cavités vides seront plus ou moins percées et le second plateau comprendra la résistance des fibrilles ainsi que la présence de cavités vides dans l'échantillon. Nous reparlerons de ce point dans le prochain paragraphe.

Enfin, la présence d'un troisième plateau de force indique que les fibrilles ne se détachent pas toutes en même temps au moment de la deuxième chute de force. Certaines fibrilles résistent sur de grandes épaisseurs avant de se décoller (voir le tableau 8.10).

On peut noter cependant que les fractures interfaciales décollant les fibrilles ont lieu à la fois sur la plaque et sur l'indenteur. En comparant les expériences où nous avons fait varier la vitesse de traction, le temps de contact ou la vitesse d'approche, les fractures se

¹³Le calcul de la deuxième chute de force est converti en pression en divisant par la surface totale de l'échantillon. Il faudrait, en tout rigueur, tenir compte de la surface des cavités non percées qui est nécessairement inférieure à celle utilisée. Cela implique que l'amplitude de la deuxième chute de force est dans notre calcul inférieure à la réalité et donc confirme le fait que la dépression totale est supérieure à 1 atmosphère

propagent des deux côtés de l'échantillon et la rupture adhésive a lieu aussi bien au niveau de l'indenteur que de la plaque support. Il ne semble pas y avoir de côté favorisé, le seuil de fracture doit être proche pour les deux interfaces. Nous étudierons ce point en détail dans le prochain paragraphe.

Ces expériences montrent donc qu'une fois le seuil de cavitation franchi, les propriétés rhéologiques du matériau permettent la relaxation des contraintes par la croissance des cavités.

Cet échantillon suit donc une voie de rupture qui amène à la cavitation et aux grandes déformations. Cette voie n'est cependant pas celle propre aux échantillon liquides. En effet, les fibrilles ne se comportent pas comme des colonnes liquides. L'échantillon suit ici une nouvelle voie, proche de la voie viscoélastique mise en évidence avec les échantillons 50% et 60%, mais avec des fibrilles plus "élastiques". En effet celles-ci se détachent par fractures interfaciales lorsqu'elles ont emmagasiné suffisamment d'énergie élastique pour que le seuil de fracture soit franchi aux pieds des fibrilles au niveau de l'indenteur. Cette voie est caractérisée par une cavitation macroscopique suivie d'une pénétration d'air créant des fibrilles qui se détacheront par fractures interfaciales amenant à une rupture adhésive.

Cet échantillon présente deux régimes en fonction de la vitesse de traction : un régime de digitation et un régime de cavitation suivi de fibrilles viscoélastiques. Il manque ici des expériences entre ces deux régimes pour savoir si l'on passe, comme dans le cas de l'échantillon 50%, par un régime de cavitation suivi de fibrilles liquides.

De plus, nous rappelons que la rhéologie aux petites déformations de cet échantillon est particulière. Il est difficile de donner une valeur du module élastique et donc du seuil de cavitation. De même il est difficile de donner une valeur d'un temps caractéristique et donc de savoir si et quand le matériau passe d'un comportement élastique à visqueux. De plus, il semble tout à fait intéressant d'étudier les propriétés aux grandes déformations de cet échantillon.

Enfin la présence des résines MQ change une fois encore complètement les propriétés rhéologiques et les propriétés d'adhésion de cet échantillon.

En effet, la rhéologie semble indiquer que l'échantillon se trouve au point de gel, lorsque la percolation est atteinte. Il manque bien évidemment des expériences supplémentaires permettant de confirmer ces résultats.

De plus, cet échantillon ouvre une nouvelle voie de rupture qui semble se placer entre les matériaux viscoélastiques (50% "jeune", 60% "jeune" et copolymères diblocs en phase cubique) et élastiques (60% "vieux" et triblocs). Cette voie semble optimale pour un adhésif : à savoir apparition de cavitation permettant au matériau d'atteindre les grandes déformations puis propagation de fractures interfaciales aux pieds de fibrilles entraînant une rupture adhésive.

Il est ici intéressant de rappeler les résultats obtenus par Zozel¹⁴ (1991) qui a étudié l'effet de la réticulation du PDMS ($M_n = 150000$ g/mol, $\eta = 410$ Pa.s) sur l'adhésion. Il a

¹⁴Zozel A, *J. Adhesion*, **34**, 201-209 (1991)

ainsi mis en évidence que le mode de rupture passe d'une rupture cohésive à une rupture adhésive au niveau du point de gel et que le maximum d'énergie d'adhésion est atteint pour un taux de réticulation juste supérieur au point de gel.

Il est alors possible que l'on retrouve ici un effet similaire dans notre système composé d'huile de silicones et de résines MQ de concentration variable.

Cependant, si l'on fait l'hypothèse que cet échantillon est effectivement au point de gel, on peut alors se demander pourquoi un tel comportement n'est pas observé sur les échantillons 50% et 60% ? Deux points très importants peuvent expliquer cette différence :

- tout d'abord l'âge de la solution de laquelle est prélevée l'échantillon 50% n est beaucoup plus important que les solutions 50% et 60%
- et l'état initial de l'échantillon 50% n est différent : il ne présente pas d'agrégats de résines MQ. L'agrégation observée aux rayons X se fait dans la solution durant le vieillissement. Le seuil de percolation peut être différent des autres échantillons.

