



Étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires

Florine Maes

► **To cite this version:**

Florine Maes. Étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires. Materials. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011. French. <NNT : 2011ENMP0049>. <pastel-00660450>

HAL Id: pastel-00660450

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00660450>

Submitted on 16 Jan 2012

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

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

École doctorale n°432: Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “ Sciences et Génie des Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Florine MAES

Le 26 Octobre 2011

Etude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires

Directeur de thèse : **Sabine CANTOURNET**
Co-directeur de thèse : **Ludwik LEIBLER**
Maître de thèse : **Laurent CORTE**

Jury

M. Joao T. CABRAL, Dept Chemical Engineering, Imperial College, Londres
M. Eric PAPON, LCPO, ENSCBP, Bordeaux
M. Christian LIGOURE, LCVN, Université de Montpellier II, Montpellier
Mme Sylvie CASTAGNET, LMPM, ENSMA, Poitiers
M. Jacques BESSON, CdM, Mines ParisTech, Paris
Mme Sabine CANTOURNET, CdM, Mines ParisTech, Paris
M. Ludwik LEIBLER, MMC, ESPCI ParisTech, Paris
M. Laurent CORTE, CdM, Mines ParisTech, Paris

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

A mes parents, mes frères et mes grands mères

Remerciements

Les premières lignes de ce manuscrit s'adressent en premier lieu à mes deux directeurs de thèse Sabine Cantournet et Ludwik Leibler que je remercie de m'avoir proposé un sujet de thèse aussi intéressant et pluridisciplinaire. Sabine, merci pour ton soutien, tes encouragements, ainsi que pour ta contribution à l'amélioration de mes connaissances en mécanique des élastomères et en simulation numérique. Ludwik, merci de m'avoir permis de travailler sur ces élastomères supramoléculaires, sujet tellement intéressant qui suscite encore aujourd'hui beaucoup de questions et d'intérêt, merci de m'avoir donné cette opportunité et de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet, merci aussi pour les discussions, ainsi que pour vos conseils et vos encouragements. J'exprime ensuite ma très sincère reconnaissance à Laurent Corté, mon maître de thèse pour son encadrement durant ces trois années. Merci pour ta confiance et surtout pour tous les conseils et les connaissances que tu as pu m'apporter, pour ta disponibilité aussi bien pour les manip que pour les discussions sur le sujet, merci pour ton aide sur la rédaction de l'article, les préparations de conférence et les corrections du manuscrit, merci pour ton soutien et tes encouragements, l'aboutissement de ces travaux de thèse n'aurait pas vu le jour sans ton aide précieuse.

J'aimerais ensuite remercier Messieurs Joao Cabral et Eric Papon d'avoir accepté de rapporter et d'évaluer mes travaux de thèse. Je leur suis reconnaissante pour leur intérêt, leurs remarques et questions qui m'ont apporté un recul supplémentaire sur mon sujet. Je remercie aussi Monsieur Christian Ligoure d'avoir bien voulu présider le jury de ma soutenance, ainsi que Madame Sylvie Castagnet et Monsieur Jacques Besson d'avoir accepté d'y participer, merci pour vos questions et points de vue différents et intéressants sur le sujet qui me pretent encore maintenant matière à réflexion.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide efficace et quasi quotidienne de Yann Auriac technicien au CdM. Merci pour ton aide concernant les nombreux problèmes expérimentaux que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois années, merci pour ton implication et ta disponibilité pour les manip.

Merci aussi à François Tournilhac, Damien Montarnal et Mathieu Capelot de MMC pour leurs conseils et les discussions échangées autours de la chimie et la synthèse de cet élastomère supramoléculaire. Merci pour tous les éclaircissements sur ce sujet qui m'ont permis d'avoir une meilleure compréhension sur le comportement de ce matériau. Je remercie aussi Sacha Abadie pour son aide à la synthèse et la mise en forme des réseaux

hybrides ainsi que Anne Claire Dumanois pour les analyses en GPC.

Je tiens également à remercier les différentes personnes du CdM qui ont contribué un jour ou l'autre à cette thèse : les techniciens Joseph Valy, Jean Christophe Teissedre, Yves Favry, Julie Heurtel, Abdenmour Meddour ainsi que les membres de l'atelier, merci de m'avoir dépanné sans hésiter plus d'une fois. Merci à Grégory Sainte-Luce et Olivier Delhomme pour leur disponibilité et pour avoir répondu à mes multiples requêtes et soucis informatiques. Merci aussi à toute l'équipe administrative du CdM notamment Konaly pour ton aide sur les problèmes administratifs de fin de thèse et à Marie-France Boucher secrétaire de MMC.

Je remercie aussi l'ensemble des permanents, post-doctorants, doctorants et personnels du CdM et de MMC pour leurs conseils, soutiens et bonne humeur. Je pense notamment à Michel Cloitre, Sylvie Tensé-Girault, Ilias Iliopoulos, Corinne Soulié-Ziakovic et Sophie Norvez de MMC pour leurs conseils scientifiques pendant les séminaires internes, les conférences ou la préparation de ma soutenance. Je pense aussi à André Pineau, Lucien Laiarinandrasana, Anne-Françoise Gourgues, Antony Bunsell du CdM et bien d'autres pour leur intérêt sur le sujet et leur conseil. Je remercie aussi mes collègues de bureau à MMC Etienne, Cécile, Myriam, ainsi que Kais, Yohann et Florent collègues de bureau du CdM pour les discussions scientifiques et les moments de convivialités. Un grand merci à notre 'équipe de choc' du CdM : Thomas, Ling Tao, Laurent, Grégory et Aurélie. Merci pour votre soutien pendant ces trois années, pour vos encouragements pendant la rédaction et la soutenance, pour toutes nos soirées et les bons moments passés.

J'aimerais finalement terminer en remerciant ceux sans qui je n'en serais pas là à savoir mes parents, mes deux frères et mes grand-mères. Je les remercie infiniment pour leur soutien et leurs encouragements tout le long de cette thèse. Mes efforts leur sont dédiés. Enfin, un énorme merci à Jérémy pour m'avoir accompagné dans cette étape et pour m'avoir supporté pendant ces longs derniers mois de rédaction et de fin de thèse.

Table des matières

	1
Remerciements	3
Introduction générale	15
I Bibliographie	23
1 Etude bibliographique	25
1.1 Les matériaux organiques auto-réparants	25
1.1.1 Introduction : Généralités et définitions	25
1.1.2 Matériaux thermodurcissables auto-réparants.	27
1.1.3 Matériaux thermoplastiques auto-réparants.	34
1.2 Chimie et polymères supramoléculaires	39
1.2.1 Chimie moléculaire et supramoléculaire.	39
1.2.2 Polymères supramoléculaires	42
1.2.3 Elastomères supramoléculaires	45
1.3 Adhesion des solides 'mous'	49
1.3.1 Contexte de l'étude	49
1.3.2 Adhésion des polymères	49
1.3.3 Modèles mécaniques de l'adhésion entre solides 'mous'	50
1.3.4 Méthodes expérimentales de caractérisations de l'adhésion	52
1.3.5 Modes de séparation dans les adhésifs	55
1.4 Conclusions	57

II Synthèse et caractérisation d'élastomères supramoléculaires**67**

2 Synthèse et caractérisation physico-chimique	69
2.1 Introduction	69
2.2 Synthèse : Matériaux et méthodes	70
2.3 Caractérisation physico-chimique	73
2.3.1 Chromatographie à perméation de gel (GPC)	73
2.3.2 Diffraction des rayons X	75
2.3.3 Mesure d'absorption en eau	77
2.3.4 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	80
2.4 Conclusions	82
3 Caractérisation thermo-mécanique	85
3.1 Introduction	85
3.2 L'analyse thermo-mécanique dynamique (DTMA)	85
3.3 Comportement en traction	87
3.4 Comportement en compression	92
3.5 Conclusions	94

III Auto-réparation des élastomères supramoléculaires**99**

4 Protocole expérimental pour l'étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires	101
4.1 Introduction	101
4.2 Mise en place d'une approche expérimentale	102
4.3 Préparation des échantillons	104
4.4 Dispositif expérimental	107
4.4.1 Spécificités de l'étude des élastomères supramoléculaires	107
4.4.2 Machine de test et système d'acquisition.	108
4.5 Description du protocole expérimental.	111
4.6 Conclusions	112

5	Auto-adhésion entre surfaces pressées d'élastomères supramoléculaires	117
5.1	Introduction	117
5.2	Auto-adhésion de surfaces pressées - Résultats typiques	118
5.3	Répétabilité	121
5.4	Influence du temps de contact	125
5.5	Influence de la température	128
5.6	Influence de la vitesse de séparation	131
5.7	Conclusions	133
6	Activation et désactivation de l'auto-réparation des élastomères supra-	
	moléculaires	137
6.1	Introduction	137
6.2	Auto-réparation de surfaces de fracture - Résultats typiques.	138
6.3	Influence du temps de contact	143
6.4	Désactivation de l'auto-réparation	146
6.5	Conclusion	151
IV	Etude des propriétés auto-adhésives pour d'autres types de	
	réseaux.	155
7	Etude des propriétés d'auto-adhésion de réseaux hybrides	157
7.1	Introduction	157
7.2	Synthèse : Matériaux et méthodes	159
7.2.1	Réseau hybride avec groupements associatifs : 20%UDETA	159
7.2.2	Réseau hybride avec groupements non associatifs : 20%DA	160
7.2.3	Réseau époxy hybride non modifié : 0%	162
7.3	Caractérisation thermo-mécanique	162
7.3.1	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	162
7.3.2	Analyse mécanique dynamique (DTMA)	163
7.3.3	Traction monotone	165
7.4	Caractérisation de l'auto-adhésion des réseaux hybrides.	167
7.4.1	Principe	167
7.4.2	Résultats	170

7.5 Conclusions 176

Conclusions et perspectives 181

Annexe 1 : Estimation du début du contact pendant la phase de compression 189

Annexe 2 : Article 191

Table des figures

1	Auto-réparation vs auto-adhésion	17
1.1	Exemple d'une approche de l'auto-réparation	26
1.2	Principe de la fibre creuse	29
1.3	Auto-réparation par microencapsulation	30
1.4	Polymère thermiquement réparable par réaction Diels-Alder	32
1.5	Thermodurcissables auto-réparants avec additifs thermoplastiques	33
1.6	Auto-réparation par interdiffusion de chaînes	35
1.7	Auto-réparation photo-induite	36
1.8	Ionomères auto-réparants	38
1.9	'De la chimie moléculaire à la chimie supramoléculaire'	41
1.10	Diverses architectures en chimie supramoléculaire	42
1.11	Polymères supramoléculaires linéaires, branchés ou réticulés	43
1.12	Types de liaisons supramoléculaires	43
1.13	Assemblage polymérique de dérivés ureidopyrimidinone bifonctionnels	44
1.14	Elastomère supramoléculaire - Eléments de synthèse	46
1.15	Elastomère supramoléculaire - Module G' et G''	47
1.16	Elastomères supramoléculaires - Essai de traction	48
1.17	Auto-réparation de l'élastomère supramoléculaire	48
1.18	Premiers tests d'adhésion sur matériaux mous	51
1.19	Tests de pelage et de tack	53
1.20	Test d'adhésion de Sakasegawa et Suzuki	54
1.21	Test d'adhésion de Mikrut	54
1.22	Type d'essai utilisé par Crosby et al.	55
1.23	Modes de séparation	56

1.24	Carte des déformations de Crosby et al.	57
2.1	Schéma représentatif du réseau réversible	69
2.2	Quantités des éléments de synthèse	71
2.3	Mono-(I), di-(II) et triacides(III)	72
2.4	Etape 1 de la synthèse	72
2.5	Etape 2 de la synthèse	72
2.6	Etape 3 de la synthèse	73
2.7	Détection viscosimétrique en GPC	74
2.8	Principe diffraction aux rayons X	75
2.9	Spectres de diffraction RX	77
2.10	Mesure d'absorption en eau - Schéma	78
2.11	Mesure d'absorption en eau - Résultats	79
2.12	Analyse calorimétrique différentielle DSC	81
2.13	Analyse calorimétrique différentielle DSC - Echantillon sec	81
3.1	Analyse thermo-mécanique dynamique DMTA	87
3.2	Traction - Dimensions de l'éprouvette	88
3.3	Traction - Contrainte nominale et vraie en fonction de l/l_0	89
3.4	Module d'Young E	89
3.5	Section de l'éprouvette pendant les essais	90
3.6	Modules de relaxation $G(t)$	90
3.7	Compression - Dimensions d'une éprouvette	92
3.8	Compression - Contrainte nominale et vraie en fonction de h/h_0	93
3.9	Compression - Module de relaxation $G(t)$	94
4.1	Schéma représentatif de l'approche expérimentale	103
4.2	Echantillons d'essai - Préparation	105
4.3	Echantillons d'essai - Dimensions	105
4.4	Echantillon pour l'étude de l'auto-adhésion de surfaces pressées	105
4.5	Echantillon pour l'étude de la cohésion d'un échantillon massif	106
4.6	Echantillon pour l'étude de l'auto-adhésion de surfaces de fracture	107
4.7	Machine d'essai	108
4.8	Dispositif expérimental	109

Table des figures

4.9	Intérieur de la chambre expérimentale	110
4.10	Photo du montage expérimental	110
4.11	Cycle d'essai - Force et déplacement en fonction du temps	111
4.12	Cycle d'essai - Force en fonction du déplacement	112
5.1	Résultat typique - Force et h/h_0 en fonction du temps	118
5.2	Résultat typique - Force en fonction de h/h_0	119
5.3	Mise en contact de deux surfaces pressées	120
5.4	Contact des surfaces pressées	121
5.5	Séparation des surfaces pressées	122
5.6	Mise en contact - Répétabilité	122
5.7	Contact - Répétabilité	123
5.8	Séparation - Répétabilité	124
5.9	Influence du temps de contact de surfaces pressées	125
5.10	Photos des profils de séparation de surfaces pressées	126
5.11	Force maximale en fonction du temps de contact	126
5.12	Définition de l'énergie de séparation G	127
5.13	G en fonction du temps de contact pour les surfaces pressées	127
5.14	Influence de la température sur la mise en contact de surfaces pressées . . .	129
5.15	Influence de la température sur le contact de surfaces pressées	130
5.16	Influence de la température sur la séparation de surfaces pressées	130
5.17	Photos illustrant les profils de séparation	131
5.18	Influence de la vitesse de séparation de surfaces pressées	132
5.19	Influence de la vitesse de séparation de surfaces pressées - Photos	132
6.1	Rupture fragile d'un échantillon massif	139
6.2	Mise en contact de surfaces de fracture	140
6.3	Contact de surfaces de fracture	140
6.4	Séparation de surfaces de fracture	141
6.5	Photos illustrant les profils de séparation de deux surfaces de fracture . . .	142
6.6	Influence du temps de contact sur des surfaces de fracture - synthèse 1 . .	143
6.7	Influence du temps de contact sur des surfaces de fracture - synthèse 2 . .	144
6.8	Force maximale en fonction du temps de contact	145

6.9	Energie de séparation G - synthèse 1	146
6.10	Energie de séparation G - synthèse 1	146
6.11	Stockage surfaces de fracture à température ambiante	147
6.12	Recuit de surfaces de fracture à 90°C	148
6.13	DSC avant et après traitement thermique	149
6.14	Recuit de surfaces pressées à 90°C	150
7.1	Systèmes époxy	159
7.2	Eléments de synthèse - Epoxy Hybride 20% UDETA	160
7.3	Elément de sytnhèse - Catalyseur acétate de zinc	160
7.4	Elément de synthèse - DGEBA	161
7.5	Eléments de synthèse - Dodécylamine	161
7.6	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	163
7.7	Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) - module E' et E''	164
7.8	Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) - tan delta	164
7.9	Traction - Dimensions de l'éprouvette	165
7.10	Traction - Contrainte vraie en fonction de l/l_e	166
7.11	Traction - Module de relaxation G(t) en fonction du temps	166
7.12	Principe de l'essai d'auto-adhésion des systèmes hybrides.	167
7.13	Dispositif expérimental	168
7.14	Cycle d'essai Force et h/h_0 en fonction du temps	169
7.15	Cycle d'essai Force en fonction de h/h_0	170
7.16	Mise en contact à $T_g+30^\circ\text{C}$	171
7.17	Mise en contact à 45°C	171
7.18	Contact à $T_g+30^\circ\text{C}$	172
7.19	Contact à 45°C	173
7.20	Séparation à $T_g+30^\circ\text{C}$	174
7.21	Séparation à 45°C	174
7.22	Profil de séparation à $T_g+30^\circ\text{C}$	175
7.23	Influence du temps de contact	176
7.24	Calcul déplacement au contact	189

Introduction générale

Les matériaux polymères et composites font partie de notre quotidien. Ils sont depuis plusieurs années utilisés pour diverses applications dans l'aéronautique, l'automobile, les équipements sportifs, les emballages et bien d'autres domaines [1]. Ces matériaux, au cours de leur durée de service, subissent en général de nombreuses sollicitations qui peuvent être de nature mécanique (chargement continu ou cyclique), thermique ou encore chimique. Ces sollicitations endommagent les matériaux, les fragilisent et les rendent parfois inutilisables voir dangereux à manipuler. En conséquence, de nombreuses méthodes de réparation (le patching par ajout d'un 'patch' de matière, le soudage par refusion et collage de la matière...) ou de prévention (revêtement anti-corrosif, ajout de pièce de renfort) ont été conçues afin d'allonger la durée de service de ces matériaux. Cependant, ces méthodes s'avèrent surtout efficaces pour les dommages visibles et accessibles mais peu appropriées pour la réparation de dommages inaccessibles à l'intérieur des matériaux [2].

Avoir un matériau possédant la capacité de ressentir un endommagement et d'y répondre de façon autonome afin de se réparer et de retrouver ses propriétés d'origine, semble être une solution idéale à ces problèmes d'endommagement [3]. Une telle capacité d'auto-réparation est observée dans certains systèmes vivants, comme par exemple la peau, les vaisseaux sanguins ou les os [4]. C'est donc en s'inspirant de ces systèmes que le concept de matériaux auto-réparants a été proposé dans les années 80. Par exemple, des composites auto-réparants ont été développés en dispersant dans une matrice un réseau de fibres creuses contenant un agent réparant qui se libère lors d'une fracture [2, 5].

En parallèle, les recherches et les progrès en chimie et en physique ont mené à un nouvel axe de recherche, celui de la chimie des liaisons non covalentes, la chimie supramoléculaire. Ce nouveau domaine a permis d'élaborer différents systèmes et matériaux proposant des propriétés et structures originales tels que les systèmes possédant la capacité de s'auto-assembler, ou ceux basés sur la reconnaissance moléculaire [6].

Récemment, la combinaison de la chimie supramoléculaire et de la chimie des réseaux organiques a permis de concevoir un nouveau matériau élastomère montrant une propriété d'auto-réparation remarquable. Ce matériau conçu par le laboratoire Matière Molle et Chimie de l'ESPCI, est composé d'un réseau d'oligomères de petites et moyennes tailles associés entre eux via des liaisons hydrogène. A température ambiante ce réseau se comporte comme un élastomère classique [7]. Il se déforme de façon élastique et peut être étiré jusqu'à 500% de déformation avant de rompre. A des températures plus élevées

(supérieures à 100°C), le réseau se dissocie et le matériau coule sans se dégrader ce qui permet une mise en forme facile et versatile. Les premières études réalisées sur ce matériau ont montré que lorsque deux surfaces issues de la rupture d'un échantillon sont remises en contact, elle se réparent et le matériau retrouve son intégrité mécanique, et cela sans action extérieure particulière comme illustré sur la figure 1. Par exemple, quinze minutes de contact suffisent pour pouvoir étirer à nouveau le matériau réparé jusqu'à 200%. Plus le temps de réparation augmente, meilleure est la réparation et cette opération peut être répétée plusieurs fois. Cette auto-réparation est d'autant plus remarquable que ce matériau ne présente pas de surfaces significativement collantes lorsqu'il est obtenu par un procédé de mise en forme classique comme le pressage ou le moulage. Comme on peut le voir sur la figure 1, deux morceaux de films pressés se détachent l'un de l'autre facilement après un contact de quelques heures. L'auto-réparation semble donc être une propriété de surface hors équilibre qui s'active après un endommagement ou une rupture.

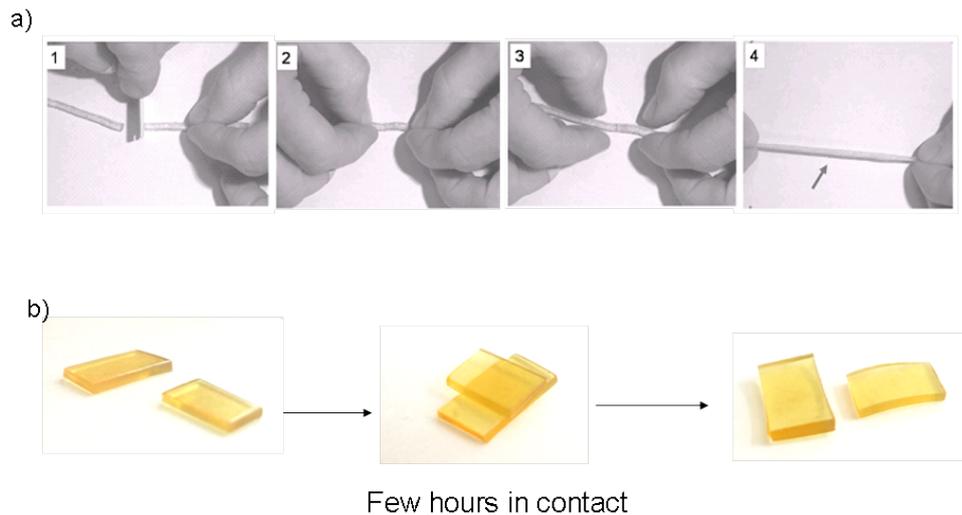


FIGURE 1 – a) Photos illustrant les propriétés d'auto-réparation de l'élastomère. 1. Un échantillon est sectionné, 2. Les parties rompues sont remises en contact pendant un certain temps sans action extérieure, 3. Le matériau se répare et 4. retrouve ses propriétés originales. Source : Leibler et al. CNRS/ESPCI, b) Essai illustrant les propriétés faiblement auto-adhésives de l'élastomère : deux films pressés sont mis en contact pendant quelques heures puis séparer facilement

Les mécanismes d'auto-réparation sont intimement liés à la nature supramoléculaire de ce matériau. La rupture de ce matériau s'accompagne préférentiellement d'une disso-

ciation des groupements associatifs permettant la formation de liaisons hydrogène. Ces groupements associatifs restent alors 'ouverts' aux environs de la surfaces de fracture. La remise en contact des surfaces de fracture permet la réassociation de ces groupements. Par contre, si on attend un temps suffisamment long avant la remise en contact des surfaces de fracture, les groupements vont se réassocier avec d'autres groupements se trouvant à proximité à la surface ou dans la masse. Le nombre de groupements disponibles à l'interface diminue avec le temps et entraîne la perte du pouvoir auto-réparant pour les surfaces 'vieillies' ou équilibrées.

Les recherches que j'ai effectuées dans le cadre de ce doctorat se concentrent sur l'étude de ce phénomène d'auto-réparation. Ces travaux sont le fruit d'une collaboration entre le Centre des Matériaux de Mines-ParisTech et le laboratoire Matière Molle et Chimie de l'ESPCI-ParisTech. Nous avons plus particulièrement caractérisé la différence d'adhésion entre des surfaces de fracture montrant une forte auto-réparation et entre des surfaces équilibrées montrant une faible auto-adhésion. L'objectif principal est d'obtenir des données quantitatives pour décrire les cinétiques de désactivation, les effets possibles de contamination de surface et ainsi mieux caractériser les mécanismes en jeu dans l'auto-réparation. De telles données pourraient contribuer utilement à l'élaboration de guides de conception pour améliorer les performances de ces matériaux.

Etudier expérimentalement l'auto-réparation de ces systèmes implique le contrôle de certains aspects pratiques. En effet, le but est d'isoler les mécanismes se produisant à l'interface pendant le processus de séparation et de limiter les effets liés aux dissipations dans la masse de l'échantillon. Cette étude implique aussi la création de surfaces de rupture sans endommager ni déformer le matériau. Dans le cas contraire, il serait également difficile de dissocier les mécanismes sous-jacents. Ce type d'essai est très similaire aux essais d'auto-adhésion existants [8, 9]. Nous avons donc mis au point un protocole expérimental d'auto-adhésion adapté à notre étude et notre matériau qui permet à la fois la création de surfaces de fracture et l'étude des propriétés auto-réparatrices et auto-adhésives de ce matériau.

La première partie de ce manuscrit présente plusieurs aspects l'état de l'art : les matériaux auto-réparants, la chimie et les polymères supramoléculaires et finalement les notions gravitant autour de l'adhésion et de la rupture dans les solides élastiques 'mous'. Une deuxième partie concerne la synthèse et la caractérisation physico-chimique et ther-

momécanique des élastomères supramoléculaires étudiés. Le développement du dispositif expérimental est détaillé dans la troisième partie ainsi que les résultats d'essais expérimentaux obtenus pour l'étude de l'auto-adhésion de surfaces issues de la mise en forme et l'étude de l'activation et la désactivation de l'auto-réparation de surfaces de fracture. Les travaux présentés dans cette partie représente une part majeure de mon travail de doctorat. Ils font l'objet d'un article scientifique actuellement soumis pour publication. Une quatrième et dernière partie aborde une étude réalisée sur un autre type de réseaux élastomères : les réseaux époxy comportant à la fois des liaisons covalentes et faibles. Dans cette dernière étude, nous utilisons notre dispositif de caractérisation de l'auto-adhésion pour explorer l'effet de liaisons réversibles sur les propriétés adhésives de ces réseaux hybrides.

Bibliographie

- [1] T. Osswald and G. Menges. Failure and damage of polymers. *Materials science of polymers for engineers. Munich : Hanser Publishers*, pages 447–519, 2003.
- [2] D.Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon. Self-healing polymeric materials : A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.*, 33 :479–522, 2008.
- [3] J.A. Syrett, C.R. Becer, and D.M. Haddleton. Self-healing and self-mendable polymers. *Polym. Chem.*, 1 :978–987, 2010.
- [4] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. Van Der Zwaag, and U.S. Schubert. Self-healing materials. *Adv. Mater.*, 20 :1–7, 2010.
- [5] C.M. Dry. Smart materials which sense, activate and repair damage ; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage prevention, and/or dynamic control. *First European conference on smart structures and materials, Glasgow, Scotland*, pages 367–71, 1992.
- [6] J.M. Lehn. Supramolecular chemistry : from molecular information towards self-organization and complex matter. *Rep. Prog. Phys.*, 67 :249–265, 2004.
- [7] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451 :977–980, 2008.
- [8] C. Creton and H. Lakrout. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 38 :965–979, 2000.
- [9] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 324 :301–313, 1971.

Première partie

Bibliographie

Chapitre 1

Etude bibliographique

L'étude bibliographique présentée ici se divise en trois parties qui abordent 3 notions importantes gravitant autour de cette étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires. Une première partie passe en revue les principaux matériaux organiques auto-réparants existants. Dans une seconde partie, sont abordées quelques notions de base sur la chimie et les polymères supramoléculaires. Finalement, une troisième partie présente les différentes techniques de caractérisation de l'adhésion entre solides mous.

1.1 Les matériaux organiques auto-réparants

1.1.1 Introduction : Généralités et définitions

Les matériaux tels que les polymères et les composites sont depuis plusieurs années utilisés dans diverses applications comme l'aéronautique, l'automobile, les équipements sportifs ou encore les emballages [1, 2, 3]. Au cours de leur durée de service, ces matériaux, en fonction de leur utilisation sont soumis à diverses sollicitations telles que la fatigue, l'érosion, l'abrasion ou encore les radiations UV qui les endommagent, affectent leur efficacité et réduisent leur durée de vie [4, 5]. Ainsi de nombreuses techniques de prévention (revêtement anti corrosif ou anti-UV, ajout de pièce de renfort) ou de réparation (le patching par ajout d'un 'patch' de matière, le soudage par refusion et collage de la matière...) de ces dommages ont été développées afin d'améliorer la durée de service de ces matériaux [5]. Mais ces méthodes de réparation traditionnelles, sont non seulement coûteuses et longues à appliquer, mais aussi plus efficaces pour des dommages visibles et

accessibles mais peu appropriées pour la réparation de dommages inaccessibles à l'intérieur des matériaux tels des microfissures [2]. Une solution attractive à ce problème serait d'avoir des matériaux capables de réparer tout seul les dommages internes causés au cours de son utilisation [4]. Une telle propriété se retrouve dans beaucoup de systèmes biologiques où des propriétés auto-réparatrices se manifestent aussi bien à l'échelle moléculaire comme par exemple pour l'ADN, qu'à l'échelle macroscopique pour le cas de la fusion des os cassés, la cicatrisation de la peau ou de vaisseaux sanguins... [1, 2, 6, 7]. Une recherche active a donc débuté dans les années 80 afin de créer de nouveaux matériaux capables de s'auto-réparer. C'est principalement la classe des matériaux polymériques qui a été la plus étudiée pour l'élaboration de ces nouveaux types de matériaux. Ceci en raison de la facilité à laquelle ils peuvent être mis en oeuvre, fonctionnalisables, modifiables...[6].