Il serait donc intéressant de faire des expériences supplémentaires pour étudier la structure de cet échantillon et voir si la percolation est réellement atteinte et quelle en est l'origine. De plus, une analyse plus fine des propriétés rhéologiques permettrait de comprendre sur ce matériau quels paramètres importants jouent un rôle pour la phase initiale de l'expérience lorsque les seuils de rupture sont atteints.

Influence de la plaque support

Nous avons remarqué précédemment que les fractures interfaciales se propageaient au niveau des deux interfaces : plaque-échantillon et échantillon-indenteur. Nous voulons dans ce paragraphe renforcer la différence entre ces deux interfaces. Nous avons donc reproduit les expériences précédentes sur l'échantillon 50% n en changeant le support sur lequel est déposé l'échantillon. Nous avons utilisé pour ces expériences une lamelle de verre.

Ces expériences seront toujours réalisées sur le pégosimètre Zwick, avec une vitesse d'approche $V_a = 0,5$ mm/s, un temps de contact $t_c = 4000$ s qui ne permet pas la relaxation totale des contraintes et les différentes vitesses de traction utilisées précédemment.

La figure 8.58 présente les courbes de force de ces expériences.

Ces courbes de force comparées aux courbes de forces de la figure 8.56 ont comme principale différence l'absence d'un troisième plateau et d'une troisième chute de force. La rupture du matériau intervient à la seconde chute de force pour des épaisseurs très inférieures aux expériences précédentes.

De plus, on peut remarquer que les premières chutes de forces ont une amplitude plus faible sur ces courbes de forces. Pour la vitesse $V = 0,5$ mm/s, on ne distingue d'ailleurs pas de chute de force avant la fin du premier plateau.

La figure 8.59 présente les photos des échantillons prises juste après la rupture sur la plaque support en verre.

On remarque que la fracture interfaciale a toujours eu lieu au niveau de l'indenteur.

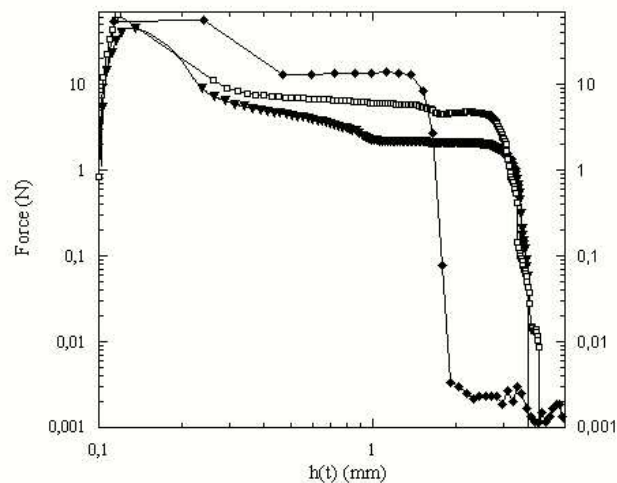


FIG. 8.58 – Courbes de force de l'échantillon 50% n réalisées sur une plaque support en verre (lamelle de microscope) environ 253 jours après la préparation de la solution pour différentes vitesses de traction : $V = 0,015 \text{ mm/s}$ (▼), $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (□) et $V = 0,5 \text{ mm/s}$ (◆).

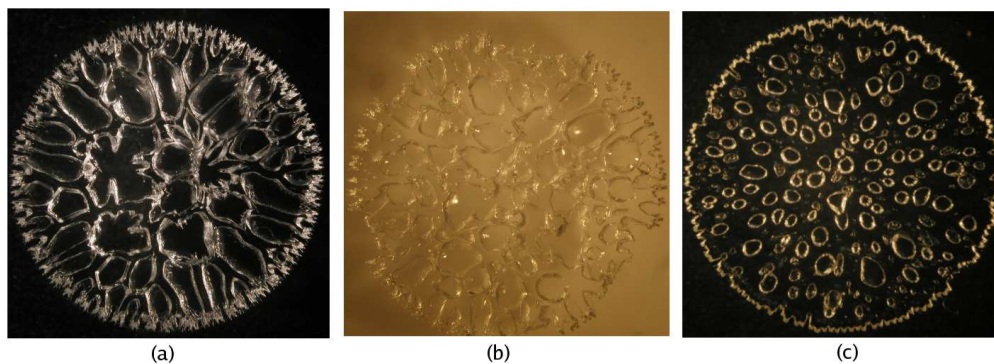


FIG. 8.59 – Photos de l'échantillon 50% n prise juste après la rupture sur la plaque support en verre pour trois vitesses de traction différentes : $V = 0,015 \text{ mm/s}$ (photos (a)), $V = 0,1 \text{ mm/s}$ (photos (b)) et $V = 0,5 \text{ mm/s}$ (photos (c)). Les photos sont prises par dessous la plaque en verre pour faciliter la distinction entre les cavités et les doigts.

De plus les échantillons ont rompu pour des épaisseurs bien inférieures aux expériences réalisées sur la plaque support en aluminium anodisé. Ils sont donc moins déformés et on peut distinguer les mécanismes de rupture.

La photo (a), correspondant à la vitesse $V = 0,015$ mm/s, présente de la cavitation et de la digitation. On peut remarquer que toutes les cavités sont en contact avec des doigts.

La photo (b), correspondant à la vitesse $V = 0,1$ mm/s, présente de la cavitation et de la digitation. On peut distinguer que toutes les cavités ne sont pas en contact avec des doigts. Certaines sont isolées dans l'échantillon. Cependant toutes les cavités sont ouvertes au niveau de l'interface qui s'est décollée.