Il existe de nombreuses approches possibles, mais il n'existe pas de définition spécifique de l'auto-réparation. Cependant, au travers de cette étude bibliographique nous pouvons proposer une définition d'un matériau auto-réparant comme un matériau capable de ressentir un dommage qu'il a subi comme par exemple la formation de fissures et d'y répondre de façon autonome afin de se réparer et de restaurer ses propriétés d'origine [1, 4, 5, 8].

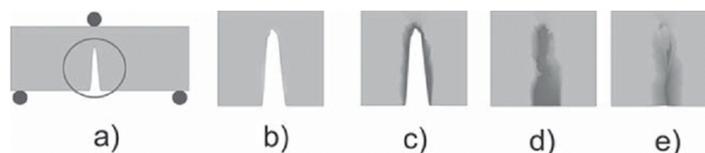


FIGURE 1.1 – Principe de base d'un matériau auto-réparant. a) Un chargement mécanique implique la création d'une fissure dans le matériau, b) Vue détaillée de la fissure, c) Création d'une 'phase mobile', d) Fermeture de la fissure sous l'action de la phase mobile, e) Immobilisation après la réparation. Source : Hager et al. [6]

Pour les polymères ou les composites, il existe différentes approches qui dépendent du type de matériaux utilisés, certains ont étudié préférentiellement les méthodes utilisant des agents réparants dispersés dans une matrice de polymère et d'autres des méthodes utilisant les propriétés moléculaires des systèmes. Il n'y a pas de règle générale quand aux mécanismes responsables de l'auto-réparation d'un matériau. Hager et al. [6] ont par exemple proposé une approche générale de ce concept. Pour eux la réparation d'une fis-

sure ou d'un endommagement s'effectue via la création d'une phase mobile aux environs d'une fissure induite par l'endommagement. Cette phase mobile permet alors la fermeture de cette fissure (Figure 1.1). Les nombreux travaux concernant cette nouvelle classe de matériaux ont permis de mettre au point divers systèmes et différentes approches. Les revues bibliographiques relatant l'étendue de ces nouveaux systèmes sont nombreuses et proposent différents modes de classement de ces nouveaux matériaux. Par exemple, Hager et al. proposent un mode de classement suivant les propriétés auto-réparatrices intrinsèques et extrinsèques des matériaux [5, 6]. Une auto-réparation intrinsèque suggère que le matériau possède des propriétés intrinsèques de réparation, c'est-à-dire qu'il n'a subi aucune modification de structure. Par conséquent, une réparation extrinsèque implique l'utilisation d'un matériau dont la structure a subi des modifications dans le but d'être auto-réparant. Wool propose un classement des matériaux suivant leur capacité auto-réparatrice autonome ou non. On parle de réparation autonome lorsqu'aucune action extérieure telle que le chauffage, les rayonnements n'est nécessaire pour permettre la réparation du matériau [6, 8]. Syrett et al. classent les matériaux en fonction de la réversibilité ou l'irréversibilité de leur réparation *i.e.* si les systèmes peuvent se réparer plusieurs fois ou non [4]. Une autre approche vise aussi à séparer différents types de protections *i.e.* passive lorsqu'on applique une protection externe aux matériaux (revêtement protecteur, anti-UV...) et active lorsque le matériau se protège lui-même c'est-à-dire qu'il se répare lui-même [7]. Dans ce qui va suivre, nous passerons en revue les différents systèmes polymériques et composites auto-réparants existants suivant la classe du matériau *i.e.* thermodurcissables ou thermoplastiques. Ce mode de classement est très fortement inspiré de la revue de Wu et al. [5]. Les thermodurcissables sont des polymères formés d'un réseau tridimensionnel de chaînes moléculaires reliées entre elles par des liaisons covalentes. Leurs structures réticulées les rendent donc infusibles. Les thermoplastiques sont des polymères non réticulés de façon irréversible, ils peuvent être fondus et remis en forme à haute température [9, 10, 11].

1.1.2 Matériaux thermodurcissables auto-réparants.

Historique et contexte :

Les polymères ou composites thermodurcissables connaissent un grand intérêt depuis de nombreuses années en raison de leurs propriétés de rigidité et de stabilité en tem-

pérature dues à leur structure moléculaire réticulée. La première approche proposée et aussi la plus connue en ce qui concerne les matériaux thermodurcissables auto-réparants consiste à incorporer un agent réparant dans des 'capsules' fragiles dispersées dans la matrice de polymère. Les capsules se cassent sous l'action d'un chargement, déversent l'agent réparant dans le plan de la fissure et la referme. Cette approche est qualifiée d'approche autonome extrinsèque et elle dépend de plusieurs paramètres [1, 2] : la localisation de l'endommagement, le type de résine de polymère utilisé et l'influence de l'environnement [5]. Plusieurs systèmes et matériaux ont donc été conçus à partir de cette approche.

Approche de la fibre creuse :

Cette approche conçue par Dry et Sottos en 1991 [12] est l'une des premières à avoir été proposée pour la création de matériaux auto-réparants, un brevet a d'ailleurs été publié en 2006 pour cette technique. Le principe consiste à incorporer un agent réparant dans des fibres creuses et à répartir ces fibres dans une matrice de polymère thermodurcissable. Lorsque le matériau subit un endommagement, en général il y a création de fissure qui se propage dans le matériau. Cette fissure rompt la fibre contenant l'agent réparant. Ce dernier se déverse dans le plan de fissure et dans les défauts créés et les répare (Figure 1.2)[1, 5]. Ce concept de 'fibre creuse' inspiré des artères et vaisseaux sanguins [4], était appliqué au début aux matériaux cimentiques pour altérer leur perméabilité de matrice, réparer les fissures, prévenir de la corrosion... Les premières études de Dry et Sottos ont surtout porté sur deux systèmes : un agent cyanoacrylate contenu dans des fibres métalliques et un agent époxy contenu dans des fibres de verre. Ils se sont intéressés tout d'abord à la compatibilité du système agent réparant/matrice polymère, la propagation de fissure, le déversement de l'agent réparant ainsi que le remplissage complet de la fissure ou encore l'efficacité de la réparation. Mais peu de conclusions précises sont sorties de ces systèmes car beaucoup de paramètres entrent en jeu [1, 5]. Il est difficile de trouver un compromis permettant à la fois d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et la capacité de s'autoréparer. En effet, l'ajout de fibres et d'éléments dans la matrice du matériau modifient les propriétés de ce dernier. L'enjeu est donc de trouver une taille de fibre et un système agent/matrice optimum pour à la fois avoir un matériau intéressant à utiliser et auto-réparant. C'est pourquoi, beaucoup d'autres chercheurs ont continué et continuent encore à étudier cette approche.

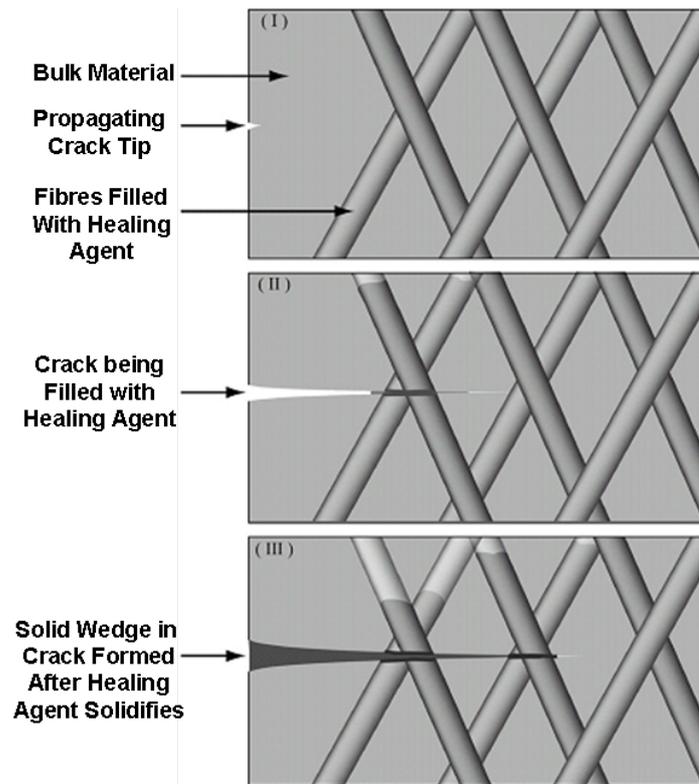


FIGURE 1.2 – Principe de la fibre creuse : I) Apparition de la fissure, II) Rupture de fibre et déversement de l’agent réparant dans la fissure, III) Refermeture de la fissure. Source : Dry [13]

Mokutu et al. [14] se sont intéressés au type de fibre à utiliser, et en ont déduit que les fibres de verre sont les plus adaptées car elles sont faciles à rompre et n’affectent pas le comportement du matériau et de la fissure. Ils en ont aussi déduit que l’espacement entre les fibres et le diamètres des fibres sont des paramètres tout aussi importants à maîtriser. Bleay et al. [15] ont regardé l’effet du diamètre et de l’épaisseur de la fibre. Bond et al. [16] ont tenté d’évaluer les différents types d’agent réparant et le nombre et la position des fibres dans la matrice. Ils ont développé un moyen de produire facilement les fibres creuses de verre et ont testé diverses fractures et différentes réparations, ainsi que l’effet de la chaleur.

Approche de la microencapsulation :

Une autre approche d’auto-réparation autonome extrinsèque a été développée en 2001 par White et Sottos [17, 18] qui a fait aussi l’objet d’un brevet. Cette approche se base sur

le même principe que celle de la fibre creuse mais utilise ici des sphères. Comme représenté sur la figure 1.3, un agent réparant monomérique est incorporé dans des microcapsules qui sont dispersées dans une matrice époxy contenant un catalyseur. Lorsque le matériau est endommagé, il y a formation de fissures qui se propagent dans le matériau et rompent les microcapsules. L'agent réparant se déverse dans le plan de la fissure par action capillaire et polymérise au contact du catalyseur ce qui permet de refermer la fissure [5, 6].

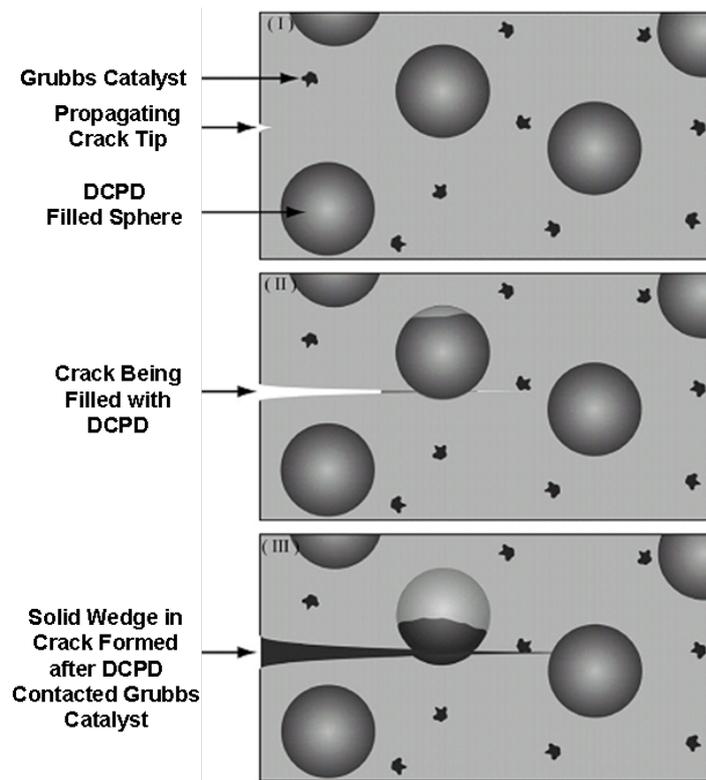


FIGURE 1.3 – Concept de l'auto-réparation par l'approche de la microencapsulation. I) Propagation d'une fissure dans le matériau, II) la fissure casse la microcapsule, l'agent réparant se déverse, III) Contact de l'agent avec le catalyseur, création d'une résine qui referme la fissure. Source : White et al. [18]

Il existe de grandes similitudes entre cette approche et celle de la fibre creuse néanmoins la microencapsulation dans des sphères présente un certain avantage du point de vue de la mise en forme du matériau car ces dernières peuvent se répartir plus facilement dans la matrice du fait de leur géométrie. L'utilisation de sphères avait pour but à l'origine la séparation de l'agent réparant et du catalyseur. La sélection et la fabrication des microcapsules sont donc très importantes, elles doivent être suffisamment résistantes

pour ne pas se casser pendant leur mise en forme et suffisamment fragiles pour se rompre sous l'action d'une fissure.

Ici aussi, ce système a suscité l'intérêt de nombreuses recherches telles que celles concernant l'auto-réparation à partir d'une polymérisation par ouverture de chaînes (ROMP) activée par un catalyseur de type Grubb's [1, 5]. Ce système présente de nombreux avantages comme une longue durée de service, une polymérisation réalisable à température ambiante en quelques minutes, un faible retrait après polymérisation, une réparation solide de la fissure.

La disponibilité du catalyseur pour la polymérisation (et donc la réparation d'une fissure) dépend de plusieurs facteurs comme le niveau de mélange des constituants pendant la mise en forme du matériau, le type de résine, le type d'agent réparant, la taille des particules de catalyseur, la quantité de catalyseur.

Brown et al. [19] ont étudié plusieurs paramètres influents tels que les taux d'agitation et de mélange des constituants pendant la mise en forme du matériau, la température, la morphologie de surfaces et le diamètre moyen des microcapsules.

Jones et al. [20] ont montré que la morphologie du catalyseur affecte la cinétique de dissolution, la stabilité thermique et la résistance à la désactivation par les agents de réparation de la matrice époxy. Ces caractéristiques peuvent être utilisées pour adapter les propriétés du catalyseur aux applications d'auto-réparation.

Beaucoup d'autres systèmes et paramètres ont été étudiés (Jung [21], Skipport et al. [22], Sriram [23], Cho et al.[24]) mais chaque étude ne présente pas de compromis acceptables entre propriétés mécaniques et efficacité de réparation. Car ici aussi, l'ajout d'éléments extérieurs implique une modification des propriétés mécaniques du matériau, il est donc important de trouver un matériau possédant des propriétés mécaniques intéressantes et un système auto-réparant stable et efficace.

Polymères réticulés thermiquement réversibles :

Ce type de polymère est capable de réparer des fissures internes via l'association et la dissociation de liaisons covalentes thermo-réversibles. Il est similaire en terme de propriétés mécaniques aux résines thermodurcissables utilisées pour les composites comme par exemple les résines époxy [1, 5]. Cette réparation nécessite seulement un apport de chaleur. Ici aucun système de fibre ou de microcapsule avec agent réparant ou de catalyseur

n'est nécessaire. Ce matériau possède donc la capacité intrinsèque mais non autonome de se réparer.

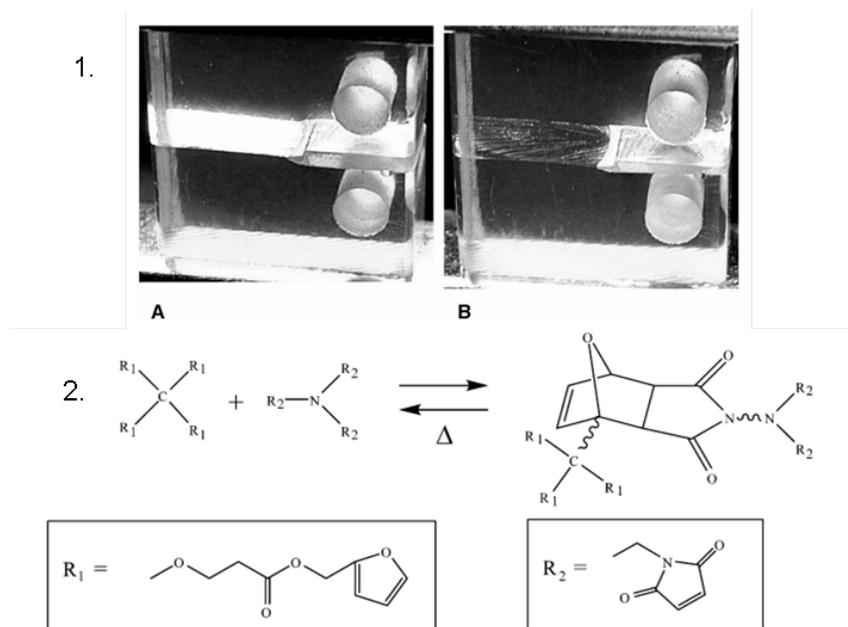


FIGURE 1.4 – 1. Polymère thermiquement réparable à partir d'une réaction Diels-Alder. (A) Image d'une éprouvette rompue avant le traitement thermique. (B) Image de l'éprouvette rompue après le traitement thermique. 2. Agent de réticulation et mécanisme de réticulation réversible thermiquement. Source : Chen et al. [25]

Deux brevets ont été déposés pour ce concept : Wudl et Chen en 2004 [26] et Harris et Rajagopalan en 2003 [27]. Les premiers travaux pour ce type de matériau ont été proposés par Chen et al. et possèdent pour principal avantage la possibilité de réparer des fissures internes plusieurs fois [25] (Cf Figure 1.4). Ce matériau se compose d'une matrice contenant des liaisons covalentes réversibles qui vont se rompre préférentiellement lors de l'endommagement et se reformeront pendant le chauffage. Cette matrice est synthétisée par cycloaddition Diels-Alder de groupements furan et de groupements maléide. La réparation c'est-à-dire la reformation des liaisons s'effectue via une réaction rétro-Diels-Alder. Chen et al. [25] ainsi que Liu et al. [28, 29] ou Otsuka et al. [30] ont réalisé différents travaux sur ce système afin d'améliorer ses performances et son efficacité de réparation [5]. De manière générale, ce système présente une auto-réparation efficace et réalisable plusieurs fois sans ajout d'éléments extérieurs supplémentaires. Cependant, il présente certains désavantages tels que la complexité de sa synthèse, les temps et température

de réparation (certains systèmes doivent être chauffés à 100°C pendant 24h pour que la réparation soit efficace) [5].

Incorporation d'additifs thermoplastiques :

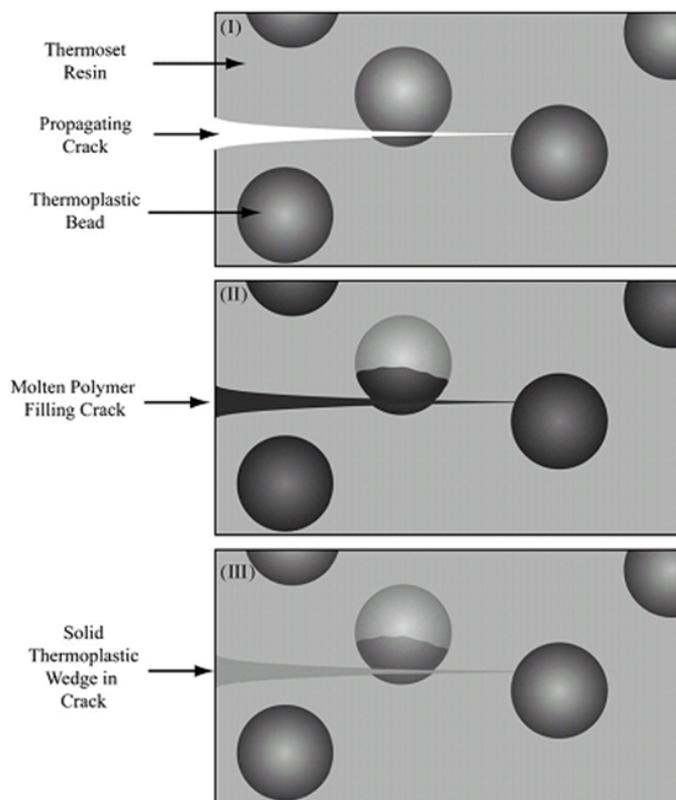


FIGURE 1.5 – Concept de l'auto-réparation via l'incorporation d'additifs thermoplastiques.

Source : Wu et al. [5]

Une autre approche concernant les matériaux thermodurcissables auto-réparants consiste à ajouter une résine thermoplastique comme agent réparant. Cette approche proposée par Zako et al. en 1999 [31] puis repris par Hayes et al. en 2005 [32] permet à la matrice de polymère de ne pas s'altérer pendant sa mise en forme, mais offre aussi la possibilité au matériau de se réparer via l'additif thermoplastique qui une fois chauffé, remplit les fissures et les répare (Cf Figure 1.5).

Le réarrangement de chaînes :

Cette approche consiste en une interdiffusion de chaînes pendantes ou un glissement de chaînes dans un réseau à température ambiante, permettant ainsi la réparation de fissure. Ceci évite donc le chauffage du matériau. Yamaguchi et al. [33] ont étudié les propriétés d'auto-réparation d'un réseau de polyuréthane en modifiant le taux de réticulation et le nombre de chaînes pendantes contenues dans le réseau. Ils ont observé que ce mécanisme de réparation est plus efficace pour un réseau se situant proche du point de gel où le nombre de défaut est plus important. En fonction du nombre de chaînes et d'éléments de synthèse de ce type de matériaux, les propriétés de réparation et mécaniques varient fortement.

Autres approches :

D'autres approches ont aussi été abordées pour ces types de matériaux thermodurcissables. On peut citer entre autre le système auto-réparant composé de réseaux microvasculaires développé par Sottos et al. [34]. Dans ces systèmes inspirés des réseaux capillaires de la peau, un réseau de microvaisseaux contenant des agents réparants sont incorporés dans un revêtement époxy fragile [4]. La liste des matériaux thermodurcissables auto-réparants n'est pas exhaustive, il existe encore beaucoup d'autres approches qui sont en cours de recherche.

1.1.3 Matériaux thermoplastiques auto-réparants.

Contrairement aux systèmes thermodurcissables, les chaînes sont plus mobiles ce qui ouvre un plus large champ d'action pour concevoir des mécanismes d'auto-réparation.

L'interdiffusion moléculaire :

Cette approche a connu un fort intérêt dans les années 80 et a été étudiée à travers divers systèmes ou matériaux : polymères amorphes, semi-cristallins, copolymères à blocks, composites renforcés en fibres. Pour chacun de ces systèmes, le principe reste le même : deux pièces rompues sont remises en contact à une température supérieure à la T_g du matériau. Les chaînes diffusent alors progressivement entre les deux pièces en contact. Ce phénomène se caractérise par une disparition de l'interface de contact.

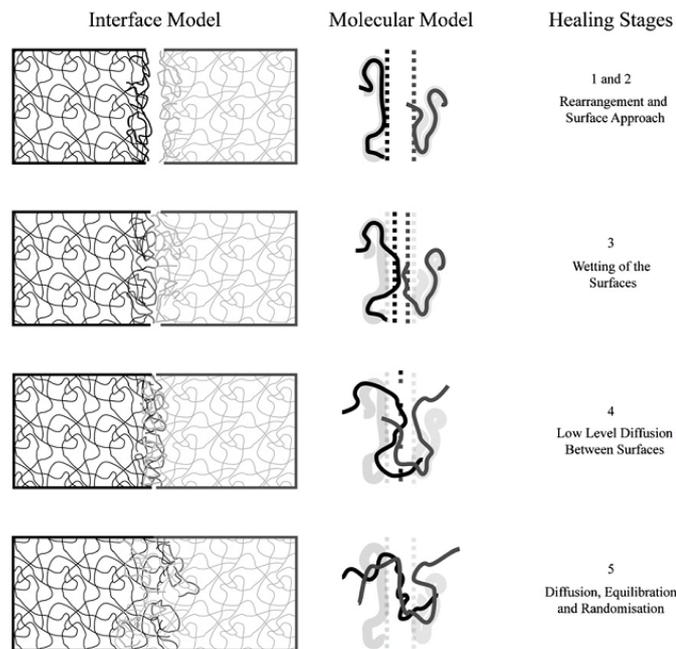


FIGURE 1.6 – Etapes de l’auto-réparation par interdiffusion de chaînes. Source : Kim et Wool [35]

Jud et Kausch ont étudié l’effet de la masse moléculaire et du degré de copolymérisation sur la réparation de fissure pour un copolymère PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et PMMA-PMEA (polyméthacrylate de méthyle-poly(2-methoxyethylacrylate)) [36]. Diverses recherches ont aussi porté sur un moyen d’expliquer cette approche, comme par exemple avec le modèle de reptation de chaîne par deGennes [37] et par Doi et Edwards [38] puis plus tard avec le modèle de Kim et Wool [39] qui ont proposé une explication en cinq étapes comme représenté sur la figure 1.6. La première étape se caractérise par le réarrangement des surfaces suite à la rupture, la seconde par l’approche des deux surfaces, la troisième par leur mise en contact et le mouillage. Suite à la mise en contact, les chaînes commencent à diffuser les unes vers les autres et finalement dans une dernière étape, a lieu une équilibration des surfaces et un réarrangement des chaînes. D’autres recherches ont ensuite été menées sur différents systèmes [5]. Si l’efficacité de cette approche est quasi totale, elle reste surtout applicable à la mise en forme des polymères plutôt qu’à sa réparation.

Réparation photo-induite

Chung et al. [40] ont mis au point un polymère auto-réparant à partir d'un PMMA où la réparation est activée par un stimulus lumineux. La cycloaddition photochimique des groupes cinnamoyle est un mécanisme réversible permettant ainsi l'auto-réparation (Figure 1.7).

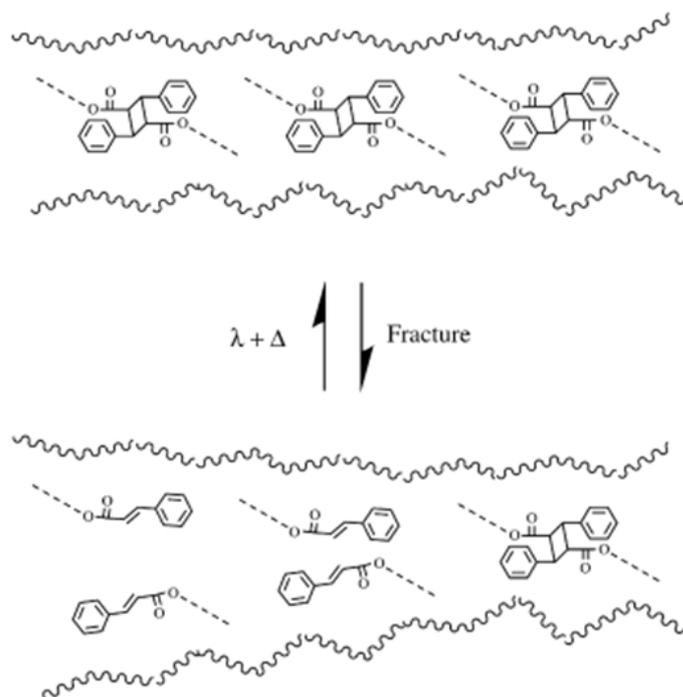


FIGURE 1.7 – Auto-réparation photo-induite d'un PMMA. Source : Chung et al. [40]

Recombinaison des terminaisons de chaînes

Cette technique a pour but de réparer les propriétés structurales et moléculaires des thermoplastiques. Les recherches de Takeda et al. [7] ont montré que les polymères thermoplastiques synthétisés par des réactions de condensation comme le PC (Polycarbonate), le PBT (Polybutylene terephthalate), le PEK (Polyéthercétone) et le PEEK (Polyétheréthercétone) peuvent se réparer simplement par recombinaison de morceaux de chaînes après une scission. Les recherches de Imaizumi et al. [41] sur du PPE (Poly(phénylène éther)) ont mis en évidence cette réparation qui peut s'effectuer à l'état solide en quatre étapes : séparation des chaînes due à un endommagement, diffusion d'oxygène dans le

matériau, recombinaison des groupes terminaux des chaînes, dégagement d'eau et réparation du matériau. Cette approche, bien qu'efficace ne peut être appliquée qu'aux types de thermoplastiques qui possèdent des liaisons capables de se recombinaison.

Auto-réparation via la formation de liaisons non covalentes réversibles :

La mobilité des macromolécules dans les thermoplastiques permet d'envisager une réparation de fissure via la séparation et la reformation de liaisons réversibles. Il existe différents systèmes basés sur cette approche. Par exemple, Harreld et al. en 2004 [42] ont proposé un matériau à base d'organo-siloxanes qui se base sur la production d'un copolymère polypeptide-polydimethylsiloxane dans lequel les réseaux à base de silicone sont greffés avec un autre réseau composé d'agents de réticulation. Ce système présente des propriétés d'auto-réparation via la formation de liaisons réversibles (hydrogène ou ioniques). En effet, la réparation a lieu lorsque les surfaces rompues sont remises en contact ce qui permet la fermeture des liaisons physiques.

Un second type de matériaux auto-réparants se basant sur la formation de liaisons faibles réversibles concerne les ionomères : des polymères thermoplastiques comportant entre 15 et 20mol% de groupes ioniques [4]. Ces systèmes sont très utilisés en ballistique mais aussi pour les équipements sportifs, les mousses ou encore les emballages. Bien qu'étant utilisés et connus depuis plusieurs années ce n'est que très récemment qu'ils ont été étudiés en vue de propriétés auto-réparatrices.

En particulier, le système ionomère basé sur du EMAA dont l'efficacité de ses propriétés auto-réparatrices a été prouvée via des essais d'impact très rapides [5]. Fall a étudié les propriétés auto-réparatrice de ce matériau pour différents taux de groupements ioniques (Nucrel R 925, Surlyn R, React-A-Seal R) [43]. La réparation a lieu instantanément après l'impact de projectiles qui forment un trou circulaire de quelques millimètres de diamètre. Ce qui explique le phénomène de réparation ici est la présence des groupes ioniques et de leur transition ordre-désordre qui est rendu possible par les zones fondues du copolymère autour du trou formé par l'impact. Les travaux de Kalista et Ward [44] ont porté sur un système légèrement différent mais ont conclu que le phénomène de réparation s'effectue si deux conditions principales sont remplies : 1) la création d'un impact de projectile à travers le matériau afin de produire une zone fondue autour de l'endommagement produit et 2) cette zone doit être suffisamment fondue pour créer une élasticité locale qui permet-

tra la fermeture automatique du trou. Ce système appartient à la classe des matériaux présentant une propriété d'auto-réparation intrinsèque mais non autonome. (Figure 1.8).

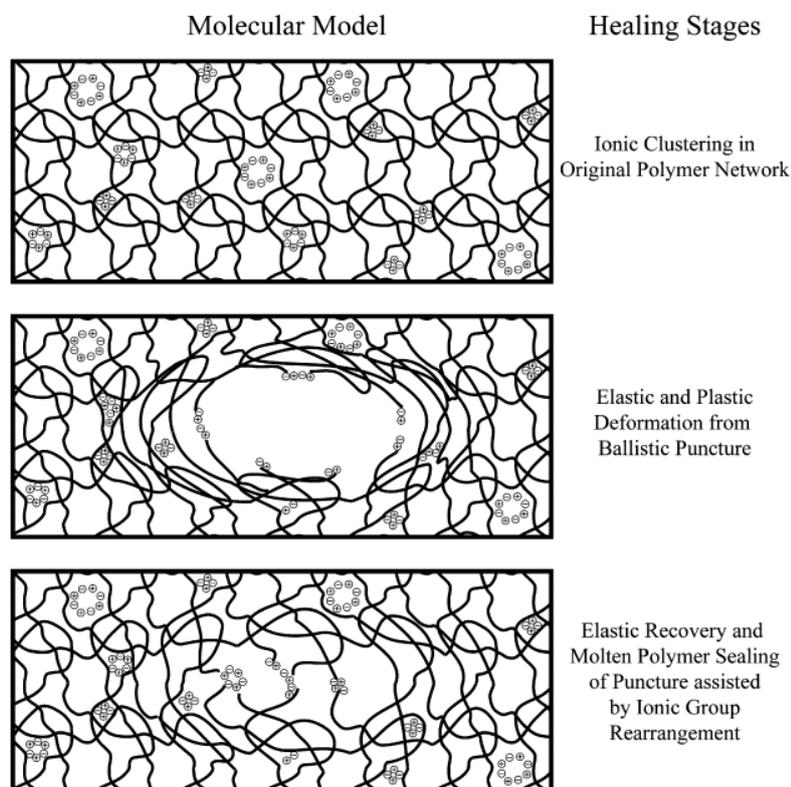


FIGURE 1.8 – Auto-réparation via le réarrangement de groupes ioniques. [44]

En terme de matériaux auto-réparants basés sur la formation de liaisons réversibles, on peut aussi citer les matériaux utilisant les liaisons hydrogènes. Les liaisons covalentes utilisées dans beaucoup de matériaux pour relier des molécules et éléments chimiques entre eux présentent une énergie élevée, de l'ordre de 35 à 135 $kcal.mol^{-1}$ par rapport aux liaisons non covalentes qui elles présentent des énergies relativement plus faibles, de l'ordre de 2 à 20 $kcal.mol^{-1}$ [4]. Rompre des liaisons covalentes nécessitent beaucoup d'énergie, ce qui présente un certain désavantage pour l'auto-réparation (les mécanismes impliquant les réactions de Diels-Alder).

Le concept de matériaux auto-réparants utilisant des liaisons faibles et réversibles telles que les liaisons hydrogène a été proposé par Leibler et coll. [45]. Ses travaux ont permis de mettre au point un élastomère supramoléculaire auto-réparant ne nécessitant aucun apport extérieur d'énergie, et aucun catalyseur. A partir d'acides gras issus d'huiles

végétales et d'urée, un réseau constitué de liaisons réversibles a pu être synthétisé. Il présente par ailleurs, des propriétés mécaniques semblables aux élastomères classiques et une capacité à se réparer plusieurs fois. Ce système faisant l'objet de notre étude est détaillé plus en détails dans la partie qui suit.

Autres approches :

Ici aussi, la liste des stratégies d'auto-réparation n'est certainement pas exhaustive. On peut notamment citer deux autres approches de matériaux auto-réparants. Tout d'abord, celle des polymères vivants comportant des macro-radicaux [5]. Les terminaisons de chaînes de ces polymères sont équipées de groupes actifs capables de se polymériser avec d'autres monomères du système. Cette approche permet de prévenir l'endommagement d'un matériau exposé aux rayons ionisants ou UV grâce aux réactions de recombinaison possibles entre les nouveaux radicaux générés et ceux déjà présents.

Une autre approche utilisant les nanoparticules pour réparer les fissures a été développée récemment. Ici il n'y a pas de rupture et de recombinaison de chaînes mais on utilise une phase de particules dispersées pour remplir la fissure [1, 5].

Conclusions :

Les matériaux auto-réparants constituent à présent un domaine de recherche très actif proposant divers systèmes et approches afin de s'approcher d'un matériau idéal capable de détecter un endommagement et de le réparer de façon autonome et intrinsèque. Trouver un matériau correspondant à la fois aux propriétés mécaniques et physiques requises pour une application pratique donnée et possédant la capacité de s'auto-réparer reste toutefois encore un défi dans la plupart des situations.

1.2 Chimie et polymères supramoléculaires

1.2.1 Chimie moléculaire et supramoléculaire.

La chimie et plus précisément la chimie moléculaire se définit comme la science décrivant la matière, c'est-à-dire, ses propriétés, ses réactions et transformations et sa composition. La matière est formée de particules, molécules, formées elles mêmes d'atomes

reliés entre eux par des liaisons covalentes. La chimie a permis la création et le développement de nombreuses techniques et réactions menant à la synthèse et à la formation de matériaux de plus en plus complexes, possédant diverses propriétés utiles pour différentes applications de notre quotidien [46].

Par ailleurs, depuis les 30 dernières années, la découverte et l'utilisation de liaisons intermoléculaires non covalentes a permis d'explorer une nouvelle facette de la chimie : la chimie supramoléculaire [47]. Les interactions non covalentes utilisées en chimie supramoléculaire sont des liaisons de type physique tels que : les liaisons de Van Der Waals (0.1 à 1kcal/mol), les liaisons hydrogènes (1 à 10kcal/mol), les liaisons aromatiques (recouvrement π - π ...), les liaisons coulombiennes, dipolaires (15 à 50kcal/mol), la coordination métal-ligand (50 à 80kcal/mol) [9, 48]. La combinaison de la chimie supramoléculaire avec d'autres domaines tels que la biologie ou la physique a permis d'obtenir divers matériaux et d'établir une science supramoléculaire à part entière [47].

Un des principaux objectifs de cette chimie est de créer des matériaux fonctionnels en s'inspirant du vivant. Les systèmes biologiques doivent leurs propriétés non seulement aux entités utilisées mais aussi à leur organisation moléculaire et structurale. Les recherches dans ce domaine ont ainsi porté à la fois sur l'étude de l'expression et du stockage de l'information moléculaire de différentes entités chimiques et sur l'étude de l'arrangement spatial (la structure) et temporel (la dynamique) de ces entités utilisant des interactions non covalentes. C'est ainsi que les notions d'auto-organisation moléculaire et de reconnaissance moléculaire ont pu être mises en évidence. En effet, différentes catégories de récepteurs moléculaires préorganisés ont été créés et étudiés suivant leur capacité à se lier à des substrats spécifiques de façon sélective et efficace à l'aide de l'information moléculaire qu'ils contiennent [47, 49].

Ce sont surtout les travaux de J.M. Lehn qui ont permis de définir la chimie supramoléculaire plus précisément. Il définit alors trois domaines principaux pour l'étude de la chimie supramoléculaire. Le premier concerne la reconnaissance moléculaire qui dépend du type d'entités chimiques, de leur préorganisation et de l'information qu'elles contiennent et utilisent. L'information est stockée à l'échelle moléculaire par des dispositifs structuraux utilisant les liaisons covalentes, cette information est ensuite retransmise et utilisée à un niveau supramoléculaire c'est à dire via les interactions spécifiques non covalentes. La reconnaissance moléculaire implique le stockage et la restitution de l'information struc-

turale moléculaire. Le deuxième domaine concerne les processus d'auto-organisation qui dépendent en général de la structure de l'entité. Le troisième domaine concerne le matériau créé à partir des éléments cités précédemment *i.e.* l'information moléculaire, la sélection et l'auto-organisation des entités [47].

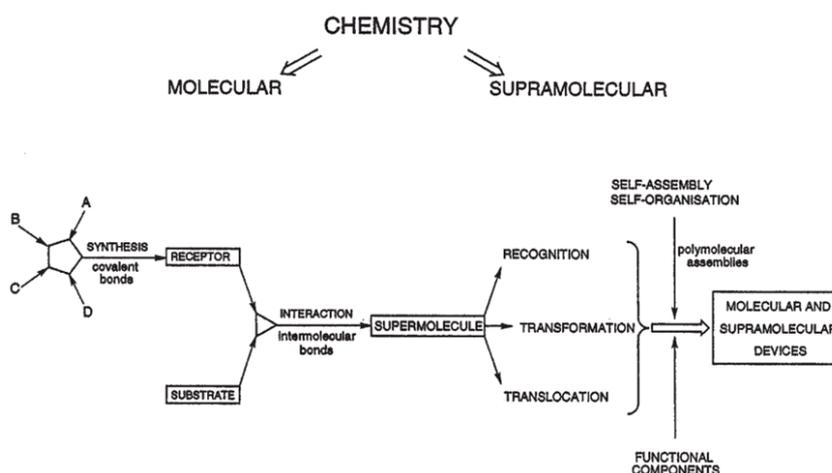


FIGURE 1.9 – De la chimie moléculaire à la chimie supramoléculaire. Source : Lehn [47]

La chimie supramoléculaire peut se dissocier en deux domaines : celui des supermolécules c'est à dire un assemblage d'oligomolécules à partir de quelques composants et l'assemblage supramoléculaire c'est à dire l'association de plusieurs composants qui forment une entité polymoléculaire (Cf. Figure 1.9). Le contrôle de l'information moléculaire permet le contrôle de l'évolution et de la réaction des entités supramoléculaires. Il est important de comprendre, d'orienter l'information moléculaire et de maîtriser l'auto-organisation des espèces. L'auto-organisation et l'auto-assemblage ont suscité de nombreuses recherches et de nombreux systèmes (inorganiques) basés sur divers types d'interactions non covalentes ont été ainsi créées montrant diverses architectures de structure : en ratelier, en échelle, en grille (Cf. Figure 1.10). Les entités et systèmes créés possèdent une organisation et une structure qui dépend de la nature des composants utilisés et peuvent former par exemple des micelles, des films, des gels...[49].

La chimie supramoléculaire ouvre de nouvelles perspectives quant à l'étude de la complexité de la matière et à la création de nouveaux matériaux originaux basés sur les interactions non covalentes possédant de nouvelles propriétés.

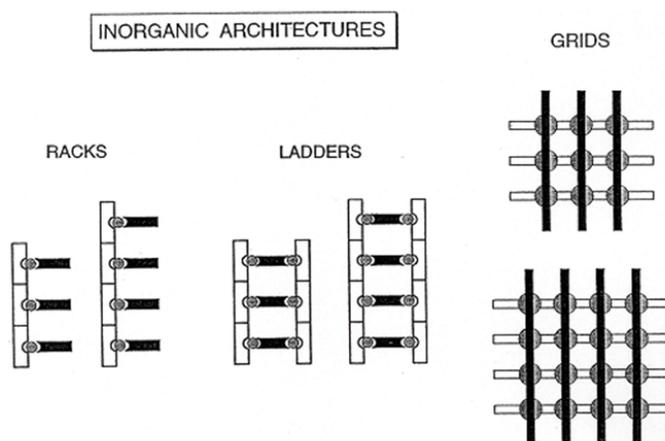


FIGURE 1.10 – Diverses architectures de systèmes inorganiques créés via la chimie supramoléculaire. Source : Lehn [47]

1.2.2 Polymères supramoléculaires

La chimie supramoléculaire connaît un fort intérêt depuis ces 30 dernières années. Elle se base donc sur l'association de groupements fonctionnels complémentaires via des liaisons non covalentes. Les entités fonctionnelles mis en jeu (récepteurs et substrats) peuvent via l'information moléculaire qu'elles contiennent se reconnaître et s'auto-assembler.

La chimie des polymères supramoléculaires est l'association de la chimie supramoléculaire avec celle des polymères et a vu le jour grâce aux travaux de Lehn et al. sur la synthèse d'un polymère supramoléculaire linéaire. Ainsi un polymère supramoléculaire est composé d'unités répétées, de monomères reliés entre eux par des liaisons intermoléculaires non covalentes.

Les polymères supramoléculaires peuvent donc être linéaires, branchés ou réticulés. Cela dépend de la nature des composants et interactions. Lorsqu'ils sont obtenus par association de monomères bifonctionnels, ils forment de longues chaînes linéaires, comme les polymères classiques. Il existe des groupements fonctionnels avec plus de deux groupements associatifs, on obtient alors soit un polymère branché, soit un réseaux (Cf Figure 1.11) [49].

Les principaux types d'interaction que l'on peut trouver dans ces systèmes supramoléculaires sont : l'empilement π - π , la coordination métal-ligand et les liaisons hydrogènes (Cf. Figure 1.12)[49].

L'empilement π - π permet de créer des polymères supramoléculaires très ordonnés for-

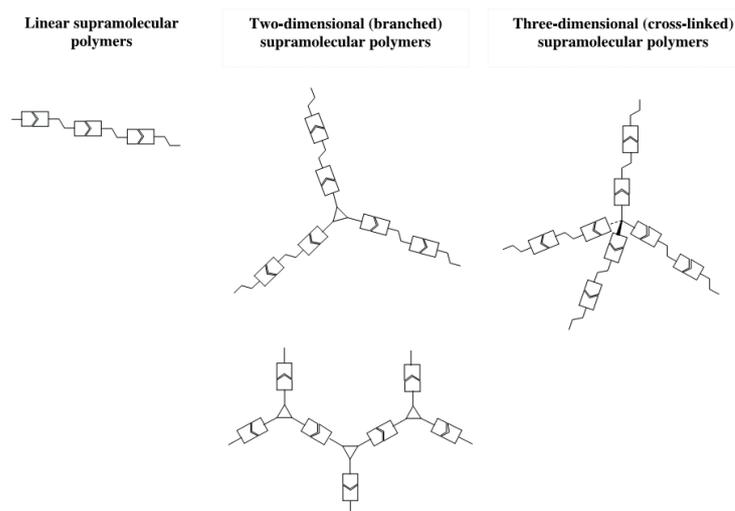


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de polymères supramoléculaires linéaires, branchés ou réticulés. Source : Zigon et al. [49]

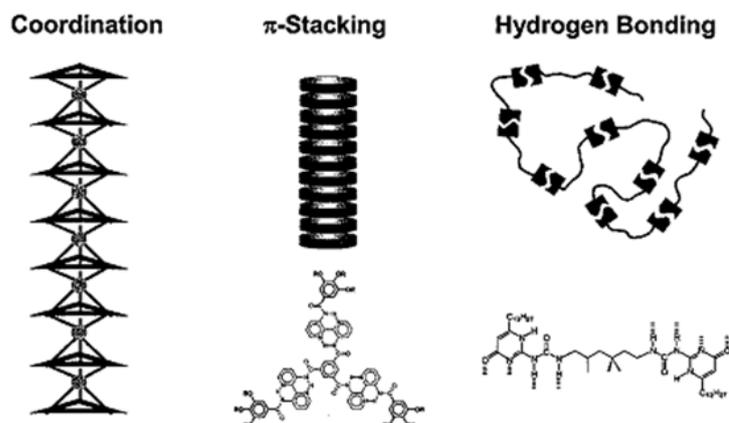


FIGURE 1.12 – Trois types de polymères créés à partir de trois types de liaisons différents. Source : Meijer et al. [50]

més en solution [51]. Un exemple typique de polymère obtenu sont les cristaux liquide en forme de disque qui sont obtenus via la formation de supermolécules en forme de disque, où le coeur est constitué d'un système aromatique planaire et les chaînes secondaires sont des chaînes alkyle flexibles.

Un autre type de polymère peut être réalisé à l'aide des liaisons métal-ligand. Ils montrent alors des propriétés magnétiques, électroniques et photoniques intéressantes. Mais ils sont très peu flexibles, il est donc plus difficile d'obtenir des propriétés de poly-

mères classiques comme l'enchevêtrement.

Le dernier type de polymère s'appuie sur l'utilisation de liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont particulièrement appropriées pour la création de polymères supramoléculaires car leur direction est plus facile à contrôler par rapport aux liaisons ioniques ou à la coordination métal ligand. Ce type de polymère peut contenir une à plusieurs liaisons hydrogènes. Par exemple, l'utilisation de l'uréidopyrimidone (U_{py}) par Meijer et al. contenant 4 liaisons hydrogène a permis de créer un polymère supramoléculaire comportant des propriétés originales [50](Cf. Figure 1.13).

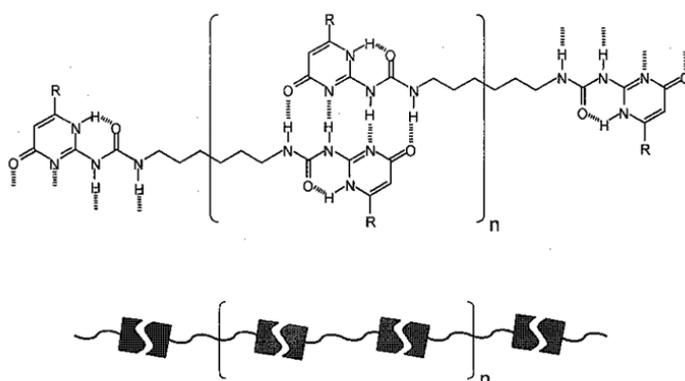


FIGURE 1.13 – Assemblage polymérique de dérivés ureidopyrimidinone bifonctionnels. Source : Meijer et al. [50]

Plus généralement, l'utilisation de forces non covalentes dans la chimie des polymères a permis de créer des polymères supramoléculaires aux propriétés et structures originales (réversibilité). Ces interactions étant réversibles, les réseaux polymériques peuvent se réarranger continuellement et constituent une nouvelle classe de matériaux dit matériaux dynamiques. Les propriétés obtenues avec de tels matériaux sont diverses, ainsi il est possible d'obtenir des matériaux auto-réparants, fonctionnalisés avec des fonctions dynamiques, des matériaux aux propriétés photo ou électriques, des détecteurs moléculaires, catalyseurs... [46, 49, 51, 52]

En travaillant avec des polymères comportant de nombreux défauts, Leibler et coll. ont pu créer un réseau supramoléculaire proche de celui d'un élastomère. De plus, le design de ce réseau réversible permet à ce matériau d'avoir des propriétés d'auto-réparation autonome, intrinsèque et répétable. Il est discuté plus en détail dans ce qui suit.

1.2.3 Elastomères supramoléculaires

Généralités sur les élastomères

Un élastomère se définit comme un réseau macromoléculaire constitué de longues chaînes de molécules linéaires ou ramifiées réticulées chimiquement ou physiquement [9, 53].

Ces matériaux présentent différents états suivant la température. L'état vitreux est observé pour des températures basses et se caractérise par une mobilité très restreinte voire quasi inexistante des chaînes du réseau.

L'état de transition qui correspond à une mobilité des chaînes qui augmente avec la température amenant ainsi à un état caoutchoutique. On définit alors la température de transition vitreuse comme la température à partir de laquelle on passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

L'état caoutchoutique se caractérise donc par une grande mobilité des chaînes qui se traduit par une grande déformabilité et un comportement visqueux.

La température de transition vitreuse T_g se situe en général entre -10°C et -120°C suivant la composition chimique et la structure du matériau. Ainsi à température ambiante ils sont mous (structure amorphe) et caractérisés par une grande déformabilité et une haute élasticité caoutchoutique pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de pour cent de déformation.

Il existe différentes catégories d'élastomères qui dépendent de la nature des liaisons et entités utilisées. Les macromolécules peuvent être réticulées via des liaisons covalentes comme pour un caoutchouc naturel vulcanisé ou via des liaisons physiques comme pour les élastomères thermoplastiques TPE pour lesquels les points de réticulation sont obtenus par auto-organisation de copolymères.

Elastomères supramoléculaires

En 2008, Leibler et coll. ont conçu et synthétisé un nouveau type d'élastomère constitué de petites molécules s'associant en réseau par des liaisons hydrogènes [45]. Ce matériau a été créé à partir de molécules di et tritopiques issues d'acide gras d'huile végétale et fonctionnalisées par des groupes capables de s'associer par liaisons hydrogène multiples. Le choix des entités et de la structure qui comporte de nombreux défauts a permis d'obtenir un réseau qui ne cristallise pas et n'implique pas de séparation de phase macroscopique

des constituants. Le protocole de synthèse de ce matériau a d'abord été défini par Cordier durant sa thèse. Il s'effectue en deux étapes et permet d'utiliser trois types de groupes fonctionnels capables de se lier via les liaisons hydrogène multiples : l'amidoethyl imidazolidone, la diaminoethyl urée et l'aminotetraethyl triurée. La première étape consiste à faire condenser des groupes acides avec du diéthylène triamine et la seconde à faire réagir le produit obtenu avec de l'urée (Cf Figure 1.14).

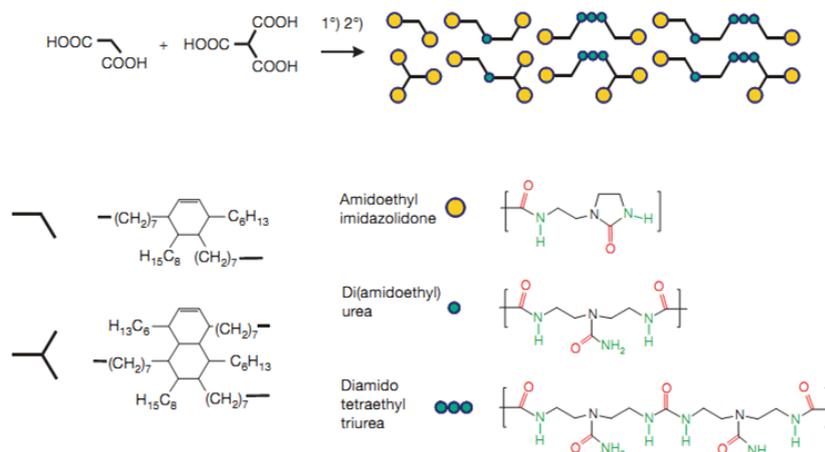


FIGURE 1.14 – Un mélange d'acide gras est condensé avec la diéthylène triamine et ensuite réagit avec de l'urée (accepteur de liaisons hydrogène en rouge et les donneurs en vert). Source : Leibler et coll. [45]

Le protocole de synthèse a ensuite été repris par Montarnal et al. qui a défini un protocole de synthèse en trois étapes [54, 48] (Chap. 2). Dans une première étape sont mélangés l'aminoethylimidazolidone (UDETA) avec des acides gras. Les acides gras restants non réagis lors de la première étape sont ensuite polycondensés avec du diéthylènetriamine (DETA) ce qui constitue la deuxième étape. Une dernière étape consiste donc à la réaction du mélange obtenu avec de l'urée. La température de transition vitreuse de ce matériau se situe aux environs de la température ambiante (10-20°C).

Au delà d'une synthèse facile utilisant des produits issus de ressources renouvelables (urée et acides gras) et largement accessibles, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes. Les premières études ont ainsi montré que ce matériau se comporte comme un élastomère. La mesure des modules de cisaillement de perte G' et de conservation G'' en fonction de la fréquence ont permis dans un premier temps de montrer un comportement semblable à celui d'un élastomère surtout pour les basses fréquences

(Figure 1.15).

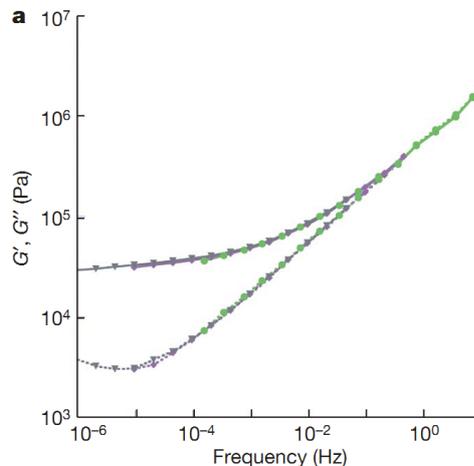


FIGURE 1.15 – Module G' et G'' en fonction de la fréquence obtenu par les modes de décalages classiques. La température de référence est 50°C , les essais ont été réalisés à 50°C (cercles verts), 70°C (diamants violets) et 90°C (triangles noirs). Source : Leibler et coll. [45]

Ce comportement élastomérique est aussi mis en valeur avec les courbes de traction représentées sur la figure 1.16. La déformation à la rupture est supérieure à 500%. Des essais de cycle traction/relaxation ont montré que le matériau relaxe complètement sans déformation résiduelle.

Une autre propriété intéressante de ce matériau est sa capacité à s'auto-réparer. En effet, contrairement aux élastomères classiques si on coupe un échantillon de ce matériau, il suffit de remettre les parties rompues en contact pendant quelques minutes, sans action extérieure (chaleur, force de pression élevée...) pour que le matériau se répare et retrouve ses propriétés d'origine. Le matériau peut être à nouveau sollicité. Il se déforme, s'étire et pour des temps de réparation suffisamment longs ne se casse pas à l'endroit de la rupture créée [45] (Cf. Figure 1.17). Les premiers tests réalisés sur ce matériau, montrent que plus le temps de contact augmente, meilleure est la réparation c'est à dire que le matériau retrouve de meilleures propriétés mécaniques. Ce cycle de rupture-réparation-étirement peut être réitéré plusieurs fois.

Ce phénomène d'auto-réparation provient de la nature supramoléculaire du matériau. Lors de la rupture de l'échantillon, les liaisons se séparent préférentiellement. Aux environs de la surfaces de fracture, de nombreux groupements associatifs sont disponibles

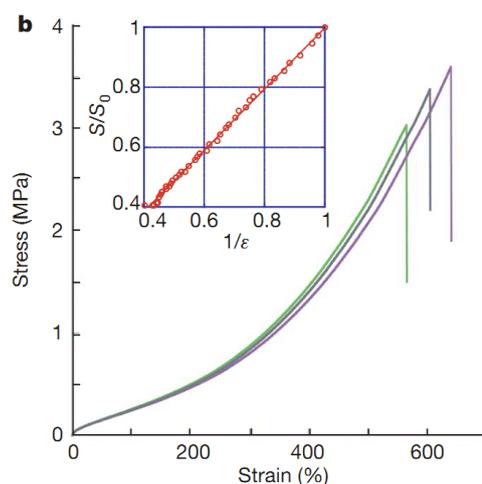


FIGURE 1.16 – Contrainte en fonction du déplacement pour les essais de traction réalisés sur trois échantillons différents. L'insertion montre l'évolution de la surface de contact, le volume pendant l'essai est conservé comme pour les élastomères classiques. Source : Leibler et coll. [45]

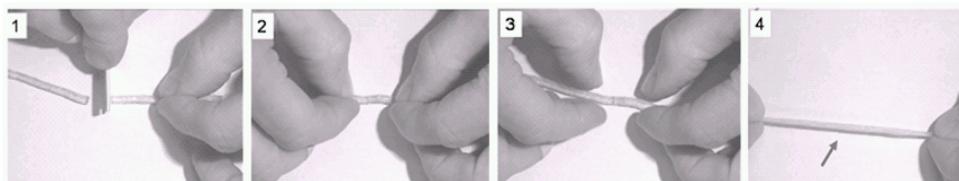


FIGURE 1.17 – Photos illustrant les propriétés d'auto-réparation de l'élastomère. 1, Un échantillon est sectionné, 2, les parties rompues sont remises en contact pendant un certain temps sans action extérieure, 3, le matériau se répare et 4, retrouve ses propriétés originales. Source : Leibler et coll. CNRS/ESPCI

en attente d'autres groupements complémentaires. Les liaisons hydrogène sont alors en attente d'être à nouveau en contact avec un groupement associatif complémentaire. Ainsi lorsque le contact est permis entre les deux faces rompues, les groupes supramoléculaires se réassocient et le matériau retrouve son intégrité.