Enfin, la photo (c), correspondant à la vitesse $V = 0,5$ mm/s, présente de la cavitation et une très faible digitation. Aucun des doigts n'est en contact avec les cavités. Cependant toutes les cavités sont ouvertes au niveau de l'interface qui s'est décollée.

On peut remarquer aussi que la taille, le nombre et la forme des cavités varient avec la vitesse de traction. Les cavités sont plus nombreuses, plus petites et de forme plus homogène et circulaire lorsque la vitesse augmente.

Ces observations permettent de corréliser précisément l'allure des courbes de force aux mécanismes de rupture.

En effet, pour la vitesse $V = 0,015$ mm/s, la croissance des doigts et la pénétration d'air peuvent être à l'origine de la faible décroissance de force observée après le pic de force ainsi que de la faible chute de force. Le plateau de force qui suit est alors uniquement dû aux fibrilles.

De même, la faible chute de force observée pour la vitesse $V = 0,1$ mm/s peut venir de la pénétration d'air partielle dans les cavités proches des doigts. Le plateau de force qui suit est alors dû à la résistance des fibrilles et des cavités vides qui restent.

Enfin, le plateau de force observé pour la vitesse $V = 0,5$ mm/s est dû aux fibrilles et aux cavités vides présentes dans l'échantillon.

Ainsi, lorsque la vitesse augmente, le plateau de force a une valeur plus importante à cause de la présence de cavités vides dans l'échantillon.

De plus, ces observations permettent de confirmer les observations faites dans les paragraphes précédent qui présentent une évolution similaire des plateaux de forces.

Enfin, le changement de la plaque support a nécessairement renforcé une des deux interfaces. Nous avons émis l'hypothèse que les défauts présents sur la plaque en verre sont de taille plus petite que ceux présents sur l'indenteur (de part la différence de rugosité des deux matériaux). Ainsi les fractures interfaciales auront plus de mal à se propager au niveau de la plaque en verre. Nous pensons donc renforcer l'interface échantillon - plaque support.

Les résultats obtenus confirment cette hypothèse car toutes les fractures interfaciales se propagent au niveau de l'indenteur. Précisons ici que des expériences supplémentaires ont été faites en changeant le temps de contact ou la vitesse d'approche. Ces expériences ne seront pas présentées car elle n'apportent pas d'informations supplémentaires si ce n'est que la fracture interfaciale se propage systématiquement au niveau de l'interface échantillon -

indenteur.

On remarque alors que l'adhésion est moins importante lorsque la plaque support est en verre à cause de l'absence du troisième plateau de force. Ces résultats amènent donc à une conclusion paradoxale à savoir que lorsqu'une interface est renforcée l'adhésion est fragilisée.

En effet, lorsque les deux interfaces sont comparables, la fracture se propage des deux côtés simultanément. Cette évolution doit permettre une dissipation plus importante des contraintes et nécessite une plus grande déformation du matériau pour entraîner la rupture. Cependant il est alors difficile de prévoir où va avoir lieu la rupture. Dans le cas inverse, l'une des interfaces étant renforcée, la fracture se propagera de l'autre côté dès que le seuil est atteint et décollera le matériau.

8.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des mélanges d'huile de silicones 48v1M et de résines MQ à différentes concentrations en masse.

L'huile de silicones 48v1M est un polymère fondu dont le comportement sous traction est bien connu de l'équipe. Les résines MQ, peuvent être comparées à des particules nanométriques de taille inférieure à celle du polymère utilisé. Elles sont couramment utilisées dans le milieu industriel pour l'élaboration d'adhésifs silicones.

En augmentant la concentration en résines MQ dans le mélange, l'objectif est de faire évoluer progressivement l'huile de silicones 48v1M vers un matériau au comportement comparable à celui de véritables adhésifs. On passe alors d'un polymère chargé en résines MQ à un polymère dilué dans des résines MQ.

Nous avons mis en évidence, entre les concentrations de 45% et de 50% résines MQ dans le mélange, une évolution brutale des propriétés rhéologiques des mélanges de. L'origine de cette évolution soudaine reste encore à éclaircir.

L'impact des résines sur les mélanges est donc faible pour les concentrations inférieures ou égales à 45% : seul une faible augmentation de la viscosité et des modules de cisaillement est observée. Au contraire, pour les concentrations de 50% et 60%, l'augmentation des modules de cisaillement et de la viscosité sont très importantes. De plus, la présence d'agrégats semblent être mise en évidence par les expériences d'écoulement stationnaire. L'impact des résines MQ sur ces échantillons est alors très important à la fois sur la rhéologie aux petites et aux grandes déformations.

Nous avons aussi observé une évolution importante des propriétés de tack en fonction de la concentration en résine MQ et tout particulièrement entre les concentrations de 45% et de 50%. On passe ainsi d'un comportement essentiellement liquide, similaire à celui de l'huile de silicones seule, pour les concentrations inférieures ou égales à 45%, à un comportement viscoélastique pour les concentrations de 50% et 60%.

Ce comportement viscoélastique se rapproche de celui observé sur la rupture de véritables adhésifs tel que des copolymères diblocs en phase cubique. On observe en effet de la cavitation qui permet à l'échantillon d'atteindre les grandes déformations puis, après la pénétration d'air, des fibrilles au comportement viscoélastique. L'échantillon 50% a permis de mettre en évidence la transition entre un comportement liquide et un comportement viscoélastique des fibrilles. Enfin, le comportement de l'échantillon 60%, caractérisé par l'apparition d'un mécanisme de rupture brutal pouvant être la propagation d'une fracture dans l'échantillon, semble comparable au comportement de l'huile de silicones G20M.