Par ailleurs il existe un temps d'attente entre la rupture et la mise en contact à ne pas dépasser si on veut que les surfaces de fracture gardent leur pouvoir auto-réparant. La perte de cette propriété correspond à un rééquilibre de la surface qui entraîne une diminution du nombre de groupements supramoléculaires disponibles à la surface. Les mécanismes d'association et de dissociation des liaisons sont favorisés avec la température

car le mouvement moléculaire est augmenté avec la température. Or les surfaces 'vieillies' par la mise en forme ou équilibrées ne sont pas collantes à elles même.

Sur cette base, d'autres types de matériaux ont été conçu. C'est le cas de l'époxy hybride. Ce système développé par Montarnal et al. est constitué d'une résine époxy à laquelle de l'aminoethylimidazolidone (UDETA) a été ajouté. On obtient alors un système constitué à la fois de liaisons covalentes et de liaisons faibles hydrogène. Nous verrons donc dans une dernière partie les propriétés mécaniques et adhésives d'un tel système récemment créé [55] (Chap7).

1.3 Adhesion des solides 'mous'

1.3.1 Contexte de l'étude

Les phénomènes d'auto-adhésion et d'auto-réparation sur lesquels porte notre étude mettent en jeu le contact de surfaces d'élastomère supramoléculaire. L'étude des surfaces de solides mous et de leur contact a suscité de nombreuses recherches motivées notamment par le vaste domaine d'application des adhésifs. Ces recherches théoriques et expérimentales permettent à présent d'avoir une meilleure compréhension de leur comportement et des grandeurs à l'origine de ces phénomènes.

1.3.2 Adhésion des polymères

L'adhésion se définit comme l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et mécaniques qui se produisent lorsqu'on met en contact deux matériaux [56]. L'adhésion est à différencier de la cohésion qui est l'ensemble des forces intra et intermoléculaires existant dans un matériau et assurant ainsi la cohérence physique et moléculaire du matériau [57].

Les premières études concernant l'adhésion des polymères étaient abordées via deux disciplines différentes : la physico-chimie et la mécanique [58]. Du point de vue de la physico-chimie, l'étude de l'adhésion concerne surtout la nature des liaisons physiques ou chimiques mises en jeu à l'interface de deux matériaux en contact. Dans cette vision, l'adhésion est principalement considérée comme un phénomène de formation de liaisons à l'échelle moléculaire. Du point de vue mécanique, l'adhésion s'étudie via la rupture d'une interface et se caractérise par le travail des forces et par les énergies impliquées lors de

la séparation des deux matériaux en contact. Ce n'est que depuis les années 90, qu'une vision unifiée de ces deux approches a vu le jour grâce entre autre aux progrès en physique des polymères, notamment sur la compréhension de la structure des interfaces entre les deux matériaux polymères. Deux types de cas ont surtout été étudiés : l'adhésion entre polymères solides (vitreux ou semi-cristallins) ayant été mis en contact à chaud au dessus des températures de transition vitreuse ou de fusion [59] et l'adhésion entre élastomères mis en contact à température ambiante [60, 61].

Dans le cadre de ce travail, nous étudions les propriétés d'auto-réparation d'un matériau de type élastomère. Pour les élastomères et fondus de polymère, l'adhésion sur un substrat rigide dépend des forces à courtes portées (Van der Waals) et pour l'auto-adhésion ou l'adhésion entre deux élastomères ou deux fondus de polymères, ce sont les effets de diffusion et d'enchevêtrement de chaînes à travers l'interface qui entrent en jeu. Dans ce cas, la séparation s'effectue par le désenchevêtrement de ces chaînes ou leur rupture. Ces mécanismes dépendent fortement de la composition des polymères, des conditions d'essai notamment la température, le type de sollicitation... [62, 63, 64].

Pour notre étude, nous caractériserons le contact entre deux surfaces de fracture, ce qui présente de nombreuses similitudes avec les approches développées pour caractériser l'adhésion entre élastomère. Nous allons donc nous intéresser plus en détails aux mécanismes et aux modèles d'adhésion entre solides mous.

1.3.3 Modèles mécaniques de l'adhésion entre solides 'mous'

Décrire l'adhésion de deux solides mous n'est pas simple. Plus précisément, les solides mous tels que les élastomères, gels ou fondus de polymères ont le plus souvent un comportement viscoélastique non-linéaire qui complique beaucoup le développement de modèles prédictifs et quantitatifs. D'un point de vue pratique, la caractérisation de l'adhésion entre des solides viscoélastiques très déformables est particulièrement difficile car les mécanismes de déformation sont souvent très délocalisés. Il est alors difficile de dissocier les phénomènes se produisant près de l'interface de ceux se produisant dans la masse. Plus généralement, ce type d'études nécessite une bonne maîtrise des paramètres et conditions d'essai. La température et la vitesse de sollicitation sont des premiers paramètres importants à connaître car plus la température augmentent et/ou plus la sollicitation est lente, plus le matériau est déformable [58, 65]. De plus, il existe d'autres paramètres tels que

le type de liaisons qui compose le matériau, la topologie du réseau c'est à dire s'il comporte de longues chaînes ou non, s'il possède des défauts tels que des chaînes pendantes [33, 66]. L'état des surfaces est aussi un paramètre à prendre en compte. En effet l'adhésion peut être dépendante de la rugosité des surfaces ainsi que de leur contamination par d'autres matériaux [65, 66, 67]. Finalement, le type de géométrie de l'échantillon ainsi que ces dimensions constituent aussi des facteurs influants sur le phénomène d'adhésion. En particulier, le degré de confinement de l'interface est déterminant pour les mécanismes gouvernant le décollement [68].

D'un point de vue historique, l'étude du contact entre deux solides a débuté avec les travaux de Hertz en 1880 [67, 69]. Ses recherches prenaient alors en compte les effets de la géométrie des matériaux en contact sur les propriétés de déformations locales et ont conduit à la Théorie Hertzienne de la déformation élastique [70]. Ses travaux portent tout d'abord sur une aire de contact circulaire entre deux sphères ou une sphère et un plan (Cf. Figure 1.18) afin d'étudier les forces et les déformations élastiques générées par un contact. Sa théorie relie la force appliquée à la taille de la zone de contact par la relation : $a^3 = 3PR/4E^*$, où P est la force appliquée au système, a le rayon de l'aire de contact, E^* est donné par $E^* = E/(1 - \nu^2)$ avec ν le coefficient de poisson et R le rayon de la sphère.

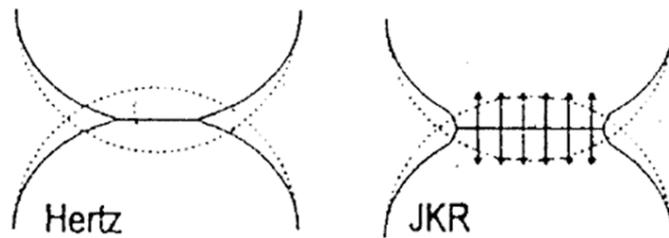


FIGURE 1.18 – Evolution des tests sur solides élastiques mous. Source : Johnson[70]

Les travaux de Hertz sur les matériaux élastiques ont été repris dans les années 1970 par Johnson, Kendall et Roberts [67, 69] (théorie de JKR) dans le cas de systèmes mous pour lesquels les forces d'adhésion ne peuvent plus être négligées. Leur théorie capture le fait que si des forces d'adhésion existent entre deux solides mous en contact alors la différence avec l'aire de contact définie par Hertz n'est pas négligeable (Figures 1.18). Ils prédisent la taille de l'aire de contact par la relation : $P = 4a^3 E^*/3R + \sqrt{16\pi \cdot E^* \gamma a^3}$ où

P est la force appliquée au système, a le rayon de l'aire de contact, E^* est donné par $E^* = E/(1 - \nu^2)$, avec ν le coefficient de poisson, R le rayon de la sphère et γ l'énergie de surface par unité d'aire.

Dans leurs travaux, la présence de force d'adhésion est décrite par l'existence d'une aire de contact finie entre les surfaces quand le chargement est nul et par le fait que des forces externes sont nécessaires pour séparer les deux surfaces caractérisées par une géométrie et une énergie de surface données. La déformation induite par les forces de surfaces attractives entre les solides de module élastique élevé comme le métal ou le verre, est faible au point d'être confondue à des effets de rugosité de surfaces.

Par suite, et nous le verrons dans la section qui suit, plusieurs tests et approches ont été développés pour l'étude du contact de deux solides élastiques mous.

1.3.4 Méthodes expérimentales de caractérisations de l'adhésion

Afin de caractériser les propriétés d'adhésion entre deux solides élastiques mous, différentes méthodes expérimentales ont été développées. Ces méthodes de test diffèrent par le type de géométrie utilisé. La géométrie d'un essai d'adhésion doit être adaptée de façon à pouvoir observer les phénomènes à l'interface et connaître l'aire de contact mise en jeu [65].

Le test de JKR (Johnson, Kendall et Roberts [69]) consiste à mettre en contact et à séparer deux sphères de matériaux ou une sphère sur un substrat afin de mesurer la force et l'aire de contact. Ce test possède une géométrie axisymétrique qui présente l'avantage de produire une aire de contact facilement mesurable. Avec ce test, il est aussi possible de calculer les énergies de surface si le matériau est peu sensible aux dissipations viscoélastiques [71, 72].

En ce qui concerne les matériaux mous et plus précisément les adhésifs, il existe d'autres types de tests : le pelage et le tack (Cf. Figure 1.19).

Le test de pelage [56, 73] est un test courant, classique utilisé dans l'industrie pour caractériser les propriétés adhésives des matériaux. Ce test consiste à faire propager une fissure linéaire entre un adhésif fixé à un support et un substrat rigide en tirant sur ce support suivant un angle de pelage α . Un film d'adhésif d'épaisseur h et de largeur b est déposé sur un support puis fixé sur un substrat plus rigide. Il est possible grâce à ce test de tester des matériaux très adhésifs sans avoir de problème d'endommagement ailleurs

que dans la zone où se produit le décollement. Ces mesures dépendent notamment de l'angle de pelage α .

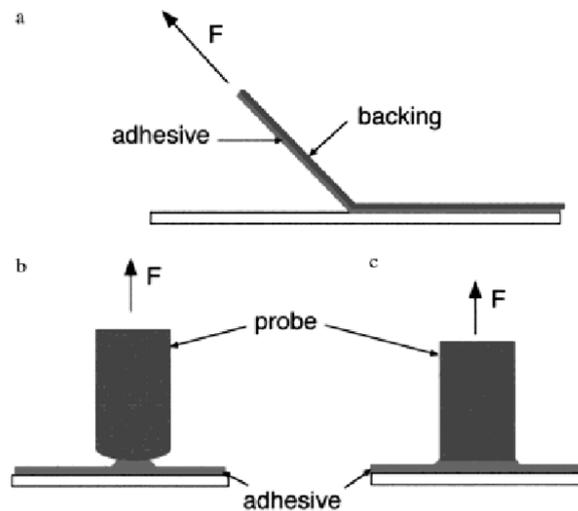


FIGURE 1.19 – Deux tests d’auto-adhésion a) Test de pelage, b) Test de tack. Source : Creton et Lakrouit [74]

Le test de tack quant à lui se compose d’un poinçon cylindrique à face plate qui est mis en contact avec un film d’adhésif à pression constant pendant un temps t puis retiré à vitesse constante. La force et le déplacement induits sont alors mesurés. Ce test a été appliqué essentiellement pour l’étude des adhésifs de type PSA (Pressure sensitive adhesive) [75, 76].

Plus récemment, d’autres types de tests impliquant d’autres géométries ont été mis au point. C’est par exemple le cas de l’approche initialement développée par Falsafi et al. pour l’étude d’adhésifs de type PSA acrylique [78]. Cette géométrie a ensuite été reprise par Garif et al. [79] puis finalement par Sakazegawa et Suzuki pour l’étude de l’adhésion entre deux matériaux viscoélastiques par une méthode de contact point utilisant une géométrie de type cylindrique [77]. Comme représenté sur la figure 1.20, l’essai consiste à utiliser deux cylindres positionnés perpendiculairement l’un devant l’autre. Un cylindre est fixe, l’autre est mobile et vient en contact de l’autre cylindre suivant la direction x à vitesse constante à l’aide d’un moteur afin de former une aire de contact circulaire avec l’autre cylindre fixé à des ressorts. Le contact est maintenu pendant un temps t et la force est mesurée en utilisant le ressort et sa constante k . Cette technique permet à la fois d’avoir une aire de contact facilement mesurable et permet d’avoir des résultats reproductibles.

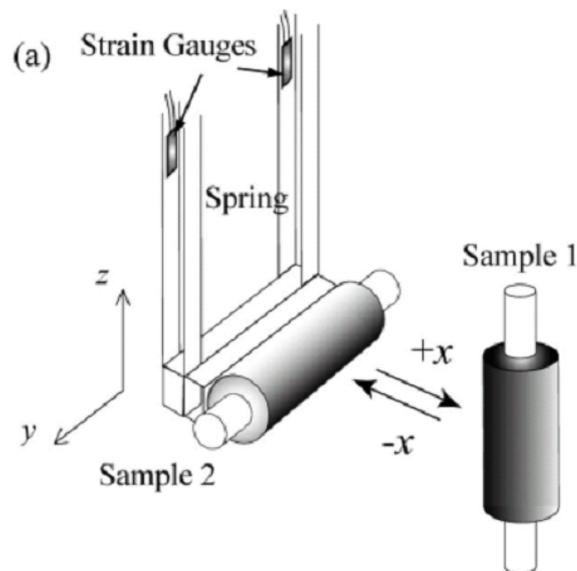


FIGURE 1.20 – Représentation schématique du dispositif expérimental d'un essai d'auto-adhésion entre deux cylindres d'élastomères. Source : Sakasegawa et Suzuki [77]

Cet essai permet aussi de tester plusieurs paramètres d'essai comme la vitesse et la force de mise en contact, le temps de contact...

Un autre test, celui de Mikrut et al. est un essai de tack modifié basé sur le principe de Tel-Tak [80]. Deux morceaux de caoutchouc sont mis l'un en face de l'autre et pressés contre un orifice en forme de disque pour créer une surface de contact bombée. Le contact est maintenu pendant un temps t et la séparation est réalisée suivant différentes vitesses. Les essais sont réalisés à température ambiante [81]. Nous notons ici que pour notre étude nous avons développé indépendamment une géométrie très proche de celle des essais de Mikrut et al.

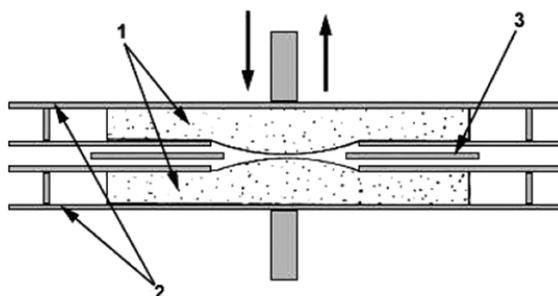


FIGURE 1.21 – Mise en contact de deux sphères, 1) Echantillon de caoutchouc, 2) Pincés, 3) Séparateurs. Source : Mikrut et al. [81]

1.3.5 Modes de séparation dans les adhésifs

Au regard de nos résultats, il est intéressant de se pencher sur les différents modes de séparation mis en jeu lors de l'adhésion entre des solides mous viscoélastiques. Notamment, Crosby et al. ont décrit théoriquement et expérimentalement comment les modes de séparation d'un adhésif dépendent du module élastique de l'adhésif, de l'énergie d'adhésion et de la géométrie du contact [65]. Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, il existe de nombreux essais d'auto-adhésion présentant des géométries différentes. Selon le type de géométrie et les propriétés du matériau, différents profils d'adhésion sont observés. Dans leur étude, Crosby et al. définissent les principaux modes de séparation existants pour un essai utilisant un poinçon cylindrique à face plate mis en contact avec un film élastique adhésif comme représenté sur la figure 1.22.

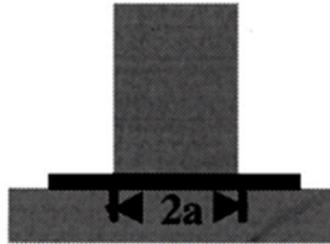


FIGURE 1.22 – Type d'essai utilisé par Crosby et al. pour leur étude sur les modes de propagation de fissure d'un film élastique adhésif. Sources : Crosby et al. [65]

Avec cette configuration, ils capturent les cinq principaux modes de séparation observés dans la littérature sur les adhésifs [76, 82]. Le premier mode de séparation observé est celui de la propagation de fissure par les bords représenté par la figure 1.23a. La séparation se caractérise par une réduction progressive de l'aire de contact. Le second mode observé, représenté par la figure 1.23b, est celui de la propagation de fissure interne. Ce profil provient de la création d'un défaut au niveau de l'interface dû aux contraintes hydrostatiques. Ce défaut provoque la création d'une fissure qui se propage ensuite le long de l'interface. Un troisième mode de séparation est celui de la cavitation. Ce mode représenté par la figure 1.23c ressemble à celui de la propagation de fissure interne, mais ici le défaut créé implique la création d'une cavité qui croît avec la séparation jusqu'à former des fibrilles. Le quatrième profil ressemble à la propagation de fissure par les bords mais la réduction de l'aire de contact n'est pas circulaire et progressive mais plus complexe, en

forme de 'doigt'. Le dernier mode ressemble fortement au mode de séparation précédent, mais l'instabilité se crée dans la masse et non à l'interface. Une cavité croît à partir du bord et grossit dans la masse parallèlement à l'interface. Une déformation en forme de doigts est alors observée comme illustrée sur la figure 1.23d.

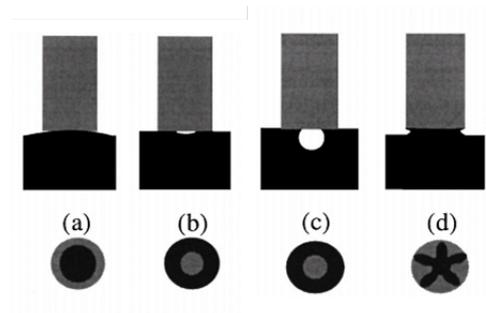


FIGURE 1.23 – Modes de propagation observés pour un essai d'adhésion impliquant un poinçon mis en contact avec un film élastique adhésif. a) propagation de fissure par les bords, b) propagation de fissure interne, c) cavitation, d) déformation en forme de 'doigt' du matériau. Source : Crosby et al. [65]

Dans leur travail, les auteurs montrent que la transition entre les différents modes de séparation peut-être décrite par le degré de confinement latéral. En effet, les modes de séparation qui se produisent au niveau des interfaces sont régis par le taux de libération d'énergie qui représente la force nécessaire à la propagation de fissure. Les modes de propagation qui se produisent dans la masse de l'échantillon sont régis par les contraintes contenues dans le film. La relation entre les contraintes moyennes du film et le taux de libération d'énergie est déterminée par le degré latéral de confinement. Le degré de confinement se définit pour ce cas d'essai, comme le rapport du rayon de contact a sur l'épaisseur du film h (a/h).

Ils définissent ainsi une carte des déformations prédisant le mode de séparation en fonction du confinement a/h et du rapport G_0/Ea où G_0 est le taux de libération d'énergie pour l'amorce d'une fissure et E le module élastique. Sur cette carte représentée sur la figure 1.24, sont présentés trois domaines. Un premier domaine (correspondant à la lettre E) correspond au mode de séparation par propagation de fissure par les bords. Un second mode représenté par la lettre B correspond au mode de séparation due à la création de cavités ou d'instabilités dans la masse. Un dernier domaine représenté par les lettres IC correspond au mode de séparation associé à la propagation de fissure interne à

l'interface. Les frontières entre ces trois domaines sont calculées en comparant les énergies de propagations des différents modes. Ainsi pour un degré de confinement donné et en fonction des propriétés du matériau, il est possible d'estimer quel mode de propagation on peut obtenir pour des conditions d'essais données.

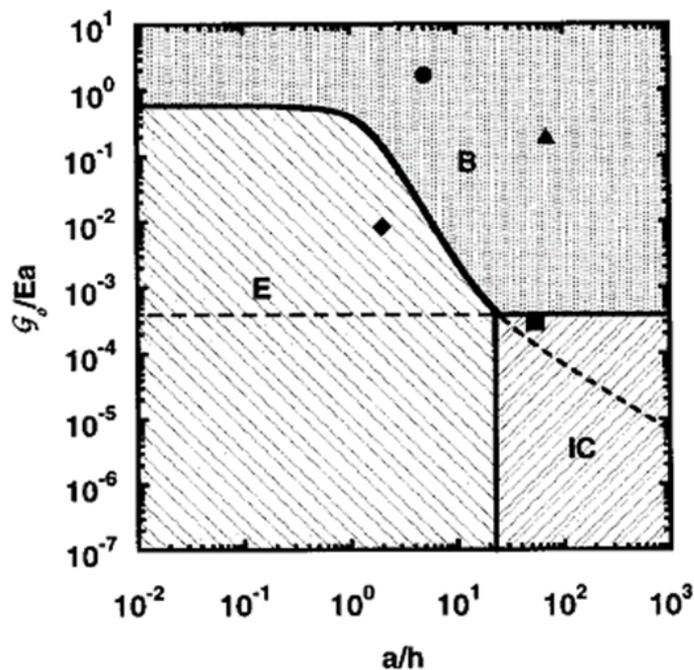


FIGURE 1.24 – Carte de déformation montrant G_0/Ea en fonction du degré de confinement. Trois régions sont représentées : E pour la propagation de fissure par les bords, IC pour la propagation de fissure interne et B pour la séparation par création de cavité ou d'instabilité dans la masse du matériau. Source : Crosby et al. [65]

Pour notre étude, nous avons développé un test permettant d'étudier le contact de surfaces d'élastomères supramoléculaires. Nous verrons que les résultats obtenus mettent en évidence des transitions entre différents modes très semblables à celles vues ici.

1.4 Conclusions

Ce premier chapitre présente une étude bibliographique sur trois concepts essentiels concernant notre étude. Ainsi, en s'intéressant au concept d'auto-réparation et en passant en revue les différents matériaux et systèmes auto-réparants existants, il nous est possible de définir l'élastomère supramoléculaire étudié comme étant un matériau présentant des

propriétés d'auto-réparation intrinsèques, autonomes et répétables.

Dans une deuxième partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la chimie supramoléculaire et à ses progrès relativement récents qui ont permis l'élaboration de cet élastomère. Sa structure basée sur l'existence de liaisons hydrogène faibles et réversibles lui confère non seulement cette propriété de s'auto-réparer mais aussi d'autres propriétés telles que celles attribuées aux élastomères classiques comme une grande déformation à la rupture. Par ailleurs, l'étude de l'auto-réparation de ce matériau revient à étudier le contact de surfaces endommagées de ce matériau. Cette étude bibliographique nous a aussi permis d'avoir une meilleure connaissance des essais d'adhésion développés et utilisés pour l'étude du contact de matériaux mous. En se basant sur cette littérature, il nous a été possible de mieux définir notre protocole d'essai et interpréter nos résultats.

Bibliographie

- [1] M.R. Kessler. Self-healing : a new paradigm in materials design. *Proc. IMechE, Part G : J. Aerospace Engineering*, 221 :479–492, 2007.
- [2] Y.C. Yuan, T. Yin, M.Z. Rong, and M.Q. Zhang. Self healing in polymers and polymer composites : Concepts, realization and outlook : A review. *eXPRESS Polymer Letters*, 2 :238–250, 2008.
- [3] T. Osswald and G. Menges. Failure and damage of polymers. *Materials science of polymers for engineers. Munich : Hanser Publishers*, pages 447–519, 2003.
- [4] J.A. Syrett, C.R. Becer, and D.M. Haddleton. Self-healing and self-mendable polymers. *Polym. Chem.*, 1 :978–987, 2010.
- [5] D.Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon. Self-healing polymeric materials : A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.*, 33 :479–522, 2008.
- [6] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. Van Der Zwaag, and U.S. Schubert. Self-healing materials. *Adv. Mater.*, 20 :1–7, 2010.
- [7] K. Takedaa, M. Tanahashia, and H. Unno. Self-repairing mechanism of plastics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 :435–444, 2003.
- [8] R.P. Wool. Self-healing materials : a review. *Soft Matter*, 4 :400–418, 2008.
- [9] C. Oudet. *Polymères, structure et propriétés, Introduction*. Masson, Paris, 1993.
- [10] S. Degallaix and B. Ilschner. *Traité des matériaux 14. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principe et mise en oeuvre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [11] R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. *Materials science and technology, a comprehensive treatment, structure and properties of polymers*. VCH, 1993.
- [12] C.M. Dry. Smart materials which sense, activate and repair damage ; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage preven-

- tion, and/or dynamic control. *First European conference on smart structures and materials, Glasgow, Scotland*, pages 367–71, 1992.
- [13] C.M. Dry. Self-repairing, reinforced matrix materials. (*Individual U*) *US :7022179-B1*, 2006.
- [14] M. Motuku, U.K. Vaidya, and G.M. Janowski. Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact. *Smart. Mater. Struct.*, 8 :623–38, 1999.
- [15] S.M. Bleay, C.B. Loader, J.V. Hawyes, L. Humberstone, and P.T. Curtis. A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites. Part A, Applied science and manufacturing*, 32 :1767–1776, 2001.
- [16] J.W.C. Pang and I.P. Bond. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Compos Sci Technol*, 65 :1791–9, 2005.
- [17] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, and al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409 :794–797, 2001.
- [18] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, S.R. Sriram, M.R. Kessler, and al. Multifunctional autonomically healing composite material. (*Evan Law Group U*) *US :2006111469-A1*, 2006.
- [19] E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos, and S.R. White. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclo-pentadiene. *J Microencapsule*, 20 :719–30, 2003.
- [20] A.S. Jones, J.D. Rule, J.S. Moore, S.R. White, and N.R. Sottos. Catalyst morphology and dissolution kinetics of self-healing polymers. *Chem Mater*, 18 :1312–7, 2006.
- [21] D. Jung. Performance and properties of embedded micro-spheres for self-repairing applications. *Master thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA*, 1997.
- [22] A. Skipor, S. Scheifer, and B. Olson. Self healing polymer compositions. (*Motorola Inc. U*) *US : 2004007784-A1*, 2004.
- [23] S.R. Sriram. Development of self-healing polymer compositions and photoinduced ring opening metathesis polymerisation. *Doctor of Philosophy thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA*,, 2002.

- [24] S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos, and P.V. Braun. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. *Adv Mater*, 18 :997–1000, 2006.
- [25] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, and F.A. Wudl. Thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, 295 :1698–1702, 2002.
- [26] F. Wudl and X. Chen. Thermally re-mendable cross-linked polymers. *University of California U, US :2004014933-A1*, 2004.
- [27] K.M. Harris and M. Rajagopalan. Self healing polymers in sports equipment. (*Acushnet Company U*) *US :2003032758-A1*, 2003.
- [28] Y.L. Liu and C.Y. Hsieh. Crosslinked epoxy materials exhibiting thermal remendability and removability from multifunctional maleimide and furan compounds. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 44 :905–13, 2006.
- [29] Y.L. Liu and Y.W. Chen. Thermally reversible cross-linked polyamides with high toughness and self-repairing ability from maleimide- and furan-functionalized aromatic poly-amides. *Macromol Chem Phys*, 208 :224–32, 2007.
- [30] Y. Higaki, H. Otsuka, and A. Takahara. Dynamic formation of graft polymers via radical crossover reaction of alkoxyamines. *Macromolecules*, 37 :1696–701, 2004.
- [31] M. Zako and N. Takano. Intelligent material systems using epoxy particles to repair microcracks and delamination damage in *gfrp*. *J Intell Mater Syst Struct*, 10 :836–41, 1999.
- [32] F. Jones and S.A. Hayes. Self-healing composite material. *University of Sheffield G, WO :2005066244-A2*, 2005.
- [33] M. Yamaguchi, S. Ono, and M. Terano. Self-repairing property of polymer network with dangling chains. *Mater Lett*, 61 :1396–9, 2007.
- [34] K.S. Toohy, N.R. Sottos, J.A. Lewis, J.S. Moore, and S.R. White. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat. Mater.*, 6 :581–585, 2007.
- [35] Y.H. Kim and R.P. Wool. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*, 16 :1115–20, 1983.
- [36] H.H. Kausch and K. Jud. Molecular aspects of crack formation and healing in glassy polymers. *Rubber Process Appl*, 2 :265–8, 1982.

- [37] P.G. De Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J Chem Phys*, 55 :572–9, 1971.
- [38] M. Doi and S.F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. *J Chem Soc : Faradays Trans 2*, 74 :1789–801, 1978.
- [39] R.P. Wool and K.M. OConnor. A theory of crack healing in polymers. *J Appl Phys*, 52 :5953–63, 1981.
- [40] C.M. Chung, Y.S. Roh, S.Y. Cho, and J.G. Kim. Crack healing in polymeric materials via photochemical [2+2] cycloaddition. *Chem Mater*, 16 :3982–4, 2004.
- [41] K. Imaizumi, T. Ohba, Y. Ikeda, and K. Takeda. Self-repairing mechanism of polymer composite. *Mater Sci Res Int (Japan)*, 7 :249–53, 2001.
- [42] J.H. Harreld, M.S. Wong, P.K. Hansma, D.E. Morse, and G.D. Stucky. Self-healing organosiloxane materials containing reversable and energy-dispersive crosslinking domains. *US : University of California U; 2004. [2004007792-A1]*, 2004.
- [43] R. Fall. Puncture reversal of ethylene ionomers-mechanistic studies. *Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.*, 2001.
- [44] S.J. Kalista. Self healing of thermoplastic poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.*, 2003.
- [45] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451 :977–980, 2008.
- [46] J.m. Lehn. Supramolecular polymer chemistry-scope and perspectives. *Polymer Int*, 51 :825–839, 2002.
- [47] J.M. Lehn. Supramolecular chemistry : from molecular information towards self-organization and complex matter. *Rep. Prog. Phys.*, 67 :249–265, 2004.
- [48] D. Montarnal. Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables. *Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2011.
- [49] M. Zigon and G. Ambrozic. Supramolecular polymers. *Material in Tehnologije*, 37, 2003.

- [50] A.W. Bosman, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, and E.W. Meijer. Supramolecular polymers : From scientific curiosity to technological reality. *Macromol. Symp.*, 201 :143–154, 2003.
- [51] S. Burattini, H.M. Colquhoun, B.W. Greenland, and W. Hayes. A novel self-healing supramolecular polymer system. *Faraday Discuss*, 143 :251–264, 2009.
- [52] P. Shokrollahi, H. Mirzadeh, W.T.S. Huck, and O.A. Scherman. Effect of self-complementary motifs on phase compatibility and material properties in blends of supramolecular polymers. *Polymer*, 51 :6303–6312, 2010.
- [53] C. G'Sell and A. Coupard. *Génie mécanique des caoutchoucs et des élastomères thermoplastiques*. Appolor and INPL, 1997.
- [54] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulie-Ziakovic, F. Tournilhac, and L. Leibler. Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 46 :7925–7936, 2008.
- [55] D. Montarnal, F. Tournilhac, M. Hidalgo, and L. Leibler. Epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 48 :1133–1141, 2010.
- [56] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, and P.J. Pigram. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34 :948–968, 2009.
- [57] J.B. Rosenholm, K.E. Peiponen, and E. Gornov. Materials cohesion and interaction forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 141 :48–65, 2008.
- [58] C. Creton. Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères. *Bulletin de la société française de physique*, 146 :4–9, 2004.
- [59] C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, and C.Y. Hui. Adhesion and fracture of interfaces between immiscible polymers : From the molecular to the continuum scale. *Advances in Polymer Science*, 156 :53–136, 2001.
- [60] L. Leger, E. Raphael, and H. Hervet. Surface-anchored polymer chains : Their role in adhesion and friction. *Advances in Polymer Science*, 138 :185–225, 1999.
- [61] P.G. de Gennes. *Soft Interfaces. The 1994 Dirac Memorial Lecture*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

- [62] P.G. de Gennes. Fracture of a weakly crosslinked adhesive. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II*, 307 :1949–1953, 1988.
- [63] C.Y. Hui, D.B. Xu, and E.J. Kramer. A fracture model for a weak interface in a viscoelastic material (small scale yielding analysis). *J. Appl. Phys.*, 72 :3294–3304, 1992.
- [64] D.B. Xu, C.Y. Hui, and E.J. Kramer. Interface fracture and viscoelastic deformation in finite size specimens. *J. Appl. Phys.*, 72 :3305–3316, 1992.
- [65] A.J. Crosby, K.R. Shull, H. Lakrout, and C. Creton. Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers. *Journal of Applied Physics*, 88 :2956–2966, 2000.
- [66] A. Aymonier, E. Papon, G. Castelein, M. Brogly, and P. Tordjeman. Influence of surface and bulk structures of acrylic psa films onto their tack properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268 :341–347, 2003.
- [67] K.R. Shull. Contact mechanics and the adhesion of soft solids. *Materials Science and Engineering R*, 36 :1–45, 2002.
- [68] P. Tordjeman, E. Papon, and J.J. Villenave. Squeeze elastic deformation and contact area of a rubber adhesive. *Journal Of Chemical Physics*, 113 :10712–10716, 2000.
- [69] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 324 :301–313, 1971.
- [70] K.L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University press.
- [71] D. Ahn and K.R. Shull. *jkr* studies of acrylic elastomer adhesion to glassy polymer substrates. *Macromolecules*, 29 :4381–4390, 1996.
- [72] P. Silberzan, S. Perutz, E.J. Kramer, and M.K. Chaudhury. Study of the self-adhesion hysteresis of a siloxane elastomer using the *jkr* method. *Langmuir*, 10 :2466–2470, 1994.
- [73] H. Lakrout. Micromécanismes de la pégoité des polymères fondus. *Ph.D. Thesis Université Denis Diderot, Paris 7*, 1998.
- [74] C. Creton and H. Lakrout. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 38 :965–979, 2000.

- [75] K. Brown, J.C. Hooker, and C. Creton. Micromechanisms of tack of soft adhesives based on styrenic block copolymers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 :163–179, 2002.
- [76] H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton. Direct observation of cavitation and fibrillation in a probetack experiment on model acrylic pressure-sensitive adhesives. *J. Adhesion*, 69 :307–359, 1999.
- [77] D. Sakasegawa and A. Suzuki. Adhesion curves between two viscoelastic materials by a point-contact method in a crossed-cylinder geometry. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 47 :1778–1788, 2009.
- [78] A. Falsafi, M. Tirrell, and A.V. Pocius. Compositional effects on the adhesion of acrylic pressure sensitive adhesives. *Langmuir*, 16 :1816–1824, 2000.
- [79] Y.S. Garif, W.W. Gerberich, and A.V. Pocius. Thermally activated parameters of self-adhesion in acrylic pressure-sensitive adhesive-like networks. *The Journal of adhesion*, 80 :61–85, 2004.
- [80] J.R. Beatty. Tel-tak : A mechanical method for estimating both tackiness and stickiness of rubber compounds. *Rubber Chem. Technol.*, 42 :1040–1053, 1969.
- [81] M. Mikrut, J.W.M. Noordermeer, and G. Verbeek. Silicone rubber tack ii : The time-dependent autohesion for symmetric rubber-rubber contacts. *Journal of Adhesion*, 85 :413–434, 2009.
- [82] B.N.J. Persson, O. Albohr, G. Heinrich, and H Ueba. Crack propagation in rubber-like materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :1071–1142, 2005.

Deuxième partie

Synthèse et caractérisation d'élastomères supramoléculaires

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation physico-chimique

2.1 Introduction

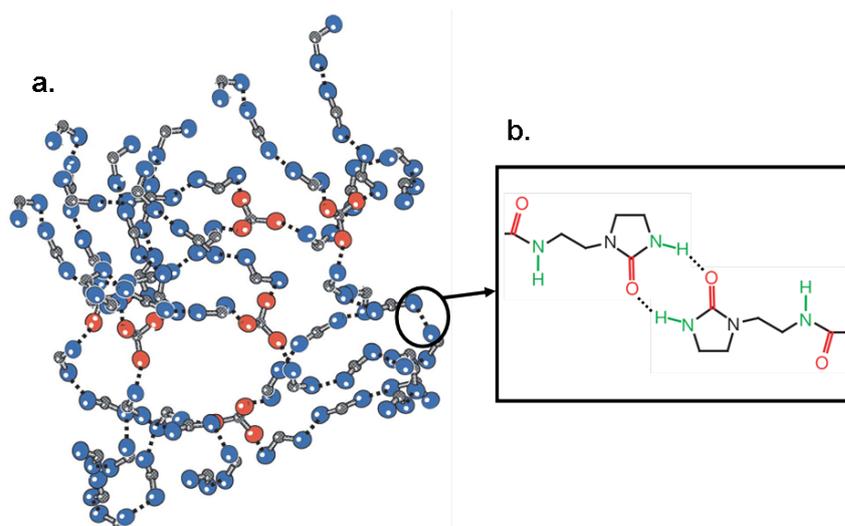


FIGURE 2.1 – a) Schéma représentatif d'un réseau supramoléculaire de petites molécules associées entre elles via des liaisons faibles et réversibles (lignes pointillées). Le réseau est ici formé par des molécules comportant deux ou trois groupes associatifs, représentés en bleu et en rouge respectivement, b) Association de deux groupements amidoethyl imidazolidone. Source : Cordier et al., Nature, 2008 [1].

Un élastomère supramoléculaire peut se définir comme un matériau formé d'un réseau

de petites molécules (oligomères) reliées entre elles par des liaisons non covalentes faibles et réversibles comme illustré par le schéma de la figure 2.1. La synthèse de cet élastomère a été mise au point lors des travaux de thèse de P. Cordier [2] dans le but de créer un matériau présentant les propriétés d'élasticité aux grandes déformations attribuées aux élastomères et pouvant aussi être plus facilement mis en forme. Pour fabriquer ce matériau, les oligomères étaient obtenus à partir d'acides gras d'origine végétale sur lesquels étaient greffés des groupements supramoléculaires pouvant s'auto-associer par plusieurs liaisons hydrogène. Le protocole de cette synthèse a été repris lors de la thèse de D. Montarnal [3, 4] qui a développé une autre stratégie de synthèse plus rapide et plus simple en trois étapes où les réactifs sont ajoutés successivement dans un même réacteur. L'étude de ce matériau par rhéologie et diffraction RX a mis en évidence l'existence d'une organisation structurale impliquant la création de nanophases ou nanodomains. Cette nanostructuration pourrait expliquer certains aspects du comportement mécanique de ce matériau (temps de relaxation longs, loi d'écoulement...)(Chap.1)[4].

Pour l'étude de l'auto-réparation des élastomères supramoléculaires, nous avons choisi une composition connue pour son caractère auto-réparant. Le protocole de synthèse suivi est celui défini par D. Montarnal. Pour réaliser l'ensemble des essais présentés dans cette étude deux synthèses ont été réalisées (en 2009 et 2010). Les différentes étapes de ces synthèses sont détaillées dans la première partie de ce chapitre. La caractérisation physico-chimique de ces synthèses est donnée dans une seconde partie pour une meilleure compréhension du comportement de ce matériau.

2.2 Synthèse : Matériaux et méthodes

Principe

Suivant le protocole de Montarnal [3, 4], la synthèse de l'élastomère supramoléculaire se déroule en 3 étapes successives. Une première étape consiste à mélanger de l'aminoéthylimidazolidone (UDETA) avec un mélange d'acides gras. Cette première étape permet l'ajout de groupements associatifs sur les chaînes d'acides gras. Les acides gras restants non réagis lors de la première étape, sont ensuite polycondensés avec de la diéthylènetriamine (DETA) pour former des oligomères. Cette deuxième étape permet d'avoir un contrôle sur la distribution des masses moléculaires obtenues lors de la polymérisation.

Une troisième et dernière étape réalisée en ajoutant de l'urée permet de greffer des groupes 1,1-dialkylurées sur les amines secondaires de DETA. Deux synthèses ont été réalisées pour couvrir l'ensemble des essais présentés dans cette thèse. La première synthèse (1) a été réalisée au tout début de cette thèse par D. Montarnal, nous avons réalisé la seconde un an après. Les quantités précises des différents produits utilisés dans les synthèses sont données dans le tableau de la figure 2.2. Le détail de chacune des trois étapes de synthèse est donné ci-après.

Synthèse	P1017 (g)	UDETA (g)	DETA (g)	UREE (g)
1	145,5	12,9	20,8	13,3
2	81,04	7,27	11,86	7,44

FIGURE 2.2 – Quantités (en g) des différents éléments nécessaires à la réalisation des deux synthèses utilisées pour l'étude de l'élastomère supramoléculaire. Source : Montarnal [4] pour la synthèse 1.

Première étape : Réaction du mélange d'acides gras avec UDETA.

Le mélange de mono, di et trimère d'acides gras, Pripol 1017, fourni par Uniquema possède un indice d'acidité de 193,4 (mg. de KOH pour neutraliser un 1g de produit). Il contient environ 75 à 80wt% de diacides, 18 à 22wt% de triacides et 1 à 3% de monoacides. (Cf. Figure 2.3). Le nombre moyen n_{av} de groupements COOH par molécule est de 2,03. L'aminoethylimidazolidone (UDETA, purifié à 83wt%), fourni par Arkema, est distillé sous vide et recristallisé à partir d'un mélange toluène/chloroforme avant son utilisation. La pureté est alors proche de 100%.

Dans cette première étape, les acides gras sont mélangés avec UDETA (Cf. Figure 2.4) à température ambiante dans un réacteur thermostaté équipé d'un Dean-stark, d'une entrée d'azote, d'un système d'agitation et d'une vanne. Le ratio UDETA/COOH (x/n) est de 0,2. Le mélange est ensuite chauffé à 160°C pendant 3h jusqu'à la réaction totale des amines.

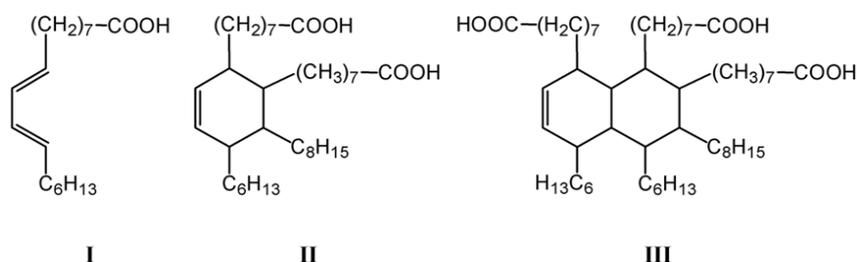


FIGURE 2.3 – Structures chimiques des mono-(I), di-(II) et triacides(III). Source : Montarnal [4].

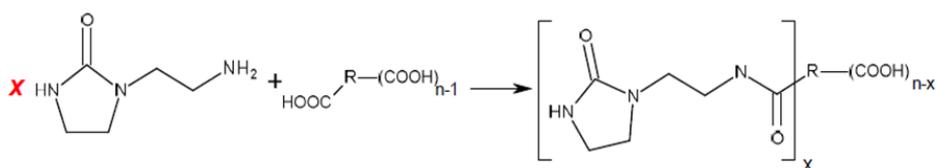


FIGURE 2.4 – Etape 1 : Réaction du mélange d'acides avec UDETA. Source : D. Montarnal [4].

Deuxième étape : Réaction avec DETA.

La diéthylènetriamine (DETA, 98%) fournie par Sigma-Aldrich est utilisée sans traitement. La deuxième étape de la synthèse consiste à faire réagir DETA à 140°C avec les acides restants du mélange obtenu lors de la première étape pendant 5h sous azote pour former des oligomères. Le ratio DETA/COOH (y/n) est défini afin que $x/n + 2y/n = 1$, (c'est à dire que COOH et NH₂ soient ajoutés en quantités stoechiométriques) (Cf. Figure 2.5).

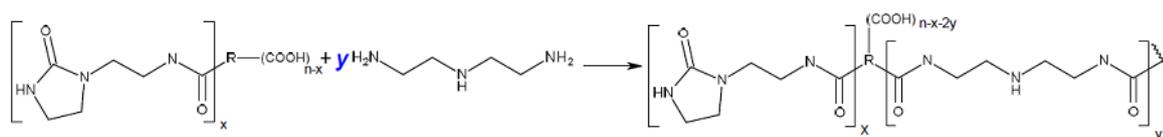


FIGURE 2.5 – Etape 2 : Réaction avec DETA. Source : D. Montarnal [4].

Troisième étape : Réaction avec l'urée.

La dernière étape consiste à faire réagir le mélange obtenu précédemment avec l'urée à 135°C dans le même réacteur formant ainsi les 1,1-dialkylurées (Cf. Figure 2.6). L'urée

fournie par Sigma-Aldrich est utilisée sans traitement. La température est ensuite augmentée de 5°C toutes les heures pendant 6h jusqu'à l'obtention de l'élastomère, c'est à dire jusqu'à la formation d'une pâte visqueuse orangeâtre. Cette pâte est retirée du réacteur pour être ensuite stockée et séchée dans un dessiccateur à température ambiante pendant quelques jours.

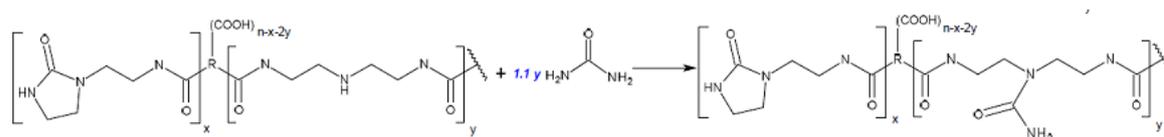


FIGURE 2.6 – Etape 3 : Réaction avec l'urée. Source : D. Montarnal [4].

2.3 Caractérisation physico-chimique

Une fois l'élastomère synthétisé, le matériau est caractérisé à l'aide de différentes techniques. Sa caractérisation physico-chimique est présentée ici dans la partie qui suit et sa caractérisation thermo-mécanique est donnée dans le chapitre suivant. Dans les sections qui suivent, sont d'abord rapportés les résultats d'analyse de chromatographie à perméation de gel (GPC) pour vérifier le caractère oligomérique des constituants des réseaux supramoléculaires. Puis, la structuration de ces matériaux est étudiée par des observations en diffraction RX. La sensibilité à l'humidité est caractérisée par des mesures de cinétique de prise en masse. Enfin, la transition vitreuse est mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

2.3.1 Chromatographie à perméation de gel (GPC)

Principe et méthode

La chromatographie à perméation de gel est une méthode de chromatographie d'exclusion stérique en phase liquide permettant d'évaluer la distribution en masses molaires d'un échantillon de polymère. Une solution diluée de polymère composée de macromolécules de différentes tailles constitue la phase mobile. Cette phase mobile est éluée à travers une colonne contenant un matériau granuleux et poreux qui constitue la phase stationnaire. Les plus petites molécules de la phase mobile vont diffuser dans les pores de la

phase stationnaire (perméation) alors que les plus grandes molécules sont entraînées avec le solvant. Ainsi, il est possible de séparer les différents constituants de la phase mobile uniquement sur le critère de leur rayon hydrodynamique (assimilable à leur masse). Les polymères sont élués d'autant plus rapidement que leur masse est grande. Par suite, en calibrant la machine de chromatographie avec des solutions étalons de masses molaires connues (PS ou PMMA), il est possible de calculer la distribution des masses moléculaires des polymères [5, 6].

Les analyses GPC présentées ici ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Waters de type GPCV2000, qui est équipé de trois colonnes de styragel (deux HT6E et une HT2) avec pour phase mobile de l'alcool benzylique. Cette phase mobile est introduite dans les colonnes à une vitesse de 1mL/min à 130°C. Afin d'obtenir un échantillon dilué concentré à 0,5%, l'élastomère est dissous à 80°C dans de l'alcool benzylique pendant une nuit et équilibré à 130°C pendant une heure avant l'analyse.

Résultats et discussions

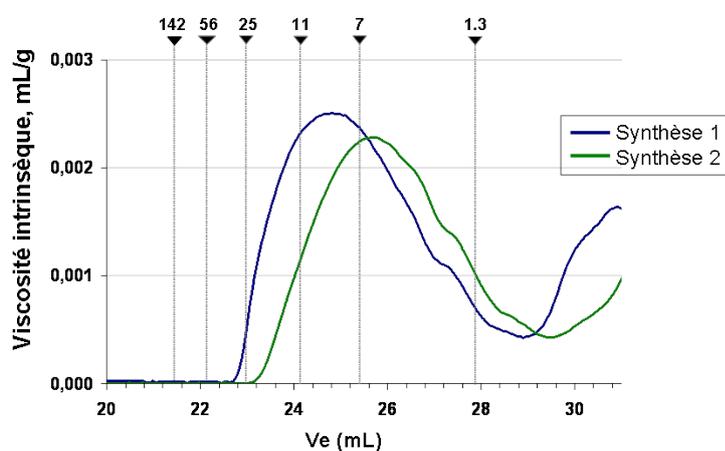


FIGURE 2.7 – Détection viscosimétrique en GPC pour la synthèse 1 en bleu et la synthèse 2 en vert. Les volumes d'élué de standards PMMA (M en kg/mol) sont donnés au dessus.

La figure 2.7 présente les données de viscosimétrie intrinsèque en fonction du volume d'élué pour les deux synthèses. Les volumes d'élué du standard PMMA sont donnés au dessus sur le graphique. Les deux synthèses possèdent une distribution en masse molaire comprise entre 1,3 et 25kg/mol en équivalence PMMA. Ces résultats confirment

la présence de petites molécules au sein du réseau de ces deux synthèses d'élastomère supramoléculaire.

Par ailleurs, des analyses GPC réalisées par D. Montarnal sur différents polymères synthétisés avec des ratios UDETA/COOH variant entre 0.15 et 1, montrent que les masses moléculaires des synthèses augmentent quand le ratio diminue. Cette analyse couplée avec une simulation par la méthode de Monte-Carlo de la variation des masses moléculaires à divers moments de la synthèse, montre que pour des ratios UDETA/COOH compris entre 0.15 et 1, les polymères obtenus sont loin du point de gel chimique [4].

2.3.2 Diffraction des rayons X

Principe et méthode

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de déterminer la structure des matériaux cristallins ou semi-cristallins [7]. Un matériau cristallin est constitué d'un arrangement compact et régulier d'atomes appartenant à des plans d'encombrement maximal parallèles entre eux appelés plans réticulaires (h, k, l).

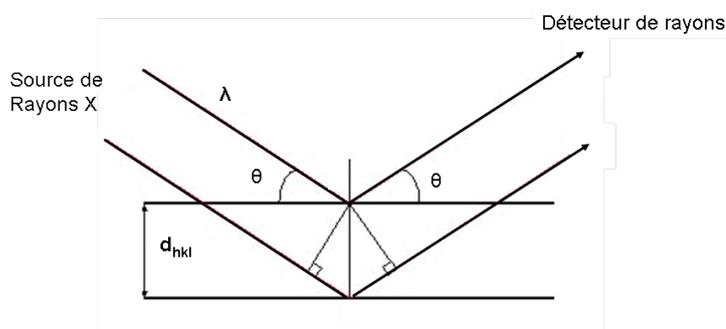


FIGURE 2.8 – Principe de la diffraction aux rayons X

Cette technique consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon qui sont alors diffusés par chaque atome du matériau. Ces rayons transmis interfèrent entre eux. Ces interférences forment le phénomène de diffraction. En pratique, ce phénomène d'interférences se traduit par une simple réflexion pour certaines valeurs privilégiées de l'angle d'incidence Θ des rayons X incidents (Cf. Figure 2.8). Les plans parallèles sont éloignés d'une distance interplanaire d_{hkl} (hkl sont les indices de Miller). Pour que les faisceaux incidents émergent en un seul faisceau d'intensité raisonnable, ils doivent être en phase. La condition pour que les interférences entre ces deux rayons soient constructives est que

la différence de marche des faisceaux soit un multiple entier de la longueur d'onde λ (nm). La différence de marche entre les deux est donnée par la relation fondamentale de Bragg : $2 d_{hkl} \cdot \sin\Theta_{hkl} = n\lambda$, où n représente le nombre entier, Θ est l'angle entre le faisceau incident et la famille de plans réticulaires hkl et d_{hkl} la distance entre les plans réticulaires (h, k, l) .

Cette technique permet d'obtenir un diffractogramme présentant des maxima de diffraction (pics de Bragg). La structure du matériau peut alors être déterminée en se basant sur les diffractogrammes de référence connus. La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) est caractérisée par une courte distance entre l'échantillon et le détecteur, cela permet de déterminer les structures cristallines à l'échelle de la longueur atomique. La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) implique une distance entre l'échantillon et le détecteur plus grande et permet d'étudier les structures à l'échelle moléculaire [6, 7, 8].

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur la ligne SWING au synchrotron SOLEIL. La large gamme de vecteurs de diffusion accessibles, de 0.03\AA^{-1} à 2.64\AA^{-1} pour la distance échantillon-détecteur choisie, permet d'observer les élastomères supramoléculaires simultanément aux petits et grands angles. Un détecteur 2D est utilisé pour l'acquisition des diffractogrammes (2000 ms). Les spectres sont obtenus par intégration des diffractogrammes à l'aide du logiciel Foxtrot, développé à SOLEIL.

Résultats

Le diffractogramme de la figure 2.9 représente le signal obtenu pour un échantillon de ratio UDETA/COOH de 0.2 (ratio utilisé pour les synthèses étudiées dans ce travail). Comme observé dans les travaux précédents [1, 2, 4], le signal obtenu montre un large pic à $q=1.3\text{\AA}^{-1}$ ce qui correspond à $2\pi/q=5\text{\AA}$ qui est caractéristique des molécules hydrocarbonées amorphes. En outre, aucun des pics de la structure cristalline de UDETA n'apparaît, ce qui indique que le réseau est bien amorphe sans cristallisation des groupements.

Pour les faibles vecteurs d'ondes, l'échantillon présente également un pic étroit et intense autour de $q=0.19\text{\AA}^{-1}$ soit une distance caractéristique d'environ 31\AA . Ceci montre l'existence d'une structuration à l'échelle nanométrique. Cependant, l'absence de pics d'ordre supérieur indique que cette structuration est faiblement ordonnée et ne correspond pas à une organisation à longue portée. On remarque que la taille caractéristique de

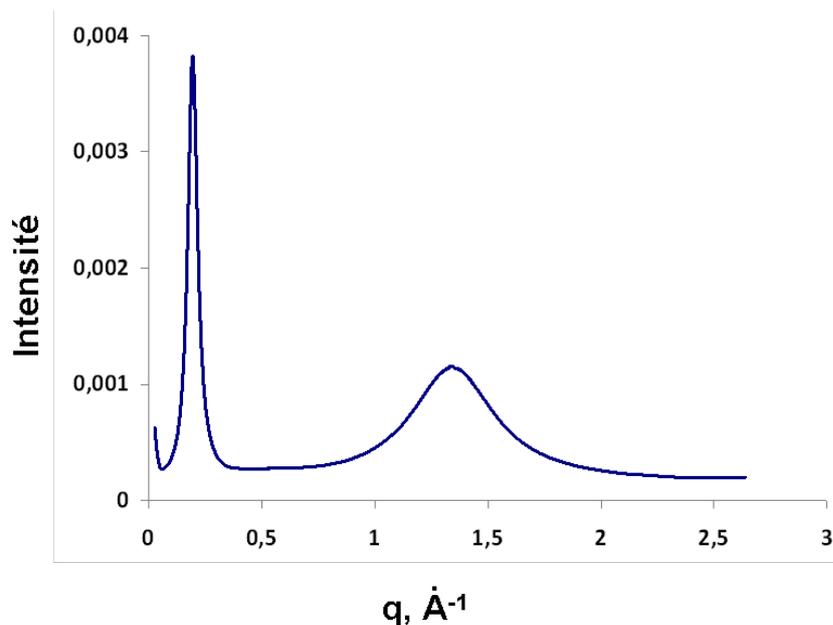


FIGURE 2.9 – Spectre de diffraction RX. Source : D. Montarnal [4]

cette nanostructure correspond à la longueur d'une molécule d'acide gras étirée. Cette structure correspond donc à une alternance de domaines polaires et apolaires produite par la ségrégation des parties hydrophiles (amide, urée, imidazolidone) et hydrophobes (acides gras).

2.3.3 Mesure d'absorption en eau

L'élastomère supramoléculaire étudié ici est donc constitué d'oligomères reliés entre eux par les liaisons hydrogène faibles et réversibles. Hors les liaisons hydrogène sont connues pour être altérées en présence d'eau ou d'humidité [2]. Meijer et al. lors de leurs premiers travaux sur leur système à multiples liaisons hydrogène, ont montré que l'eau sur un tel système agit comme un plastifiant [9]. Cordier a étudié l'effet de l'eau sur l'élastomère supramoléculaire au cours de sa thèse pour un système comprenant 50% de groupements UDETA [2]. Il a réalisé une étude en gonflement des élastomères par l'eau et étudié l'effet de l'eau via une analyse en RX et en microscopie optique. Les propriétés mécaniques et d'auto-réparation ont ensuite été étudiées. Les résultats obtenus ont permis de montrer que l'eau n'affecte pas les groupements auto-associatifs mais agit simplement comme un plastifiant. Les propriétés élastiques et d'auto-réparation sont conservées [2]. Nous allons donc étudier l'effet de l'eau sur notre système à l'aide de mesure de prise en

eau d'échantillon soumis à diverses conditions.