Nous avons aussi observé une évolution dans le temps des propriétés rhéologiques et de tack des solutions. L'étude de la solution 50% *n* aux rayons X semble en effet montrer que des agrégats de résines MQ se forment dans l'échantillon. Il est alors possible que, pour les autres solutions, les agrégats initiaux de résines MQ, dû à la conception de la solution, croissent dans le temps et influent sur les propriétés du matériau. Ce phénomène reste encore à étudier précisément.

Le vieillissement semble amplifier les effets des résines MQ. Il fait, par exemple, évoluer l'échantillon 60% vers un comportement sous traction de plus en plus élastique, comparable à celui de copolymères triblocs.

Enfin, nous avons mis en évidence, avec l'échantillon 50% *n*, une voie de rupture qui semble optimale pour le tack d'adhésif à savoir la cavitation suivi de fibrilles élastiques qui se décolent par fractures interfaciales. La rhéologie de ce matériau semble indiquer que la percolation est atteinte et est à l'origine de ce comportement optimal.

Des études complémentaires sur la structure des résines MQ et sur le vieillissement semblent ici essentielles pour apporter une meilleure compréhension des phénomènes observés. De plus l'étude de la percolation de résines MQ dans le polymère fondu semble particulièrement intéressante pour ce système.

Sixième partie
Conclusion générale

Nous avons étudié, avec une approche fondamentale, à la fois expérimentale et théorique, les mécanismes de rupture qui apparaissent lors d'une expérience de probe-tack sur deux systèmes modèles : une huile de silicones très visqueuse et un mélange d'huile de silicones et de résines MQ.

Le premier système que nous avons étudié, une huile de silicones très visqueuse, nous a permis de retrouver les deux régimes de rupture mis en évidence sur les huiles de silicones moins visqueuses utilisées par Sylwia Poivet : le régime de digitation et le régime de cavitation. Cependant, la viscosité importante de notre matériau retarde encore plus la pénétration d'air.

Nous avons identifié un autre mécanisme de rupture, nouveau dans le contexte des huiles de silicones : la fracture interfaciale interne. La rapidité de propagation de ce mécanisme semble indiquer qu'il s'agit d'un mécanisme élastique. Associé à la fracture, nous avons observé un joint d'huile de silicone qui isole la cavité formée par la fracture vis-à-vis de l'air extérieur. De plus, nous avons montré que l'augmentation de la vitesse de traction entraînait une augmentation de la fracture interne et donc une fragilisation du joint. Dans ces conditions, la courbe de force associée à ce mécanisme de rupture présente un plateau de force dont la longueur diminue en fonction de la vitesse de traction à mesure que la résistance du joint s'affaiblit. Dans le même temps, la rupture évolue d'une rupture cohésive à une rupture adhésive.

Enfin, nous avons mis en évidence, dans certaines expériences, l'apparition de la cavitation suivie de l'apparition et de la propagation presque instantanée de la fracture interfaciale interne. Cela indique que, dans ces expériences, la cavitation relaxe peu les contraintes.

Pour pouvoir décrire l'apparition de la fracture et rendre compte de la viscoélasticité importante du matériau, nous avons élaboré un modèle théorique décrivant un échantillon de Maxwell sous traction.

Dans un premier temps, nous avons cherché à étudier les différentes évolutions possibles de l'échantillon au cours de la traction. Pour cela, nous avons identifié les différentes étapes élastiques et visqueuses que traverse l'échantillon lors de la traction.

Ensuite, afin de comprendre quel mécanisme de rupture pouvait apparaître lors de la traction, nous avons comparé les différents seuils propres à chaque mécanisme et identifié les paramètres importants : G le module élastique, P_{atm} la pression atmosphérique, γ la tension de surface, \mathcal{W} l'énergie de Dupré, r_0 et b la taille des défauts initiaux à partir desquels vont apparaître les mécanismes de rupture (respectivement des microcavités en volume et des fractures interfaciales internes).

Pour comprendre la relaxation des contraintes durant la cavitation, nous avons étudié la cinétique de cavitation et mis en évidence l'existence d'une cavitation décorative c'est-à-dire visible mais non efficace. De plus, nous avons ainsi identifié un nouveau régime : le régime de cavitation retardée dans lequel la viscosité du matériau retarde la cinétique de cavitation. L'existence de ce nouveau régime nous a permis de comprendre pourquoi les contraintes ne sont pas relaxées instantanément par la cavitation et ainsi explique l'apparition possible de la fracture interfaciale. Cela entraîne l'existence d'un autre régime : le régime de cavitation

et fracture qui a déjà été observé sur de véritables adhésifs.

Nous avons construit un diagramme de phases dans lequel nous avons placé tous les régimes identifiés durant cette étude. De plus, nous avons précisé les limites à partir desquelles l'échantillon a un comportement élastique et pour lequel nous ne pouvons donner une description adéquate sans connaître les propriétés rhéologiques aux grandes déformations élastiques.

Enfin nous avons comparé le modèle à nos données expérimentales. Le bon accord entre la théorie et nos expériences nous a permis de conforter nos interprétations sur le rôle de la cinétique de cavitation.

Le second système a nécessité tout d'abord une caractérisation des résines MQ qui sont comparables à des particules de taille inférieure au rayon de giration des molécules de l'huile de silicone 48v1M utilisée. De plus, nous avons observé que les résines MQ semblent s'agréger au cours du temps. Cela implique l'existence possible d'agrégats de résines MQ dans nos mélanges et le vieillissement de nos solutions. Il est possible qu'un mécanisme de déplétion soit à l'origine de cette agrégation.

Nous avons tout d'abord mis en évidence l'évolution brutale des propriétés rhéologiques et d'adhésion du matériau entre les concentrations de 45% et 50%. De plus, ces expériences ont montré la forte corrélation entre la rhéologie aux petites et grandes déformations et les propriétés de tack.

L'étude de l'adhésion de ces systèmes a montré que le comportement sous traction des mélanges évoluait d'un comportement essentiellement visqueux pour les concentrations inférieures ou égales à 45% à un comportement viscoélastique pour les concentrations 50% et 60%.

L'allure des courbes de force dans le cas viscoélastique présente un pic et un plateau de force plus élevé. Et surtout la décroissance finale de la force évolue depuis une loi en h^{-2} caractéristique de fibrilles liquides, dans le cas des faibles concentrations en résine, vers l'existence d'un second plateau suivi d'une chute de force, dans le cas des fortes concentrations en résine. Il semble aussi que la transition de la cavitation à la fracture interfaciale soit observée pour les échantillons au comportement le plus élastique.

Enfin, une courbe de force optimale présentant une grande énergie d'adhésion associée à la présence d'une fracture interfaciale a été mise en évidence pour un échantillon dont la rhéologie semble indiquer la percolation des résines MQ.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses :

Tout d'abord, la construction d'un modèle théorique permettant de décrire l'échantillon lorsqu'il est dans un état élastique semble désormais importante. De plus, des expériences faites avec des matériaux dont on peut faire varier de manière contrôlée les paramètres rhéologiques devrait permettre de distinguer précisément les différents régimes identifiés.

L'étude des mélanges, quant à elle, nécessite une étude fine de la structure des résines MQ dans les polymères. La réalisation de mélanges avec des huiles de silicones de différentes masses permettrait par exemple de comprendre probablement plus précisément l'action des résines MQ sur les chaînes de polymères. L'étude de la percolation semble inté-

ressante. Enfin l'étude de la dernière phase pour obtenir un adhésif, à savoir la réticulation, permettrait de franchir la dernière étape pour l'obtention d'un véritable adhésif.

Annexe

A Validité de l'équation locale

Equation (7.19), which we used to derive the force response of the sample (Equation 7.25), involves the sole shear component σ_{rz} of the stress. We shall now discuss whether or not it is valid to use this simple, scalar equation in the present context.

The relevant tensorial equation for a Maxwell fluid such as a polymer melt is the upper-convected Maxwell equation :

$$\dot{\sigma}^d + (v \cdot \nabla) \sigma^d - (\nabla v)^T \cdot \sigma^d - \sigma^d \cdot \nabla v = G \dot{\epsilon} - \frac{\sigma^d}{\tau} \quad (8.19)$$

where σ^d is the deviatoric (*i.e.*, traceless) part of the stress :

$$\sigma^d = \sigma - \frac{1}{3} \text{tr}(\sigma) \quad (8.20)$$

The second term in Equation (8.19) is the usual gradient term in transport derivatives. The third and fourth terms, which involve the velocity gradient, and are one (*upper-convected*) form of the convective terms that are relevant when transporting a tensorial quantity that is linked to the underlying material medium.

The use of the simpler equation (7.19) instead of the full equation (8.19) implies that both following conditions be satisfied :

$$(v \cdot \nabla) \sigma^d \ll \dot{\sigma}^d \quad (8.21)$$

$$(\nabla v)^T \cdot \sigma^d + \sigma^d \cdot \nabla v \ll \dot{\sigma}^d \quad (8.22)$$

The components of these two tensor equations can be expressed as :

$$v_r \partial_r \sigma_{rr}^d \ll \dot{\sigma}_{rr}^d \quad (8.23)$$

$$v_r \partial_r \sigma_{rz}^d \ll \dot{\sigma}_{rz}^d \quad (8.24)$$

$$v_r \partial_r \sigma_{zz}^d \ll \dot{\sigma}_{zz}^d \quad (8.25)$$

$$2\sigma_{rr}^d \partial_r v_r + 2\sigma_{rz}^d \partial_z v_r \ll \dot{\sigma}_{rr}^d \quad (8.26)$$

$$\sigma_{rr}^d \partial_r v_z + \sigma_{zz}^d \partial_z v_r \ll \dot{\sigma}_{rz}^d \quad (8.27)$$

$$2\sigma_{zz}^d \partial_z v_z + 2\sigma_{rz}^d \partial_r v_z \ll \dot{\sigma}_{zz}^d \quad (8.28)$$

Because the entire calculation carried out here is based on the lubrication approximation, the normal stresses σ_{rr} and σ_{zz} cannot be distinguished from the hydrostatic pressure. As a result, the deviatoric normal stresses are zero :

$$\sigma_{rr}^d = 2\sigma_{zz}^d \simeq 0 \quad (8.29)$$

As a result, among the above six conditions (equations 8.23–8.28), only Equation (8.24) provides a useable constraint : ¹⁵

$$\frac{a}{h} \dot{h} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{h^{5/2} F}{\Omega^{3/2}} \ll \frac{d}{dt} \left(\frac{h^{5/2} F}{\Omega^{3/2}} \right) \quad (8.30)$$

i. e.,

$$\frac{\dot{h}}{h} \ll \frac{\dot{F}}{F} \text{ or } \frac{\dot{H}}{H} \ll \frac{\dot{\mathcal{F}}}{\mathcal{F}} \quad (8.31)$$