Principe et méthode

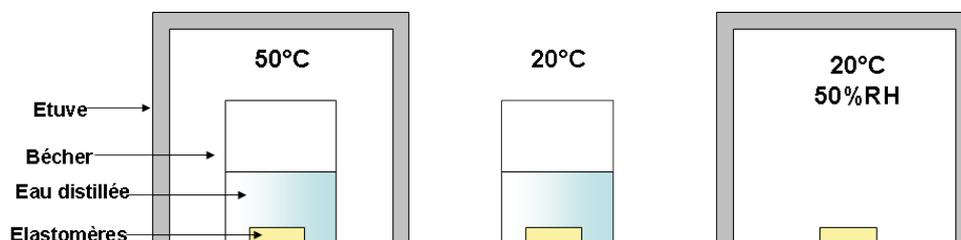


FIGURE 2.10 – Mesure de l'absorption en eau de disques d'élastomère supramoléculaire (diamètre = 12mm, épaisseur = 1.3mm).

Cet élastomère supramoléculaire possède différents groupements hydrophiles. Il est donc intéressant de connaître l'influence de l'eau ou de l'humidité sur un tel système. Une expérience simple de mesure d'absorption d'eau a été réalisée sur cet élastomère. Comme schématisé sur la figure 2.10, trois disques d'élastomères de diamètre 12mm et d'épaisseur de 1.5mm ont subi chacun un test différent après avoir été séchés dans une étuve sous vide à température ambiante pendant 16h.

Un premier disque a été immergé dans de l'eau et mis dans une étuve chauffée à 50°C pendant 12 jours. Un second disque est immergé dans l'eau distillée à température ambiante 20°C pendant 7 jours. Un troisième disque est laissé à l'air libre, sous humidité contrôlée (50%RH). Le poids de chaque échantillon est relevé régulièrement pendant la durée de ces tests.

Résultats et discussions

L'évolution du pourcentage d'absorption en eau $(m - m_0)/m_0$ de chaque échantillon en fonction du temps est représentée sur la figure 2.11a et un zoom des premières heures de chaque test est représenté sur la figure 2.11b. On remarque que les disques immergés dans l'eau absorbent très rapidement l'eau par rapport au disque laissé à l'air libre. De plus, une immersion associée à un chauffage implique une prise en eau plus importante que pour le cas immergé à température ambiante. En effet, le premier disque immergé dans l'eau et chauffé à 50°C (en rouge sur la figure 2.11a) absorbe presque 15% d'eau en

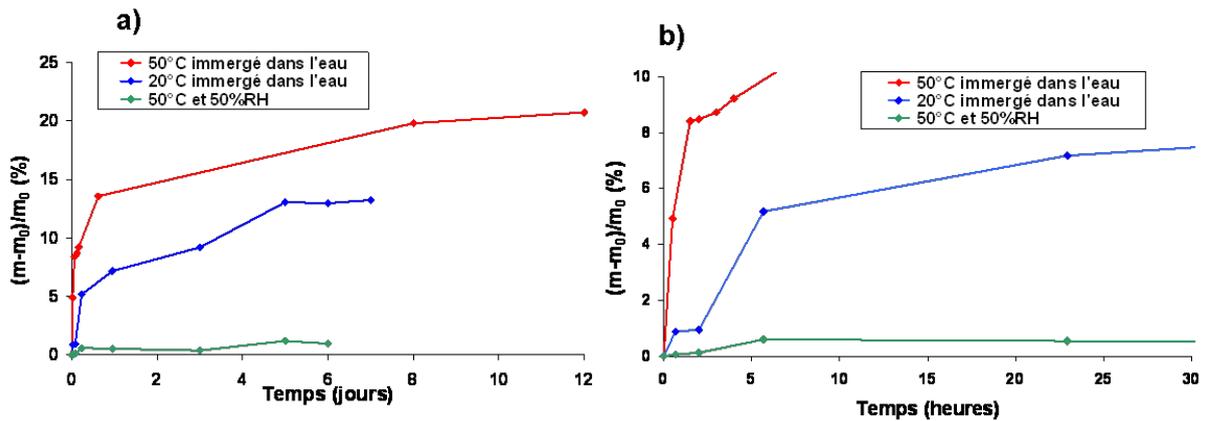


FIGURE 2.11 – a) Absorption en eau $(m - m_0)/m_0$ en fonction du temps pour trois conditions environnementales différentes, b) Zoom sur les résultats d'absorption en eau des 3 échantillons d'élastomères pour les premières heures de test.

moins de 4 heures. Cette absorption continue à augmenter ensuite plus lentement pour finalement se stabiliser à partir de 12 jours d'immersion.

Le deuxième disque (représenté en bleu) absorbe aussi beaucoup d'eau dans les premières heures mais en plus faible quantité, environ 5%. L'absorption continue aussi plus lentement et finit par se stabiliser au bout de 7 jours. Pour le dernier échantillon, l'absorption en eau à température ambiante dans une atmosphère à 50%RH implique une très faible prise en eau. En effet, en 6 jours il n'a pas dépassé les 1% de prise en eau.

L'eau présente donc un certain effet sur le système. En effet, même si à température ambiante, très peu d'eau est absorbée par le système, on remarque qu'à température élevée et sous immersion, le système absorbe une quantité non négligeable d'eau. L'apparence après immersion est d'ailleurs similaire à celle des échantillons obtenus pour les essais de gonflement par l'eau réalisée par Cordier : les échantillons apparaissent blanchis et légèrement translucides [2]. Afin d'avoir une meilleure compréhension des effets de l'eau sur notre système, nous avons réalisé une analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur des échantillons sec et humide dont les résultats sont présentés ci-après.

2.3.4 L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Principe et méthode

L'analyse calorimétrique différentielle DSC est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer et d'étudier les transitions thermiques d'un matériau soumis à une variation de température. Cette technique consiste donc à chauffer un matériau et un échantillon de référence à vitesse constante et à mesurer les variations de flux de chaleur fourni à la référence pour conserver une vitesse de chauffage constante pour les deux éléments. Ce flux de chaleur est tracé en fonction de la température à laquelle l'échantillon est maintenu permettant ainsi de mettre en évidence d'éventuelles transitions ou changements d'état du matériau et de mesurer différentes grandeurs : la température de transition vitreuse, la température de fusion, la température de cristallisation, les enthalpies de réaction[5].

Les deux synthèses utilisées pour cette étude ont été analysées en calorimétrie différentielle à l'aide d'un dispositif DSC de type SC 2920 TA Instruments. Un cycle de chauffage allant de -50°C à 160°C a été appliqué sur les échantillons à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Sauf précision contraire, les échantillons prélevés dans chacune des synthèses pour les analyses ont été préalablement stabilisés à température ambiante et 50% en humidité pendant 12h avant la mesure.

Résultats et discussions

Sur la figure 2.12, sont représentés les résultats d'analyse DSC pour les deux synthèses d'élastomères supramoléculaires utilisées dans cette thèse. La courbe correspondant à la synthèse 1 représentée sur la figure 7.6 a été décalée verticalement de 2 mV pour une meilleure visibilité. Ces résultats mettent en évidence la présence d'une transition vitreuse aux environs de $5\pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la synthèse 1 et $0\pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la synthèse 2.

La figure 2.13 montre l'analyse DSC pour deux types d'échantillons issus d'une même synthèse : un échantillon stabilisé à température ambiante et 50% d'humidité pendant 12h et un échantillon séché dans une étuve à 40°C pendant 12h en présence de dessicant (gel de silice). Les résultats de l'analyse DSC de ces deux échantillons mettent en évidence l'effet de l'eau sur ce type de matériau. La température de transition vitreuse est augmentée de $10\pm 5^{\circ}\text{C}$ pour l'échantillon sec.

Ces résultats combinés à ceux présentés dans la section précédente, confirme l'effet non

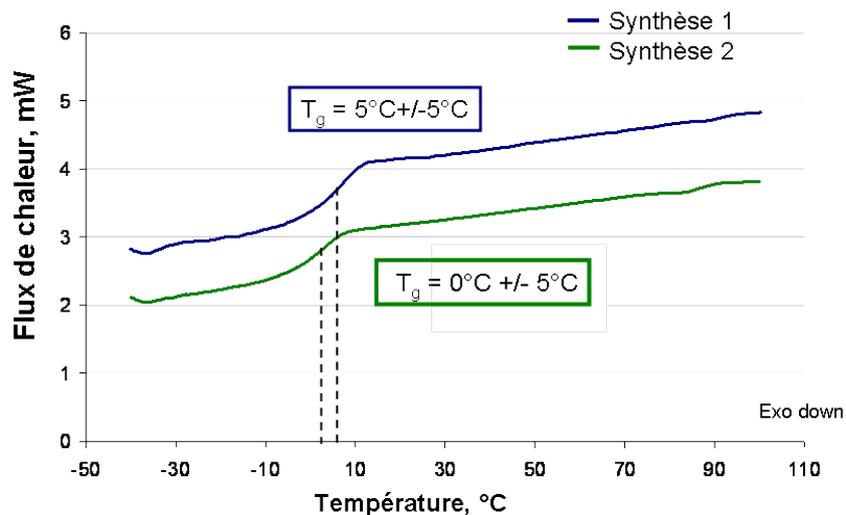


FIGURE 2.12 – Analyse calorimétrique différentielle (DSC) des deux synthèses d'élastomère supramoléculaire utilisées pour cette étude.

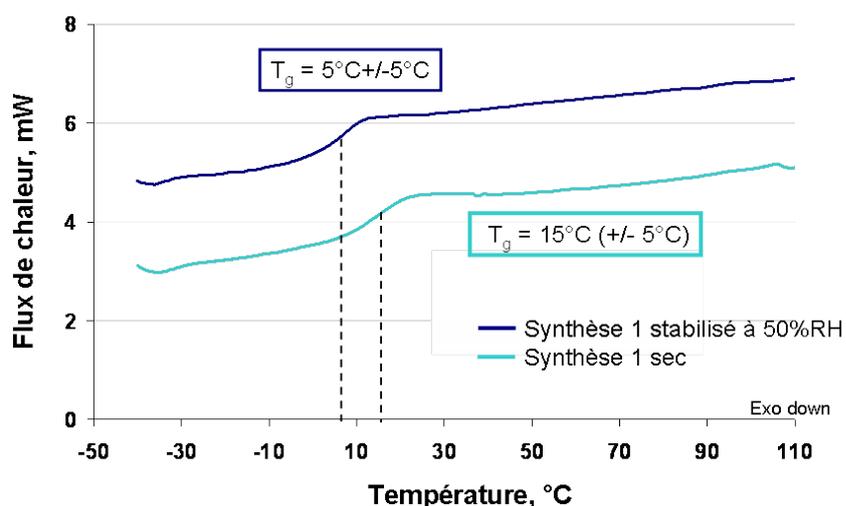


FIGURE 2.13 – Analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour un échantillon sec et un échantillon stabilisé à 50% RH.

négligeable de l'eau sur notre système. L'eau, ici et comme l'avait remarqué Cordier lors de ces études sur le gonflement par l'eau de l'élastomère supramoléculaire, agit comme un plastifiant [2]. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau entre les oligomères, rendant le matériau plus souple, plus flexible et donc impliquant une augmentation de sa température de transition vitreuse. Même s'il a été confirmé par Cordier que l'eau dans ces systèmes n'altère pas les propriétés élastiques et d'auto-réparation, il est néanmoins

important de contrôler la température d'utilisation surtout si on l'utilise aux environs de la température ambiante *i.e.* aux environs de sa T_g .

2.4 Conclusions

Le protocole de synthèse de cet élastomère réalisé en trois étapes est donné dans la première partie de cette section. Ce protocole défini par D. Montarnal est relativement simple et permet d'obtenir le matériau rapidement. La caractérisation en GPC met en valeur la présence de petites molécules dans le réseau pour chacune des synthèses réalisées.

L'analyse de diffraction des rayons X a permis d'avoir plus de détails sur la structure de ce matériau qui serait organisée en nanophase. Finalement, l'étude de prise en eau, a permis de mettre en évidence l'influence de l'eau sur ce matériau. Les molécules d'eau, aussi bien dans le cas d'une immersion du matériau que dans celui de l'humidité ambiante, s'insèrent dans le réseau, modifiant alors la température de transition vitreuse. L'analyse en DSC pour deux échantillons, un humide et un sec, montre un décalage de 5°C entre les températures de transition vitreuse des deux échantillons. Ces résultats sont importants pour l'établissement de nos paramètres d'essai de caractérisation de l'auto-réparation parce que même si l'eau n'altère pas cette propriété, il est nécessaire d'avoir un matériau stable.

Bibliographie

- [1] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451 :977–980, 2008.
- [2] P. Cordier. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone. *Ph.D. Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2007.
- [3] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulie-Ziakovic, F. Tournilhac, and L. Leibler. Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 46 :7925–7936, 2008.
- [4] D. Montarnal. Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables. *Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2011.
- [5] S. Degallaix and B. Ilschner. *Traité des matériaux 14. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principe et mise en oeuvre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [6] R.J. Young and P.A. Lovell. *Introduction to polymers - second edition*. Chapman et Hall, 1991.
- [7] J.L. Martin and A. George. *Traité des matériaux 2. Caractérisation expérimentale des matériaux II : Analyse par rayons X, électrons et neutrons*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1998.
- [8] R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. *Materials science and technology, a comprehensive treatment, structure and properties of polymers*. VCH, 1993.
- [9] L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, and E.W. Meijer. Supramolecular polymers. *MRS Bulletin*, 25 :49–53, 2000.

Chapitre 3

Caractérisation thermo-mécanique

3.1 Introduction

La caractérisation physico-chimique présentée dans le chapitre précédent, a permis d'étudier la structure et la composition de ce matériau. L'objectif de cette thèse est l'étude de sa propriété auto-réparatrice. Pour cette étude, la compréhension de la structure et de la composition chimique de ce matériau est nécessaire mais l'étude de son comportement en réaction à des sollicitations extérieures l'est aussi. Dans cette section, nous abordons donc la caractérisation thermo-mécanique de ce matériau. Dans un premier temps, les résultats de l'analyse mécanique dynamique sont donnés afin d'avoir une meilleure compréhension de son comportement mécanique en fonction de la température. Pour finir, le matériau sera caractérisé via des essais de traction et compression uniaxiale à différentes vitesses de traction et compression, afin de le caractériser à l'échelle macroscopique.

3.2 L'analyse thermo-mécanique dynamique (DTMA)

Principe et méthode

L'analyse thermo-mécanique dynamique est une technique de caractérisation thermo-mécanique qui permet d'étudier les propriétés mécaniques d'un matériau. Pour cela, il est soumis à un déplacement oscillatoire de faible amplitude sur une gamme de température ou de fréquence donnée et on mesure la force résultante. Le module de traction E peut être défini ainsi que leurs composantes élastiques et leurs composantes visqueuses, définies

par la loi de Hooke et la loi de Newton respectivement en visco-élasticité linéaire. La loi de Hooke décrit donc le comportement élastique linéaire d'un matériau soumis à une déformation de faible amplitude et se définit par $\sigma = E \cdot \epsilon$ où σ représente la contrainte, ϵ la déformation et E le module d'Young. La loi de Newton décrit le comportement visqueux d'un fluide et se définit par la relation $\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\epsilon}$ où σ représente la contrainte, $\dot{\epsilon}$ représente le taux de déformation et η la viscosité dynamique. La composante élastique est représentée par le module de conservation E' et correspond à la partie 'rigide' du matériau qui a la capacité de stocker l'énergie mécanique émise lors de la sollicitation et à la restituer totalement, donc réversiblement sous forme de déformation élastique. La composante visqueuse du polymère est représentée par le module de perte E'' . La partie visqueuse traduit la capacité du polymère à dissiper l'énergie mécanique qui est perdue sous forme de chaleur. Cette composante est associée au phénomène de friction des chaînes macromoléculaires et à leur écoulement. Dans ces analyses, seules les composantes linéaires de l'élasticité et de la viscoélasticité sont pris en compte [1, 2].

Les deux synthèses ont été analysées en DMTA sur une gamme de températures allant de -50°C à 75°C à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et à une fréquence de 1Hz. Pour des températures supérieures à 75°C , on atteint la limite inférieure de résolution de l'appareil en terme de force. Les analyses ont été réalisées sur un analyseur mécanique dynamique de type DMA Q800 en mode tension film. Les échantillons prélevés sur chaque synthèse ont été stabilisés dans un dessiccateur à 24°C , 20%RH pendant une semaine avant la mesure.

Résultats

Les courbes des modules de conservation E' et de perte E'' en fonction de la température sont représentées sur la figure 3.1a pour la synthèse 1 et la figure 3.1b pour la synthèse 2. Les courbes correspondant aux modules E' et E'' pour les deux synthèses présentent deux étapes distinctes. La première correspond aux valeurs plateaux élevées des modules aux basses températures *i.e.* entre -50°C et 5°C . Le module de conservation E' pour la synthèse 1 se situe aux environs de 500MPa et celui de la synthèse 2 prend une valeur nettement supérieure d'environ 1900MPa. Une deuxième partie de ces courbes se situe entre 5°C et 75°C . Cette partie de transition se caractérise par une chute des valeurs des modules E' et E'' pour les deux synthèses. Pour les températures supérieures à 75°C , les modules prennent une valeur inférieure à 0.1 MPa.

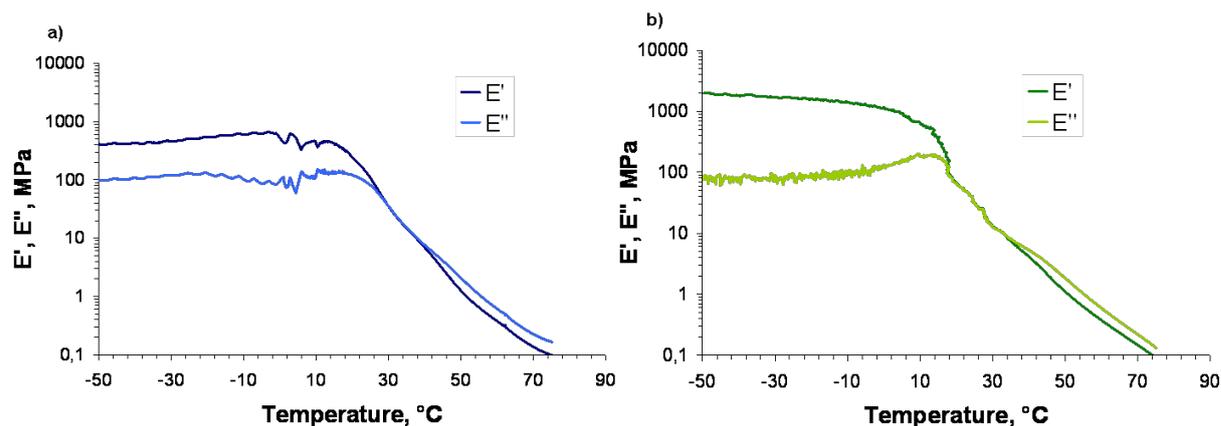


FIGURE 3.1 – Analyse thermo-mécanique dynamique DMTA - Module de perte E'' et module de conservation E' en fonction de la température pour a) la synthèse 1 et b) la synthèse 2

Discussions

Les résultats de DMTA obtenus pour les deux synthèses confirment ici que notre matériau possède un comportement similaire à celui des élastomères classiques [2, 3]. Les deux étapes présentées ci-dessus illustrent la possibilité de mouvement des entités au sein du réseau. Aux basses températures ou temps courts de sollicitation, aucun mouvement n'est possible dans le matériau, les modules sont élevés et l'élastomère se situe dans son domaine vitreux. La zone de transition s'étale sur une large gamme de température allant de 0°C à 75°C . Cette longue transition semble liée à la dynamique des liaisons hydrogène présentes dans le réseau. Le réseau change de topologie à chaque température, sa mobilité augmente avec la température. Sur cette gamme de température, le mouvement et le comportement du système dépend fortement de la vitesse de sollicitation (pour une température donnée). On suppose donc qu'aux temps de sollicitation plus longs ou aux hautes températures, le réseau sera dans son domaine caoutchoutique.

3.3 Comportement en traction

Principe et méthode

L'essai consiste à soumettre une éprouvette de section rectangulaire à une force ou un déplacement uniaxial(e) longitudinal(e) et à mesurer le déplacement ou la force induit(e).

Les dimensions de l'éprouvette sont données dans la figure 3.2. Les échantillons ont été stabilisés dans un dessiccateur à 24°C, 20%RH pendant une semaine avant les essais.

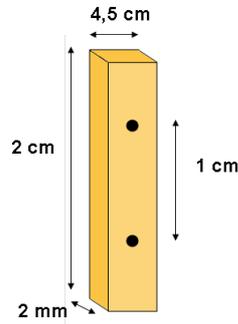


FIGURE 3.2 – Traction - Dimensions de l'éprouvette

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction Instron munie d'une cellule de 500N et équipée d'une chambre environnementale contrôlée en température et en humidité. Plus de détails sur la chambre d'essai sont donnés au chapitre 4. Trois types d'essais ont été réalisés sur trois éprouvettes différentes à une température de 33°C et moins de 20% d'humidité ambiante. Chacune des éprouvettes a subi une traction à une vitesse imposée : 0,3mm/s, 1,5mm/s et 3 mm/s pour atteindre une déformation équivalente de 300% de la hauteur initiale l_0 de l'éprouvette (2cm), chaque éprouvette est donc étirée de 6 cm. Une fois atteinte, la déformation appliquée est maintenue pendant 1h. On mesure la force induite pendant la traction et la relaxation.

Résultats

A partir de la force mesurée, la contrainte vraie et la contrainte nominale sont déduites. La contrainte nominale est définie ici comme la force mesurée divisée par la section initiale (F/S_0) de l'éprouvette. L'évolution de cette contrainte nominale en fonction de $\lambda = l/l_0$ (l étant la hauteur de l'éprouvette à un instant donné et l_0 sa hauteur initiale) est donnée sur la figure 3.3a pour les trois vitesses de traction définies : 0,3mm/s, 1,5mm/s et 3 mm/s.

La contrainte vraie est définie par $F\lambda/S_0$ et représente la contrainte subie par le matériau à chaque instant. L'évolution de la contrainte vraie en fonction de λ pour les trois vitesses définies est donnée sur la figure 3.3b. Les données des modules d'Young obtenus pour chaque vitesse de traction sont représentés sur la figure 3.4 et correspondent

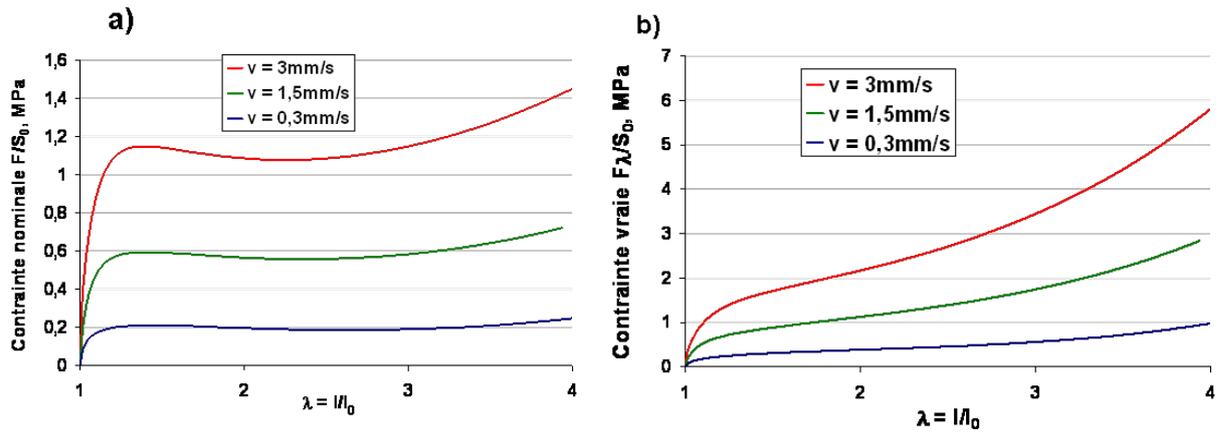


FIGURE 3.3 – a) Contrainte nominale et b) contrainte vraie en fonction de l/l_0 pour trois essais de traction à différentes vitesses : 3mm/s en rouge, 1,5mm/s en vert et 0,3mm/s en bleu.

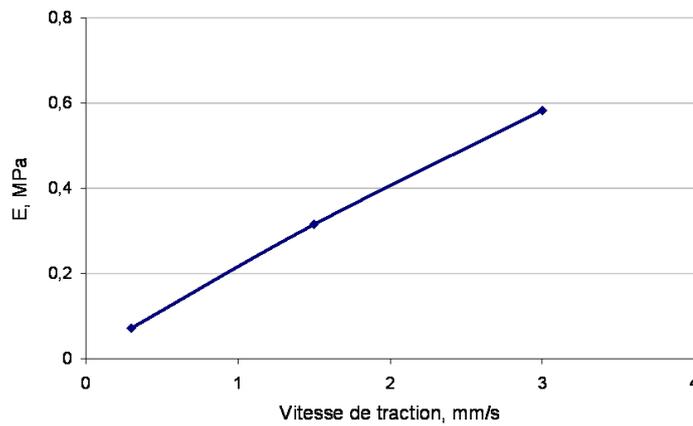


FIGURE 3.4 – Module d'Young obtenus pour chaque vitesse de sollicitation

à la pente de chaque courbe de contrainte vraie en fonction de λ qui est une droite pour les faibles sollicitations (2%), *i.e.* au début de la traction. La figure 3.5 montre le suivi de la section de l'éprouvette pendant l'essai. Le module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps est donné sur la figure 3.6 en échelle logarithmique. Le module de relaxation est défini par $G(t) = (F(t)/S_0).(\lambda/(\lambda - 1))$.

Discussions

D'une manière générale, les courbes obtenues sur les figures 3.3a et b se divisent en 3 parties : une première partie montrant une augmentation des valeurs de contrainte,

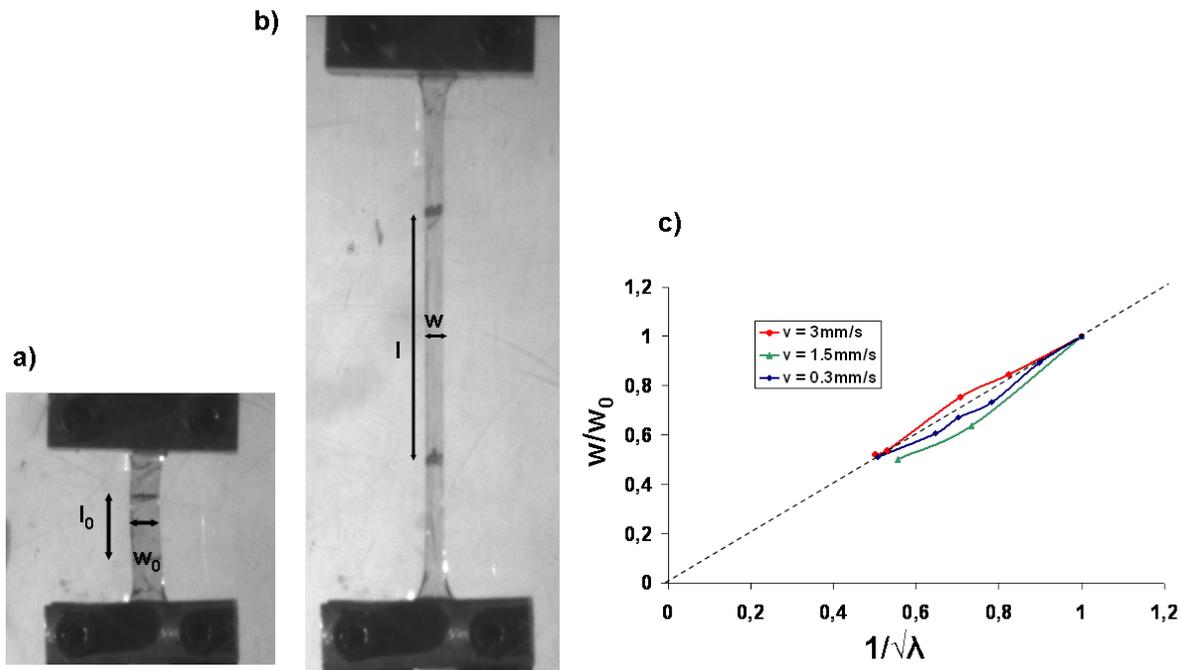


FIGURE 3.5 – Photo de l'éprouvette de traction a) avant et après b) la traction. Evolution de w/w_0 en fonction de $1/\sqrt{\lambda}$ pour les trois vitesses de traction testées.