From the material point of view, the stress must be weak enough for the recoverable deformation to be small :

$$\frac{\sigma_{rz}}{G} \ll 1 \text{ i. e.}, \frac{h^{5/2} F}{\Omega^{3/2}} \ll G \quad (8.32)$$

i. e.,

$$\mathcal{F} H^{5/2} \ll C_{el} \frac{h_0}{a_0} \quad (8.33)$$

Note that at short times, when the sample is elastic, weak stress implies small deformations, defined by (equation 7.38) :

$$\gamma = (H - 1) \frac{a}{h} \quad (8.34)$$

In particular, it implies $H \simeq 1$. Condition (8.33) then reduces to :

$$\mathcal{F} \ll C_{el} \frac{h_0}{a_0} \quad (8.35)$$

Applying this criterion to equation (7.37), one recovers condition (7.40).

¹⁵It is not excluded that other conditions provide stringent constraints when expressed beyond the framework of the lubrication approximation, but such a detailed hydrodynamic study is beyond the scope of the present work).

B Cinétique de la cavitation durant les étapes V4 et V5

B.1 Cavity growth during stage V4

Among viscous stages V3 to V6, only stages V3 and V5 correspond to increasing tensile pressure (see Table 7.5) and are thus suitable for triggering cavitation.

Yet, in the regime of delayed cavitation, once the threshold pressure has been reached ($T > \Sigma_{cav}/2$), the system may evolve from stage V3 to stage V4 (at time $T \sim C$) and still drive cavity growth. As the tensile pressure is constant during stage V4 (with $2FH \simeq 2C$, see Table 7.5), the exponential cavity growth law is somewhat altered as compared to equation (7.73) :

$$\bar{R}(T) \sim e^{+2A C T} = e^{\frac{3 a_0^2}{4 h_0^2} T} \quad (8.36)$$

Hence, the times for cavities to become visible or mechanically effective become typically :

$$T_{vis}^{V4} \simeq \frac{4 h_0^2}{3 a_0^2} \log \bar{R}_{vis} \sim \frac{4 h_0^2}{3 a_0^2} \quad (8.37)$$

$$T_{eff}^{V4} \simeq \frac{4 h_0^2}{3 a_0^2} \log \bar{R}_{eff} \sim \frac{8 h_0^2}{3 a_0^2} \quad (8.38)$$

The conditions for this regime to arise are the following :

$$C < \simeq \frac{4 h_0^2}{3 a_0^2} \log \bar{R}_{eff} < 1 \quad (8.39)$$

$$\Sigma_{cav}/2 < C \quad (8.40)$$

Equation (8.39) stipulates that the time at which cavitation is effective lies within stage V4, while Equation (8.40) is the condition for the cavitation threshold to be reached prior to stage V4, *i.e.*, during stage V3.

The second inequality in Equation (8.39) is always satisfied for thin samples. The other two inequalities can be satisfied only if :

$$\Sigma_{cav} < \frac{8 h_0^2}{3 a_0^2} \log \bar{R}_{eff} \quad (8.41)$$

$$\sigma_c < \frac{8 K h_0^3}{3\pi a_0^4} \log \bar{R}_{eff} \quad (8.42)$$

This is not the case in our series of experiments, since σ_c is necessarily greater than 10^5 Pa (see Section 7.6.3), while the right-hand side of (8.42) is on the order of $3 \cdot 10^3$ Pa (with $K \simeq 4 \cdot 10^5$ N/m, $a_0 \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ m and $h_0 \simeq 10^{-4}$ m).

B.2 When delayed is too late

Cavitation from stage V5 implies that cavitation is instantaneous since stage V5 is very brief. In the present paragraph, we discuss whether viscously delayed cavity growth may hinder cavitation from this stage altogether.

The duration of regime $V5$ is discussed in section 6.5 in chapter 6.1. It is on the order of :

$$\sqrt{\frac{C}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2C} \right)^{2/5} = \frac{1}{4} (2C)^{1/10} \quad (8.43)$$

As for the maximum flow-induced tensile pressure component during stage $V5$, it was estimated as :

$$\mathcal{F}H|_{\max} \simeq \frac{(T+1)^2}{4} \simeq \frac{C}{8} \quad (8.44)$$

Using Equation (7.56) combined with both above equations, one obtains that during stage $V5$, a cavity can grow by a factor equal to at most

$$\frac{R_{V_5^+}}{R_{V_5^-}} \leq e^{2A \frac{C}{8} \frac{1}{4} (2C)^{1/10}} \simeq e^{\frac{3}{128} \frac{a_0^2}{h_0^2} (2C)^{1/10}} \quad (8.45)$$

where $R_{V_5^-}$ (resp. $R_{V_5^+}$) is the cavity radius immediately before (resp. after) stage $V5$. For the typical values of the sample dimensions $a_0 \simeq 5 \cdot 10^{-3}$ m and $h_0 \simeq 10^{-4}$ m or $h_0 \simeq 5 \cdot 10^{-5}$ m, one obtains :

$$\frac{R_{V_5^+}}{R_{V_5^-}} \leq \simeq e^{0.59 (2C)^{1/10}} (h_0 \simeq 10^{-4} \text{ m}) \quad (8.46)$$

$$\frac{R_{V_5^+}}{R_{V_5^-}} \leq \simeq e^{2.3 (2C)^{1/10}} (h_0 \simeq 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}) \quad (8.47)$$