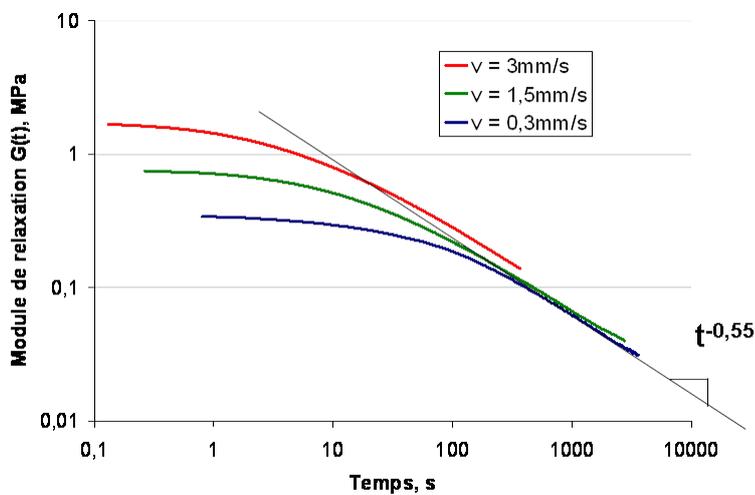


FIGURE 3.6 – Module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps en échelle logarithmique pour trois essais de traction à différentes vitesses : 3mm/s en rouge, 1,5mm/s en vert et 0,3mm/s en bleu.

une seconde partie caractérisée par un adoucissement des courbes et une dernière partie correspondant à une nouvelle augmentation des valeurs de contrainte. La forme de ces

courbes montre une réponse viscoélastique non linéaire caractéristique des élastomères classiques [2, 4]. Par ailleurs, on remarque que pour les très faibles déformations, la réponse du réseau est linéaire. Ici l'adoucissement observé pour les données en contrainte nominale ne provient pas d'une striction du matériau mais d'un effet de géométrie de l'éprouvette, comme on peut le remarquer sur la figure 3.5, la section se réduit progressivement. Ceci confirme que l'on a un matériau isotrope et incompressible. La contrainte nominale n'a pas de sens physique ici pour les grandes déformations, on peut donc se baser sur les contraintes vraies. Les résultats obtenus ici correspondent à une réorganisation du réseau dans le sens de la traction jusqu'au raidissement du réseau, i.e. jusqu'à ce que les chaînes et les liaisons soient sollicitées.

On remarque ensuite, que plus la vitesse de traction est importante, plus les valeurs en contrainte (nominale et vraie) sont importantes. La vitesse de sollicitation a donc un effet non négligeable pour ce matériau. En effet, comme nous l'avons observé lors des analyses en DMTA, pour des températures de sollicitation comprises entre 0 et 100°C, on se situe dans la zone de transition vitreuse du matériau. La température d'essai ici est de 33°C, ce qui est relativement proche de la T_g du matériau. Le comportement du matériau est sensible aux variations de vitesse de sollicitation, comme le montre la figure 3.4, plus la vitesse augmente, plus les valeurs de modules E augmentent.

La figure 3.6 représente l'évolution du module de relaxation $G(t)$ dans le temps en échelle logarithmique pour chacune des vitesses de sollicitation testées. L'ensemble des trois essais converge vers la même pente qui suit une loi de puissance en $t^{-0.55}$. Il existe des modèles moléculaires permettant d'expliquer le comportement d'un polymère en fonction de la température ou de la fréquence de son utilisation. Le modèle de Rouse définit une chaîne de polymère comme une succession de n masses reliées par $n-1$ ressorts (qui représentent les forces de rétractions élastiques) [1, 2, 5]. Ce modèle de chaîne fait le lien entre la répartition des temps de relaxation et les mouvements de segments plus ou moins longs de la chaîne. Ce modèle concerne essentiellement les états régis par un comportement élastique et associe le module de relaxation à une loi de puissance en -0.5 . Ce modèle peut être utilisé pour décrire le comportement d'un polymère dans sa transition vitreuse mais la loi de puissance ne sera plus vraiment en -0.5 , elle pourra prendre des valeurs nettement différentes en fonction du polymère considéré. Par ailleurs, le modèle de la chaîne semi-flexible décrit principalement le comportement des chaînes dans leur état

caoutchoutique et associe le module de relaxation à une loi de puissance en -0.75 . Cette zone de transition est complexe et le passage d'un mode flexible à un mode rigide n'est pas clairement défini. Néanmoins, il est convenu que la réponse viscoélastique typique possède une dépendance en fréquence intermédiaire entre les deux modèles Rouse et celui de la chaîne semi-flexible : $G(t) = t^{-\alpha}$ où α est compris entre 0.5 et 0.75 [2, 5]. La loi de puissance que suivent les trois courbes représentées sur la figure 3.6 montre que l'on a un profil de relaxation semblable à celui des polymères se situant aux environs de leur T_g

On remarque aussi sur cette figure que les courbes n'atteignent pas le plateau caoutchoutique, malgré que les valeurs de module de relaxation soient inférieures à 0,1MPa. On peut donc supposer que le plateau sera atteint ici pour des temps très longs de relaxation (plus de 10000s).

3.4 Comportement en compression

Principe et méthode

Pour les essais de compression, une force ou un déplacement est appliqué(e) sur une éprouvette cylindrique et on mesure le déplacement ou la force induit(e). La géométrie des éprouvettes utilisées est illustrée sur la figure 3.7. Les échantillons ont été stabilisés dans un dessiccateur à 24°C, 20%RH pendant une semaine avant les essais.

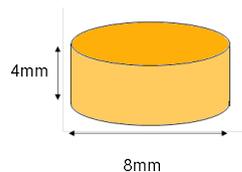


FIGURE 3.7 – Compression - Dimensions d'une éprouvette

Les essais de compression sont réalisés sur une machine de traction Instron munie d'une cellule de 500N, de mors de compression et équipée d'une chambre environnementale où la température est contrôlée et stabilisée à 33°C et le taux d'humidité contrôlé et stabilisé à 18%. Chaque éprouvette subit une compression de 30% de sa hauteur initiale h_0 et 3 vitesses de compression différentes sont testées : 0,12mm/s, 0,6mm/s et 0,06mm/s. Une fois le taux de compression défini atteint, la déformation appliquée est maintenue pendant 1h. Ainsi la force induite durant la compression et la relaxation peuvent être suivies.

Résultats

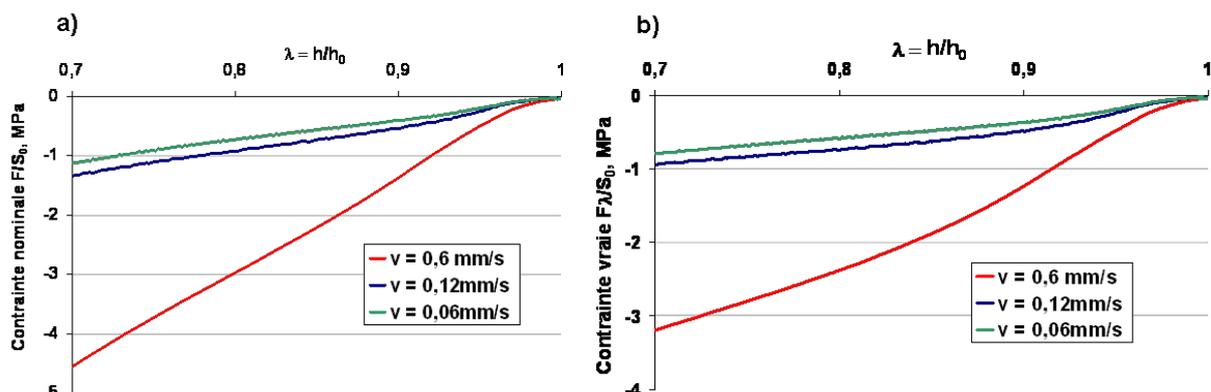


FIGURE 3.8 – a) Contrainte nominale et b) contrainte vraie en fonction de h/h_0 pour trois essais de compression à différentes vitesses : 0,6mm/s en rouge, 0,12mm/s en bleu et 0,06mm/s en vert.

A partir de la force mesurée, la contrainte vraie et la contrainte nominale peuvent être déduites. La contrainte nominale est définie ici comme la force divisée par la section initiale (F/S_0) de l'éprouvette. L'évolution de cette contrainte nominale en fonction de $\lambda = h/h_0$ (h étant la hauteur de l'éprouvette à un instant donné et h_0 sa hauteur initiale) est donnée sur la figure 3.8a. La contrainte vraie est définie par $F\lambda/S_0$ et représente la contrainte subit par le matériau à chaque instant. L'évolution de la contrainte vraie en fonction de λ est donnée sur la figure 3.8b. Le module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps est donné sur la figure 3.9. Le module de relaxation est défini par $G(t) = (F(t)/S_0) \cdot (\lambda/(\lambda - 1))$.

Discussions

Comme pour la traction uniaxiale, les essais ont été réalisés à 33°C, température proche de la température de transition vitreuse. On se situe donc dans la zone de transition, impliquant une grande sensibilité des échantillons à la température et aux vitesses de sollicitation.

En effet, les courbes décrivant une compression à 0.12 et 0.06mm/s atteignent des niveaux de contrainte nominale ou vraie d'environ 1MPa alors que celle correspondant à une vitesse de compression plus élevée (0.6mm/s) atteint une valeur trois fois plus grande. Plus la vitesse de compression augmente plus la contrainte augmente, la réponse du matériau aux vitesses de sollicitation plus fortes montre un matériau moins compliant.

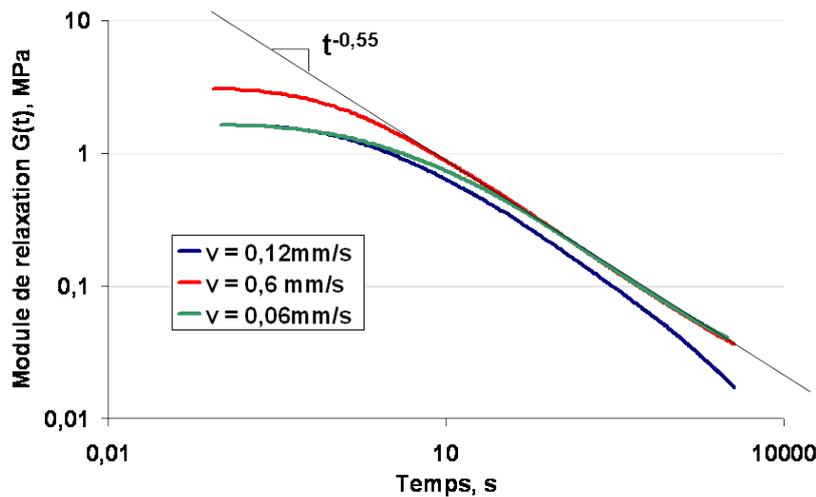


FIGURE 3.9 – Module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps pour trois essais de compression à différentes vitesses : 0,6mm/s en rouge, 0,12mm/s en bleu et 0,06mm/s en vert.

La relaxation de contrainte est représentée par le module de relaxation sur la figure 3.9. On remarque premièrement une relaxation rapide des contraintes puis un ralentissement. La pente correspondante suit une loi de puissance en $t^{-0.55}$ comme observé pour la relaxation de contrainte dans le cas d'un essai de traction et qui confirme que l'on a un profil de relaxation semblable à celui des polymères se situant aux environs de leur T_g [2, 5]. Ici aussi, même après une heure de relaxation, le plateau caoutchoutique n'est pas encore atteint. Il devrait être atteint pour des temps de relaxation supérieurs de l'ordre de 1000 secondes.

3.5 Conclusions

La caractérisation thermo-mécanique de ce matériau permet d'avoir un meilleur regard sur le comportement du matériau lorsqu'il est soumis à diverses sollicitations. Les analyses en DMTA, définissent la zone de transition vitreuse de ce matériau qui s'étend de 0°C à 75°C . Dans cette zone, le matériau est fortement dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation. L'étude du comportement en traction et compression montre une réponse viscoélastique du comportement du matériau lorsqu'il est soumis à différentes vitesses de sollicitation. La relaxation des contraintes confirme que l'on a un matériau

sollicité aux environs de sa T_g . Les résultats de ces analyses de caractérisation offrent ainsi une ouverture sur la modélisation numérique du comportement du matériau.

Bibliographie

- [1] H.H. Kaush, N. Heymans, C.J. Plummer, and P. Decroly. *Traité des matériaux 2. Caractérisation expérimentale des matériaux I : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007.
- [2] R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. *Materials science and technology, a comprehensive treatment, structure and properties of polymers*. VCH, 1993.
- [3] J.D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley and sons, 1980.
- [4] C. G'Sell et J.M. Haudin. *Introduction à la mécanique des polymères*. INPL, 1995.
- [5] M. Rubinstein and R.H. Colby. *Polymer physics*. Oxford university press, 2003.

Troisième partie

Auto-réparation des élastomères supramoléculaires

Les résultats et discussions présentés dans la partie qui suit, ont fait l'objet d'un article actuellement soumis dans une revue scientifique internationale avec comité de lecture. Cet article est donné en annexe 2 de ce manuscrit.

Chapitre 4

Protocole expérimental pour l'étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires

4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu aux chapitres 1 et 2, des élastomères supramoléculaires peuvent être obtenus à partir d'un réseau de petites molécules s'associant entre elles via des liaisons hydrogène, faibles et réversibles. Comme les réseaux macromoléculaires plus classiques, ces matériaux présentent un comportement élastique jusqu'à de très fortes déformations. En outre, la nature réversible des liaisons du réseau leur confère une propriété d'auto-réparation remarquable. Une pièce rompue peut être réparée simplement en remettant en contact les surfaces de fracture. En revanche, la surface d'une pièce obtenue par moulage est faiblement auto-collante et ne présente pas la même capacité à s'auto-réparer. L'étude de cette propriété d'auto-réparation des élastomères supramoléculaires est au centre de cette thèse. Pour cela, nous avons mis au point un protocole expérimental original et inspiré des essais traditionnels de mesure d'adhésion permettant de quantifier l'auto-adhésion de différents types de surfaces. Dans ce chapitre, nous détaillons l'approche expérimentale choisie, la préparation des échantillons, le dispositif et le protocole de mesure.

4.2 Mise en place d'une approche expérimentale

La caractérisation expérimentale de l'auto-réparation des élastomères supramoléculaires pose plusieurs questions pratiques. Tout d'abord, l'étude de l'auto-réparation implique la création de surfaces de fracture. L'efficacité de l'auto-réparation peut alors se caractériser en remettant en contact les surfaces de fracture dans des conditions bien déterminées puis en mesurant les efforts, déformations ou énergies nécessaires pour les séparer à nouveau. Ce type d'essai s'apparente fortement à des tests d'auto-adhésion et plusieurs dispositifs existent déjà dont certains sont présentés dans le chapitre 1. Pour quantifier au mieux les phénomènes se produisant à l'interface et négliger les dissipations se produisant dans la masse de l'échantillon, la plupart des tests utilisent des géométries très confinées (épaisseur très faible par rapport à la taille caractéristique de l'aire de contact). Cependant, dans le cas précis de l'auto-réparation, il est pratiquement difficile d'obtenir des surfaces de fracture bien contrôlées avec des échantillons très confinés. Nous avons donc choisi un compromis en développant un essai d'auto-adhésion avec une géométrie peu confinée permettant de créer facilement et de manière reproductible des surfaces de fracture.

Un autre point pratique important est lié à la création des surfaces de fracture. En effet, il faut éviter de possibles artefacts qui seraient causés par un endommagement dans la masse du matériau lors de la création des surfaces de fracture. Dans ce cas non souhaité, il serait impossible de conclure quelle part de l'auto-adhésion provient d'une réparation de l'interface entre les surfaces de fracture et quelle part provient d'un adoucissement global de l'échantillon. Pour cela, il est intéressant de trouver un mode d'endommagement qui se limite à la surface et n'entraîne pas une déformation importante de l'échantillon. Ce type d'endommagement correspond exactement au mode de rupture fragile et peut être obtenu ici en sollicitant l'élastomère à vitesse élevée et basse température. Une telle fracture fragile est relativement facile à obtenir dans notre cas car le matériau est déjà à l'ambiante dans un état proche de la transition vitreuse.

Il convient également de définir une géométrie adaptée à l'étude et au matériau. D'autres études s'intéressant aux phénomènes d'adhésion entre deux matériaux mous et élastiques ont souligné l'importance de l'utilisation d'une géométrie adaptée [1, 2, 3, 4, 5]. En particulier, des géométries axisymétriques ou cylindriques permettent de s'affranchir de problèmes liés à la répétabilité, à la répartition des forces et aux conditions aux limites.

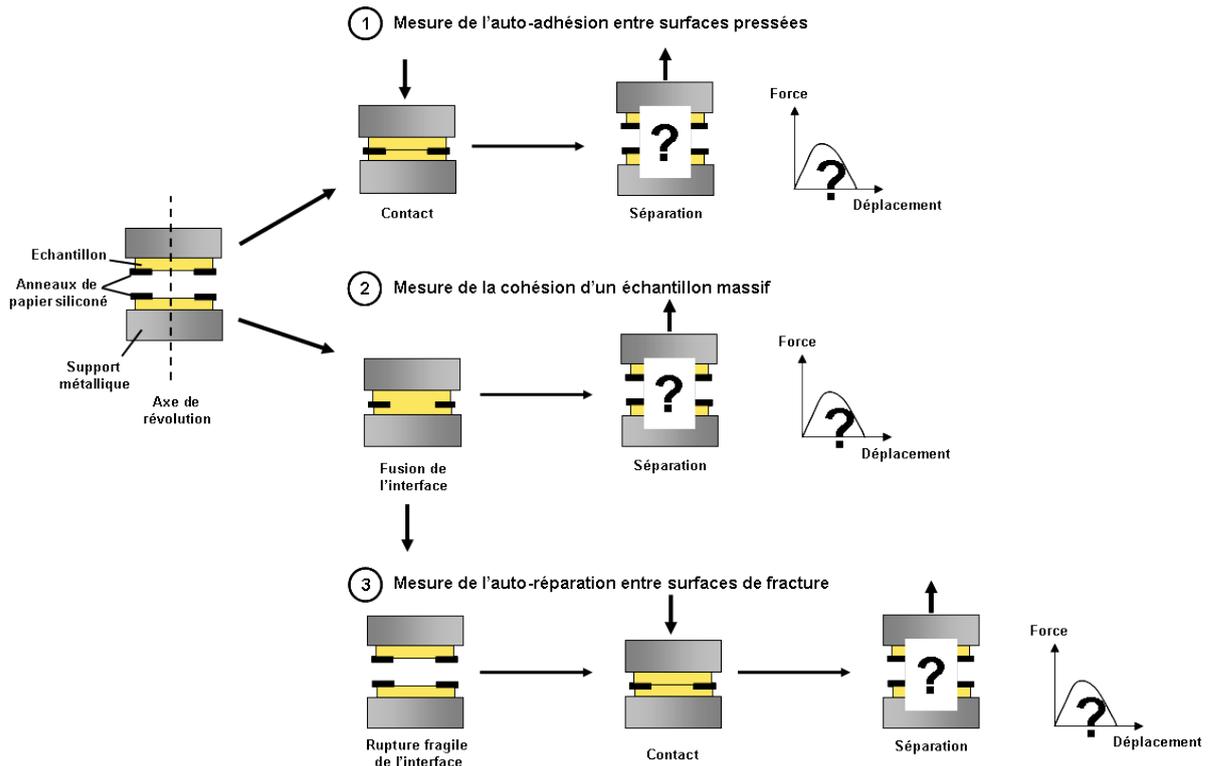


FIGURE 4.1 – Schéma représentatif de l'approche expérimentale

Ces géométries permettent aussi d'avoir une aire de contact facilement mesurable et de faciliter l'observation des phénomènes. Ici, pour des raisons de mise en forme, nous avons choisi une géométrie axisymétrique où deux cylindres sont mis en contact comme illustré sur le schéma de la figure 4.1.

Par ailleurs, pour améliorer le contrôle de la rupture lors de la création des surfaces de fracture et de la mise en contact, des séparateurs sous forme d'anneaux en papier siliconé non adhésif ont été placés sur chacune des surfaces à mettre en contact. Ces anneaux servent d'amorce de fissure pour la séparation des deux surfaces. Ceci permet d'avoir une bonne répétabilité et facilite l'observation de l'essai. Il est intéressant de noter qu'au cours de cette étude, une géométrie d'essai très proche a été développée, indépendamment de nos travaux, par Mikrut et ses associés lors de leur étude sur le tack des caoutchoucs siliconnés [5].

Notre approche expérimentale permet à partir d'une même géométrie, de réaliser trois types de mesures illustrées sur la figure 4.1 :

1 - L'auto-adhésion de surfaces obtenues par moulage ou pressage est caractérisée en mettant deux échantillons en contact dans des conditions données, puis en mesurant la

force et le déplacement requis pour les séparer.

2 - L'interface entre deux échantillons en contact est fusionnée par chauffage afin de créer un échantillon massif. La cohésion de l'élastomère est quantifiée en mesurant la force et le déplacement requis pour rompre cet échantillon dans les mêmes conditions d'essais que pour la mesure d'auto-adhésion et l'auto-réparation.

3 - L'auto-réparation de surfaces de fracture est caractérisée en rompant l'interface d'un échantillon massif par rupture fragile à grande vitesse et basse température, puis en remettant ces surfaces en contact et en mesurant la force et le déplacement requis pour les séparer.

4.3 Préparation des échantillons

Une fois synthétisé, l'élastomère supramoléculaire est recueilli sous forme d'une pâte solide puis mis en forme dans un moule entre deux feuilles de papier siliconé non-adhésifs sous presse à 130°C sous une pression hydraulique de 4 bars pendant 15 minutes puis lentement refroidit à une vitesse de 15°C/h. Un film d'environ 1.3mm d'épaisseur est obtenu. Des disques sont ensuite découpés dans le film à l'aide d'un emporte-pièce circulaire de 12mm de diamètre (Figure 4.2a). Ces disques sont ensuite fixés à des supports métalliques par un chauffage à 80°C pendant 30min. Les anneaux de papier siliconé de 6mm de diamètre intérieure de 0.15mm d'épaisseur sont ajoutés sur les surfaces juste avant leur utilisation (Figure 4.2b). Les dimensions des échantillons obtenus sont données dans la figure 4.3.

Avec ce type de préparation, des échantillons pourront être fabriqués pour les trois mesures décrites précédemment. Afin de comparer au mieux ces trois mesures, il est nécessaire que les échantillons aient subi la même histoire thermique depuis leur préparation jusqu'à leur mesure. Les protocoles de fabrication sont détaillés ci-après.

Echantillons pour la mesure de l'auto-adhésion entre surfaces pressées.

Les disques découpés dans les films d'élastomères sont collés aux supports métalliques par chauffage à 80°C pendant 30 minutes puis refroidis lentement pendant 1 heure (1°C/minute). Après le collage, ils sont stockés dans un dessiccateur pendant 12 heures à 20°C et 20%RH pour qu'ils se stabilisent. Ils sont ensuite montés sur la machine d'es-

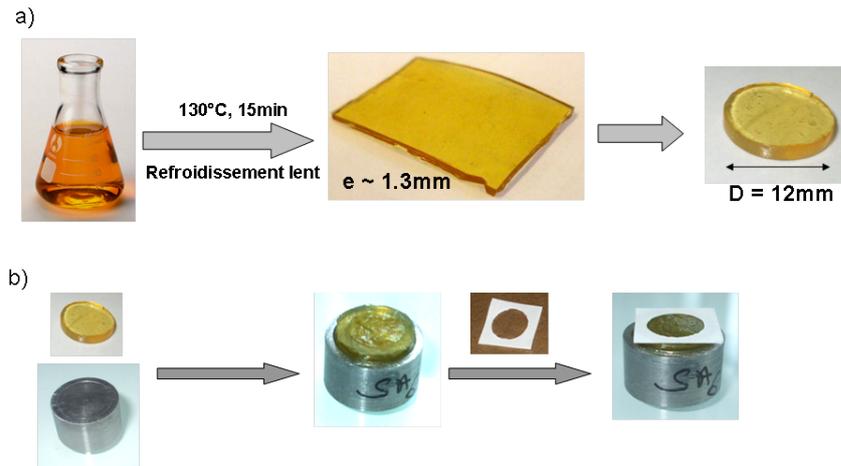


FIGURE 4.2 – a) Préparation de film et de disque d'élastomère supramoléculaire, b) Préparation des échantillons : fixation aux supports métalliques puis ajout des anneaux de papier siliconé.

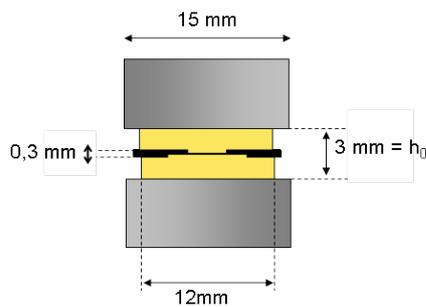


FIGURE 4.3 – Echantillons d'essai - Dimensions

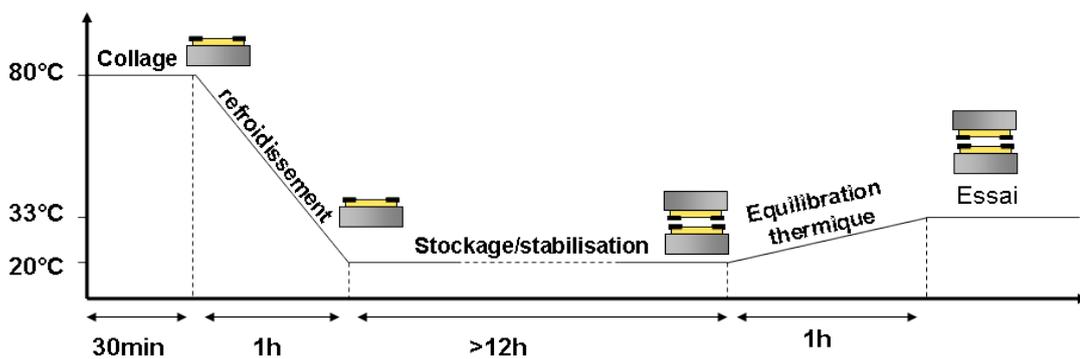


FIGURE 4.4 – Historique thermique de fabrication d'échantillons pour la mesure de l'auto-adhésion de surfaces pressées.

sai et équilibrés pendant une heure à la température de l'essai. La figure 4.4 retrace les différentes températures que subit l'échantillon depuis sa préparation jusqu'à l'essai.

Echantillons pour la mesure de la cohésion d'un échantillon massif.

Les disques découpés dans les films d'élastomère sont posés sur les supports et les anneaux sont ajoutés sur les surfaces. Cet ensemble est empilé en face à face avec un autre semblable comme illustré sur la figure 4.5. Le tout est chauffé à 80°C pendant 30 minutes, lentement refroidi pendant une heure (1°C/min) puis stocké dans un dessiccateur à 20°C et 20%RH pendant minimum 12 heures pour qu'il se stabilise. Un échantillon massif est ainsi créé.

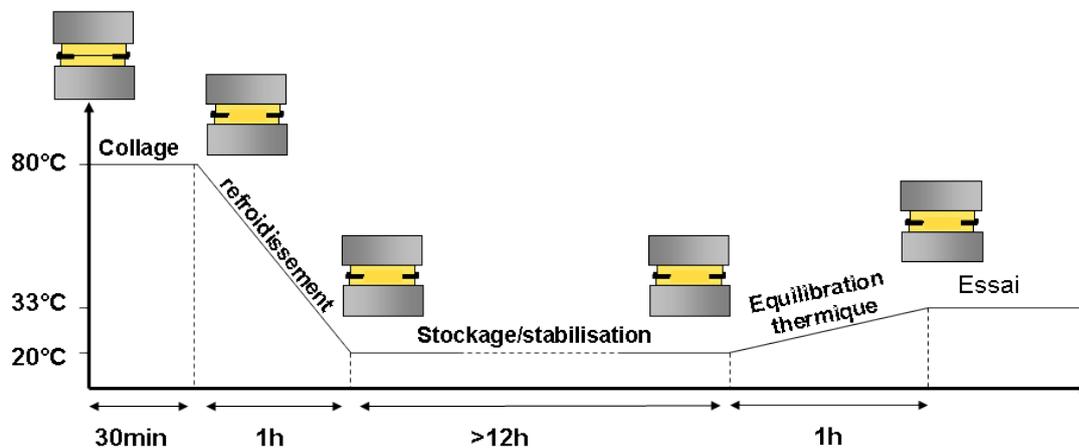


FIGURE 4.5 – Historique thermique de fabrication d'échantillons pour la mesure de la cohésion d'un échantillon massif.

Avant l'essai, l'échantillon est stabilisé pendant une heure à la température définie pour l'essai. La figure 4.5 représente l'historique thermique de cet échantillon depuis sa préparation jusqu'à l'essai.