Bibliographie

A

- Ahn D., Shull K.R., *Langmuir*, **14**, 3637-3645 (1998)
Amouroux N., Thèse, Université Paris VI (1998)
Andrews E.H., Kinloch A.J., *Proc. Roy. Soc. London*, **232 A**, 385 (1973)
Annable T., *Journal of Rheology*, **37** (1993)

B

- Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T., *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995)
Ben Amar M., Bonn D., *Physica D*, **209**, 1 (2005)
Berne B.J., Pecora R., *Dynamic light scattering*, Wiley-interscience, New York (1976)
Bohr J., Brunak S., Norretranders T., *Europhys. Lett.*, **25**, 245-252 (1994)
Brennen C.E., *Cavitation and Bubble Dynamics* (Oxford University Press, New York, 1995)

C

- Chambon F., Winter H.H., *Journal of Rheologie*, **31**, 683-697 (1987)
Chiche A., Pareige P., Creton C., *C.R. Acad. Sci. Paris, IV*, **1**, 1197-1204 (2000)
Chiche A, Dollhofer J., Creton C., *Eur. Phys. J.E.*, **17**, 389-401 (2005)
Chikina I., Gay C., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4546-4549 (2000)
Chu S.G., Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives. In : Satas, D. (Ed.), *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*. Van Nostrand Reinhold, New York, 191 (1989)
Cox W.P., Merz E.H., *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958)
Creton C., Leibler L., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **34**, 545-554 (1996)
Creton C., *Materials Science of Pressure Sensitive Adhesives*, 1st ed; Meijer, H.E.H., Ed., VCH :Weinheim, Vol 18, 707-741 (1997)
Creton C., Hooker J., Shull K.R., *Langmuir*, **17**, 4948-4954 (2001)
Creton C., Fabre P., "Tack" in : *Adhesion Science and Engineering*, Vol. I : The Mechanics of Adhesion, D.A. Dillard and A.V. Pocius, 535-576 (2002)
Crosby A., Shull K.R., *J. Polym. Sci : PartB, Polym. Phys.*, **37**, 3455-3472 (1999)

Crosby A., Shull K.R., Lakrout H., Creton C., *J. Appl. Phys.*, **88**, 2956-2966 (2000)

D

Dahlquist C.A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhesion*, Fundamental and Practice (McLaren and Sons, Ltd. London) 1966

Derks D., Lindner A., Creton C., Bonn D., *J. Appl. Phys.*, **93**, 1557 (2003)

Dow J., *J. Proc. Inst. Rub. Ind.*, **1**, 105 (1954)

Dollhofer J., Chiche A, Muralidharan V., Creton C., Hui C.Y., *Int. J. Solids Struct.*, **41**, 6111 (2004)

E

Everaerts A.I., Clemens L.M., "Pressure sensitive adhesives" in : *Adhesion Science and Engineering*, Vol. II Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury and A.V. Po-cius, eds. Elsevier, 465-534 (2002)

F

Francis B.A., Horn R.G., *J. Appl. Phys.*, **89**, 4167 (2001)

Fuller K.N.G., Tabord D., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **A345**, 327 (1975)

G

Gay C., Leibler L., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 936-939 (1999)

Dahlquist C.A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhes.*, **Chap. 5**, 143, McLaren and Sons Ltd, London (1966)

de Gennes P.G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 1949 (1988)

de Gennes P.G., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320**, 193-197 (1995)

Gent A.N., Lindley P.B., *Proc. Roy. Soc. London*, **249 A**, 195 (1958)

Gent A.N., Tompkins D.A., *J. Appl. Phys.*, **40**, 2520 (1969)

Gent A.N., Kinloch A.J., *Trans. Soc. Rheol.*, 659 (1971)

Gent A.N., Shultz J., *J. Adhesion*, **3**, 281 (1972)

Greenwood J.A, Williamson J.B.P., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **345 A**, 301 (1966)

Griffith A.A., *Phil. Trans. R. Soc. London*, **221 A**, 163 (1920)

H

Hammond F.H., *ASTM Special Technical Publication*, **360**, 123-134 (1964)

Hooker J.C., Creton C., Tordjeman P. Shull K.R., Proceeding of 22nd Annual Meeting of the Adhesion Society ; Panama City ; 415-417 (1999)

Hui C.Y., Lin Y.Y., Baney J.M., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **38**, 1485-1495 (2000)

I, J, K

- Johnson K.L., Kendall K., Robers A.D., *Proc. Royal Society of London, series A : Mathematical and Physical Sciences*, **A234**, 301 (1971)
 Kaelble D.H., *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, 135 (1965)
 Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 102-135 (1969)
 Kaelble D.H., *Trans. Soc. Rheol.*, **2**, 275 (1972)
 Krenceski M.A., Johnson J.F., *J. F. Polym. Engng. Sci.*, **29**, 36 (1989)

L

- Lamblet M., Thèse, Université Paris VI (2005)
 Lakrout H., Sergot P., Creton C., *J. Adhesion*, **69**, 307-359 (1999)
 Lakrout H., Creton C., Ahn D., Shull K.R., *Macromolecules*, **34**, 7448-7458 (2001)
 Le Meins J.F., Moldenaers P., Mexis J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6297-6304 (2002)
 Lin S.B., *J. Appl. Poly. Sc.*, **54**, 2135-2145 (1994)
 Lin S.B., Krencensky M.A., *Proceeding of the Adhesion Society : 21st Annual Meeting*, février 1998
 Lindner A., Derks D., Shelley J., *Phys. fluids*, **17**, 072107 (2005)

M

- Malkin A, Rheology of filled polymers, *Adv. Polym. Sci.*, **96**, 69 (1999)
 Maugis D., Barquins M., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **11**, 1989 (1978)

N, O

- Oliviera R.M., Miranda J.A., *Phys. Review E.*, **73**, 036309 (2006)
 Ondarçuhu T., *J. Phys. II*, **7**, 1893 (1997)

P

- Poivet S., Nallet F., Gay C., Fabre P., *Europhys. Lett.*, **62**, 244 (2003)
 Poivet S., Ph.D., Thesis, Université Bordeaux I, (2003)
 Poivet S., Nallet F., Gay C., Teisseire J., Fabre P., *Eur. Phys. J.E.*, **15**, 97 (2004)
 Portigliatti M., Hervet H., Léger L., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.1**, Série IV, 1187-1196 (2000)
 PSTC : Glossary of Termes. *Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes*, Pressure Sensitive Tape Council, 1996

Q, R, S

- Raphaël E., de Gennes P.G., *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002-4007 (1992)

Saffman P.G., Taylor G.I., *Proc. Roy. Soc. London A*, **245**, 312 (1958)

Saulnier F., Ondarçuhu T., Aradian A., Raphaël E., *Macromolecules*, **37**, 1067-1075 (2004)

Shull K.R., Creton C., *J. Polym. Sci. B*, **42**, 4023 (2004)

T

Tirumkudulu M., Russel W.B., Huang T.J., *Phys. Fluids*, **15**, 1588 (2003)

Tordjeman Ph., Papon E., Villenave J.J., *J. polym. Sci. : Part.B, Polym. Phys.*, **38**, 1201-1208 (2000)

U, V, W

Winter H.H., Chambon F., *Journal of Rheologie*, **30**, 367-382 (1986)

X, Y

Yamaguchi T., Morita H., Doi M., *Eur. Phys. J.E.* (2006)

Yekta A., Xu B., Duhamel J., Adiwidjaja H., Winnik M.A., *Macromolecules*, **28**, 956-966 (1995)

Z

Zosel A., *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541-553 (1985)

Zosel A., *J. Adhesion*, **30**, 135-149 (1989)

Zosel A., *Adv. Pressure Sensitive Adhes. Technol.*, **1**, 92-127 (1992)

Zosel A., *J. Adhesion Sci. Tech.*, **11**, 1447-1457 (1997)

Zosel A., *Int. J. Adhes. Adh.*, **18**, 265-271 (1998)

RÉSUMÉ

Nous étudions, dans une approche expérimentale et théorique, les mécanismes de séparation et de rupture lors de la traction d'un matériau confiné entre deux plaques parallèles (test de probe-tack). Cette étude est menée sur deux matériaux choisis pour leur comportement rhéologique de liquides viscoélastiques : une huile de silicones de grande masse, d'une part, et les mélanges d'une huile de silicones de faible masse avec des nanoparticules (à base de silice) en proportions variées, d'autre part.

L'étude réalisée sur le premier matériau a permis de mettre en évidence qu'outre la digitation et la cavitation, mécanismes de rupture observés sur des liquides newtoniens, un mécanisme de fracture peut également apparaître, la fracture étant localisée à l'interface entre la plaque solide et le matériau viscoélastique. Un modèle théorique, faisant notamment intervenir la cinétique de cavitation, a été élaboré pour interpréter la succession de ces mécanismes et décrire les courbes de traction. Le bon accord entre les prédictions et les résultats expérimentaux valide l'importance du rôle de la cinétique et nous permet d'expliquer l'apparition de fractures malgré la croissance préalable de cavités.

Le second système étudié provient de la déformulation d'adhésifs industriels. Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la proportion en particules sur la rhéologie des mélanges. Nous avons observé une évolution des paramètres rhéologiques, que nous avons comparée à l'évolution de l'adhésion des mélanges. Nous avons ainsi pu corrélérer la présence d'un second plateau de force, observé fréquemment pour de véritables adhésifs, au taux de particules dans le matériau. Enfin, cette étude nous a permis de proposer la voie de rupture optimale pour un matériau adhésif.

We study experimentally and theoretically the separation and rupture mechanisms encountered when a material confined between two parallel plates is put under traction (probe-tack test). This study is conducted on two model systems, chosen for their viscoelastic liquid behaviour: A highly viscous silicone oil and mixtures of a less viscous silicone oil with silica-based nanoparticles in various proportions.

The study conducted on the first system shows that, in addition to fingering and cavitation which have been observed with Newtonian liquids, cracks can appear at the material-plate interface. Besides, we present a theoretical model to understand the hierarchy between the rupture mechanisms and describe the traction curve. The good fit of the theoretical model with our experimental data validates the importance of cavitation kinetics in the separation process and allows us to explain the appearance of cracks despite the presence of growing cavities.

The second system comes from elements used in real, industrial adhesives. We have first analysed the influence of the particle volume fraction on rheology. We have observed an evolution of rheological parameters and compared it with that of the adhesion properties. We have then correlated the presence of a second force plateau, routinely observed on real adhesives, with the particle content of the material. Finally, our study leads us to propose an optimal way of rupture for adhesive materials.

Key words: Pressure sensitive adhesive, polymer, Newtonian liquid, Maxwell fluid, fingering, cavitation, interfacial crack, kinetics of cavity growth, MQ resin, nano-particles, aggregation, fibrils.