Echantillons pour la mesure de l'auto-réparation entre surface de fracture.

L'étude de l'auto-réparation de surfaces de fracture nécessite la création de surfaces de fracture d'un échantillon massif. L'échantillon massif est préparé comme précédemment à partir d'un empilement de deux disques, leurs supports et les séparateurs. Cet empilement est chauffé à 80°C pendant 30 minutes puis lentement refroidi pendant 1 heure (1°C/min). L'échantillon est ensuite stocké dans un dessiccateur à 20°C, 20%RH pendant minimum

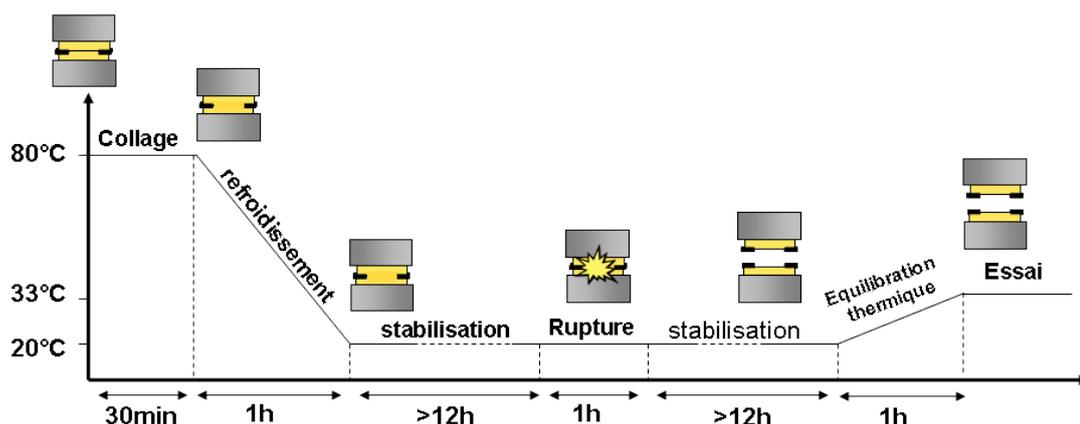


FIGURE 4.6 – Historique thermique de fabrication d'échantillons pour la mesure de l'auto-adhésion de surfaces de fracture.

12 heures. On procède ensuite à sa rupture fragile. Cette dernière est effectuée à une vitesse élevée de 1.5mm/s et à basse température 18°C. Les surfaces de fracture obtenues sont stockées pendant 12 heures minimum dans un dessiccateur à 20°C et 20%RH avant d'être testées. Les surfaces de fracture sont stabilisées en température avant l'essai d'auto-réparation. La figure 4.6 représente l'historique thermique de cet échantillon depuis sa préparation jusqu'à la mesure.

On remarque pour ce cas qu'il existe une étape supplémentaire de 12 heures à 20°C. Mais un stockage à 20°C ne constitue pas un facteur de modification de l'échantillon comme nous le verrons dans le chapitre 6. De plus, à 20°C, on se situe très proche de la transition vitreuse, les chaînes sont très peu mobiles. On peut donc négliger cette étape supplémentaire et considérer que chaque échantillon présenté ici a donc subi la même histoire thermique depuis sa préparation jusqu'aux essais.

4.4 Dispositif experimental

4.4.1 Spécificités de l'étude des élastomères supramoléculaires

Les travaux de caractérisation physico-chimique et mécanique présentés dans les chapitres 2 et 3 ont permis de mieux déterminer le comportement des élastomères à étudier. A partir de ces résultats, nous pouvons définir les conditions et un type d'essai pour quantifier le phénomène d'auto-réparation. En particulier, les synthèses réalisées présentent une transition vitreuse proche de la température ambiante ($T_g \simeq 5 \pm 5^\circ\text{C}$ pour la synthèse 1 et

$0\pm 5^{\circ}\text{C}$ pour la synthèse 2). Par conséquent, même si ces matériaux ont un comportement élastomérique à température ambiante, les dissipations de nature visqueuse contribuent fortement au comportement mécanique. Par ailleurs, la zone de transition entre le comportement vitreux et le plateau caoutchoutique s'étale sur une large plage de température allant de la T_g jusqu'à environ 90°C . Dans toute cette gamme de température, le matériau a un comportement mécanique extrêmement sensible à de petites variations de température. Pour ces raisons, nous avons choisi de réaliser un dispositif expérimental contrôlé en température et permettant d'étudier le comportement à une température légèrement supérieure à la température ambiante pour s'écarter de la transition vitreuse. De la même façon, nous avons observé que l'humidité environnante entraîne une plastification des élastomères synthétisés et a un effet non négligeable sur leur comportement mécanique. Il faudra donc que le dispositif expérimental et plus généralement le protocole de préparation et de stockage des échantillons soient réalisés dans un environnement à l'humidité contrôlée. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de travailler le plus souvent en atmosphère sèche avec un taux d'humidité relative de l'ordre de $20\pm 5\%$.

4.4.2 Machine de test et système d'acquisition.

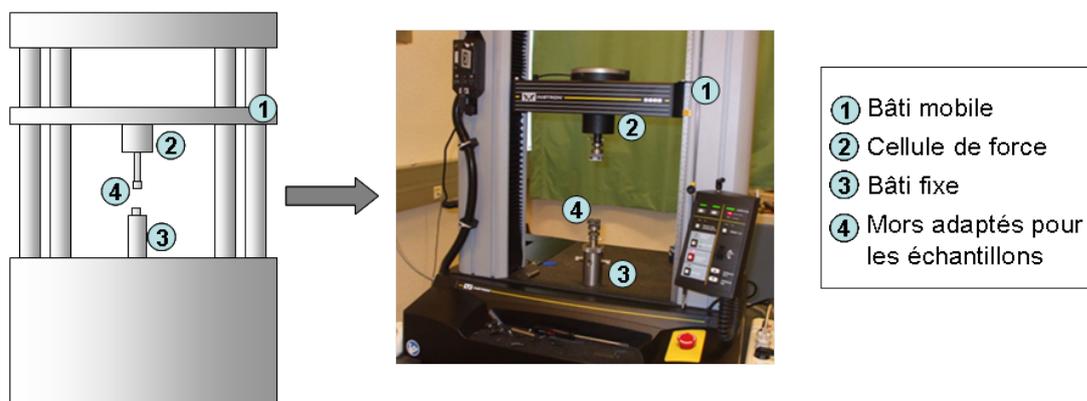


FIGURE 4.7 – Schéma et photo de la machine de traction Instron utilisée pour les essais

Les essais ont été réalisés sur une machine électromécanique Instron 5866 représentée sur la figure 4.7. L'utilisation d'une telle machine permet la mesure de la force et du déplacement nécessaires pendant les essais grâce à une cellule de force de 500N. Les essais sont pilotés au moyen du logiciel de commande BlueHill 2. Des mors adaptés aux échantillons ont été conçus (Figure 4.9) et permettent de visser les supports métalliques

utilisés pour le maintien des échantillons.

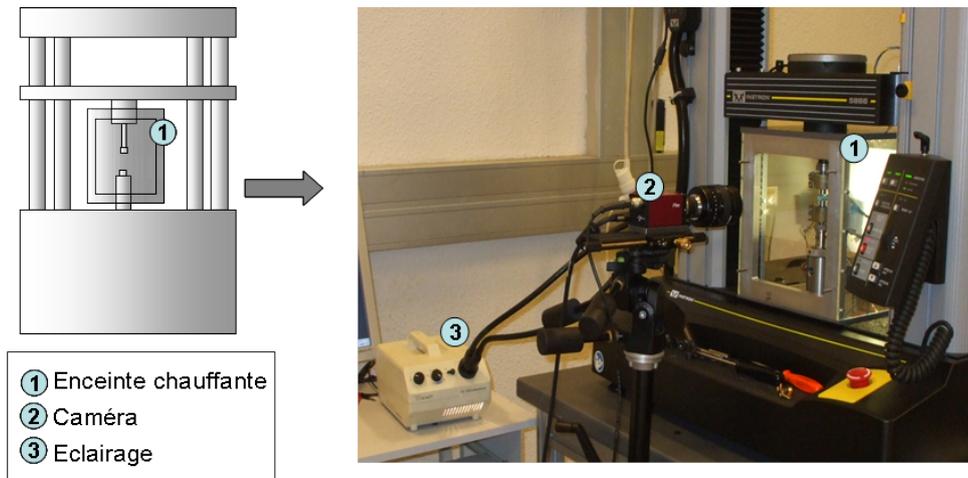


FIGURE 4.8 – Montage expérimental équipé d'une chambre environnementale

Une chambre environnementale en plexiglas a été fabriquée et adaptée à la machine de traction afin de pouvoir contrôler la température et l'humidité (Figure 4.8). La température est contrôlée via un dispositif de chauffage composé de colliers chauffants attachés aux mors d'essais et d'un système de chauffage adaptée à l'enceinte (Figure 4.9). Le système de chauffage est composé d'une résistance chauffante et d'un ventilateur. Ce dispositif produit un flux de chaleur continu. Les colliers chauffants permettent de réguler plus finement la température des échantillons et d'assurer une température homogène entre la surface libre et celle collée au support métallique. La surface et la masse de l'échantillon sont à la même température ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$). Avec cette chambre, la température maximale atteignable est de 45°C . La mesure est effectuée par deux thermocouples. Le premier thermocouple est en contact avec les mors chauffants et le second à environ 5mm de la surface de l'échantillon. De par son isolation au moyen de joints de silicone et ses petites dimensions, cette chambre permet un contrôle de l'atmosphère ambiant. En plaçant un réservoir de dessiccant tel que du gel de silice, une atmosphère sèche avec une humidité relative inférieure à 20% est maintenue pour tous les essais présentés. Le niveau d'humidité relative est mesuré en continu par un hygromètre placé dans la chambre d'essai (précision $\pm 5\% \text{RH}$).

L'enceinte chauffante étant transparente, l'évolution de la forme des élastomères pendant l'essai peut être filmée via une camera digitale numérique AVT Pike FireWire (Figure 4.8). La fréquence d'acquisition retenue pour la plupart des essais réalisés est entre 2 et 5 images par seconde. Le logiciel de commande de vidéo est muni d'un déclencheur syn-

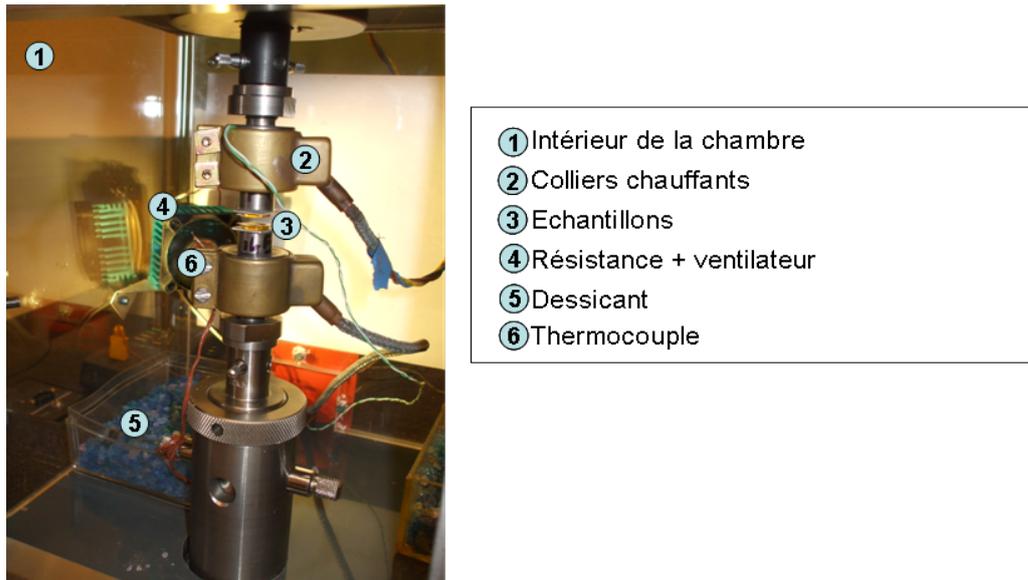


FIGURE 4.9 – Intérieur de la chambre expérimentale

chronisé avec la machine d'essai ce qui permet d'amorcer la prise d'image aux moments souhaités.

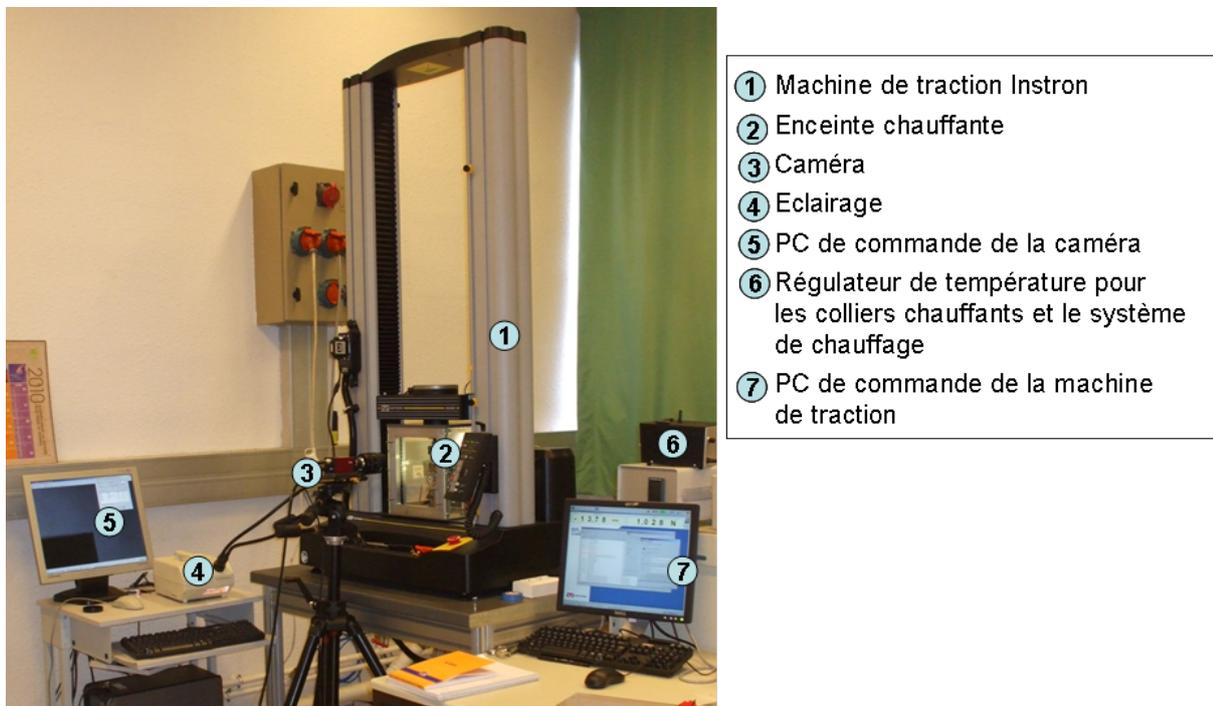


FIGURE 4.10 – Photo du montage expérimental

4.5 Description du protocole expérimental.

Pour caractériser l'auto-réparation, nous comparons l'auto-adhésion de surfaces obtenues par pressage à celle de surfaces de fracture. Quel que soit la nature des surfaces, les essais consistent à mettre les deux surfaces en contact en comprimant les échantillons jusqu'à atteindre une force maximale donnée F_c . Une fois la mise en contact effectuée, le déplacement atteint pour appliquer F_c est maintenu pendant le temps de contact Δt_c voulu. Après cette période de contact, les deux échantillons sont séparés à une vitesse de déplacement imposée.

Sauf précisions contraires, les valeurs suivantes ont été utilisées pour les essais. La force maximale de compression F_c était de 40N et la compression effectuée lentement à une vitesse v_c de 0.06mm/s soit environ $0.02s^{-1}$. Cette mise en contact correspond à une déformation de l'échantillon d'environ 10% de sa hauteur initiale h_0 . Les temps de contact étudiés vont de 1s à plusieurs heures. La séparation après contact était effectuée à une vitesse v_s de 0.3mm/s soit environ $0.1s^{-1}$.

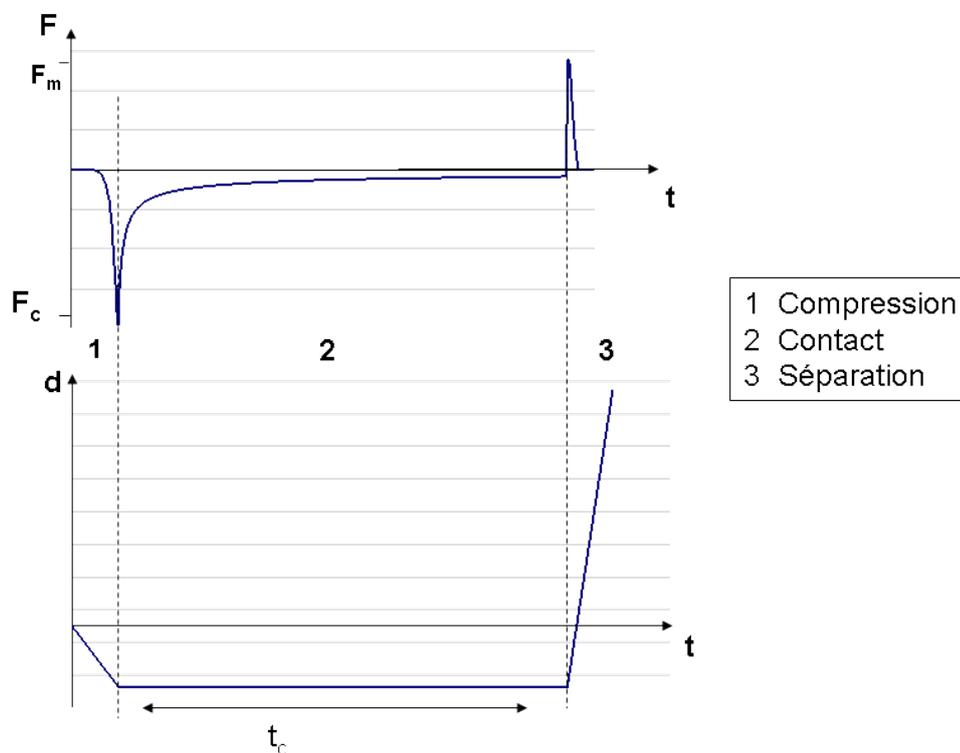


FIGURE 4.11 – Evolution de la force et du déplacement pendant les étapes de mise en contact, maintien du contact et séparation

Les figures 4.11 et 4.12 représentent un essai typique. La figure 4.11 montre l'évolution de la force et du déplacement de la traverse en fonction du temps pour un cycle de mise en contact, maintien du contact et séparation des surfaces. La figure 4.12 montre l'évolution de la force en fonction du déplacement traverse pour le même cycle.

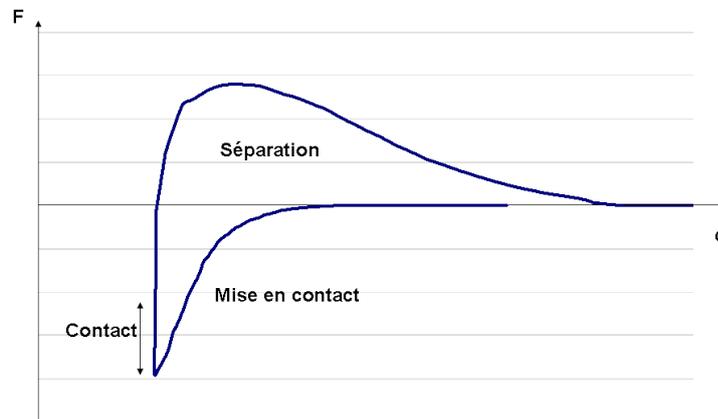


FIGURE 4.12 – Evolution de la force en fonction du déplacement pendant les étapes de mise en contact, maintien du contact et séparation

Les essais sont réalisés dans la chambre environnementale décrite précédemment. La température d'essai est de 33°C pour la synthèse 1 et 28°C pour la synthèse 2. On se situera ainsi dans les deux cas à une distance de 28°C de la température de transition vitreuse. Cette température d'essai a été définie en fonction des limitations de l'enceinte et du comportement du matériau. En effet, tester le matériau à une température plus élevée rend les observations plus difficiles à interpréter : l'échantillon est alors trop mou et se déforme trop pour pouvoir observer les phénomènes liés à la surface. Le tester à des températures plus basses implique le cas contraire : l'échantillon est trop rigide et les mesures ne sont pas assez sensibles.

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre ont été abordés les aspects expérimentaux de l'étude. L'approche expérimentale a permis de définir le type d'essai et le type d'échantillon les plus adaptés pour notre étude. Un essai de type auto-adhésion a été mis au point. Cet essai permet de créer un échantillon massif puis de le rompre de façon fragile afin d'obtenir des surfaces de fracture contrôlées. Le dispositif expérimental décrit dans ce chapitre est composé

d'une machine de traction et d'une enceinte environnementale qui permet le contrôle de la température et de l'humidité pendant les essais. Finalement le protocole d'essai est expliqué et se décompose en trois étapes : mise en contact, contact et séparation. Les chapitres suivant concerneront les résultats de ces essais d'auto-adhésion pour des surfaces pressées et des surfaces de fracture.

Bibliographie

- [1] Y.Y. Lin and C.Y. Hui. Mechanics of contact and adhesion between viscoelastic spheres : An analysis of hysteresis during loading and unloading. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 40 :772–793, 2002.
- [2] C. Creton and H. Lakrout. Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 38 :965–979, 2000.
- [3] D. Sakasegawa and A. Suzuki. Adhesion curves between two viscoelastic materials by a point-contact method in a crossed-cylinder geometry. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 47 :1778–1788, 2009.
- [4] K.L. Johnson, K. Kendall, and A.D. Roberts. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 324 :301–313, 1971.
- [5] M. Mikrut, J.W.M. Noordermeer, and G. Verbeek. Silicone rubber tack ii : The time-dependent autohesion for symmetric rubber-rubber contacts. *Journal of Adhesion*, 85 :413–434, 2009.

Chapitre 5

Auto-adhésion entre surfaces pressées d'élastomères supramoléculaires

5.1 Introduction

Nous avons vu précédemment que l'élastomère supramoléculaire possède des propriétés d'auto-réparation non triviales. Les premières études réalisées sur ce matériau ont montrées que deux surfaces de fracture remises en contact se réparent alors que deux surfaces issues d'une mise en forme traditionnelle de moulage ou pressage montrent une très faible adhésion lorsqu'elles sont mises en contact. Afin de quantifier ces phénomènes et de comprendre les mécanismes à l'origine de ces propriétés, nous allons comparer ces deux cas. Pour cela, nous commençons par l'étude des propriétés adhésives de surfaces pressées de cet élastomère ce qui permet par la même occasion de définir les paramètres et les conditions d'essais adaptés au matériau et à l'étude : temps de contact, force de mise en contact, température d'essai...

Ce chapitre se divise en cinq parties. Dans une première partie sont présentés les résultats typiques obtenus à partir de l'essai développé et décrit chapitre 4. Une seconde partie aborde la répétabilité de ces essais. Les trois dernières parties concernent l'étude de l'influence des paramètres temps de contact, température d'essai et vitesse de séparation des surfaces.

5.2 Auto-adhésion de surfaces pressées - Résultats typiques

Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre 4. L'essai d'auto-adhésion développé se divise en 3 parties : mise en contact, contact et séparation. Un résultat typique obtenu pour ce 'cycle' d'essai est représenté par les figures 5.1 et 5.2. Les données présentées sur ces figures correspondent à un essai réalisé à 33°C et à 20%RH.

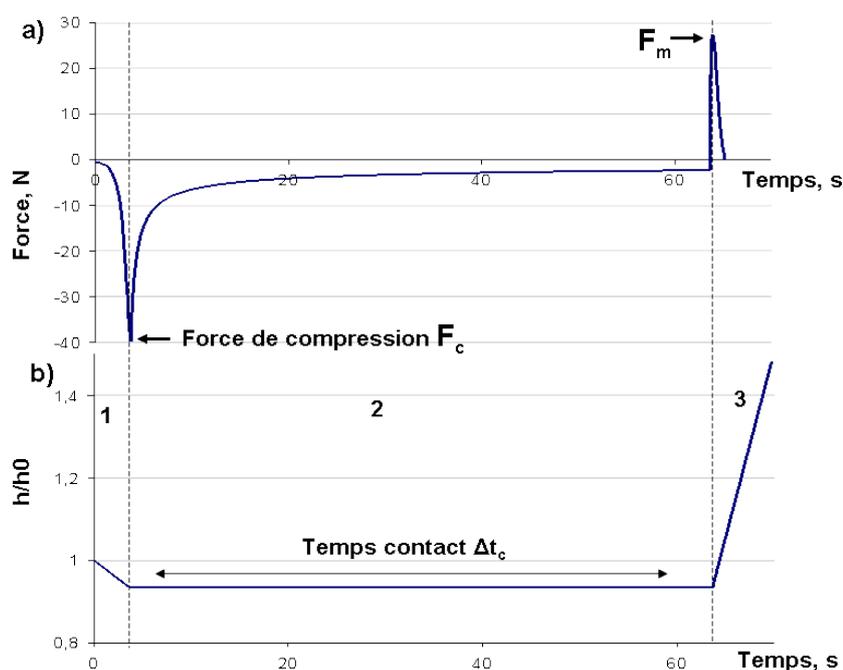


FIGURE 5.1 – Résultat typique d'un essai d'auto-adhésion de surfaces pressées a) la force en fonction du temps et b) h/h_0 en fonction du temps. L'essai se divise en trois parties : 1) Mise en contact ($F_c = 40\text{N}$), 2) Contact ($\Delta t_c = 1\text{min}$) 3) Séparation.

La figure 5.1 représente l'évolution de la force et de h/h_0 en fonction du temps (h étant la hauteur de l'échantillon à l'instant t et h_0 la hauteur initiale). La figure 5.2 représente la force en fonction de h/h_0 pour le même essai complet.

La première étape de mise en contact est effectuée à une vitesse v_c de 0.06mm/s ($1\%h_0/s$) jusqu'à atteindre une force de compression F_c de 40N. Ce niveau de force est choisi pour garantir un contact uniforme et homogène entre les deux surfaces équipées d'anneaux séparateurs en papier non adhésif. Une fois cette force atteinte, la déformation est fixée et le contact est maintenu pendant un temps Δt_c de 1min. Cette deuxième phase

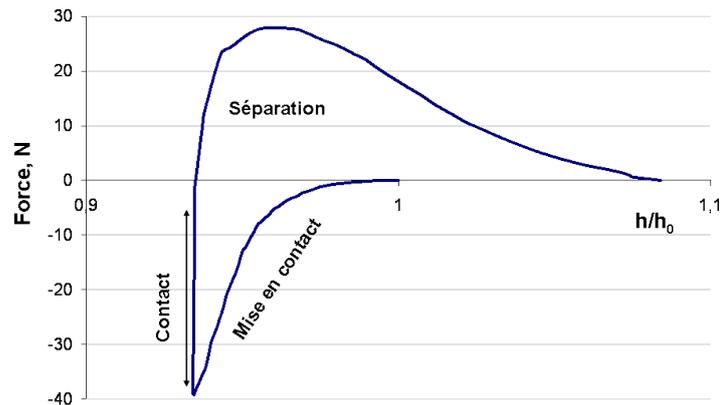


FIGURE 5.2 – Résultat typique de la force en fonction de h/h_0 obtenu pour un essai d'auto-adhésion de surfaces pressées. L'essai se divise en trois parties : mise en contact ($F_c = 40\text{N}$), Contact ($\Delta t_c = 1\text{min}$) et Séparation.

se caractérise par une relaxation de la force. Les surfaces sont finalement séparées à une vitesse v_s de $0,3\text{mm/s}$ ($10\%h_0/\text{s}$). La séparation se décompose en deux étapes : la force augmente jusqu'à une valeur F_{max} puis diminue jusqu'à zéro.

Chaque étape de l'essai est détaillée séparément ci dessous.

Mise en contact

Cette première étape de mise en contact des surfaces pressées est illustrée par la figure 5.3. Sur cette figure, on peut tout d'abord voir l'évolution de la contrainte nominale F/S_0 en fonction de h/h_0 . La valeur absolue de cette contrainte de compression augmente progressivement jusqu'à atteindre $0,35\text{ MPa}$ (équivalent à 40N en force). On remarque l'allure de la courbe est différente de celle obtenue pour la compression uniaxiale montrée dans le chapitre 3 et représentée ici en pointillés. De plus, on remarque une rupture de pente. On attribue ce type de réponse à la géométrie particulière de l'essai. Pour qu'il y ait contact des surfaces, il faut que le matériau remplisse l'intérieur des anneaux séparateurs. Les anneaux ont une épaisseur de $0,15\text{mm}$, la rupture de pente correspond à ce niveau de déplacement. On estime la déformation nécessaire pour le remplissage à $h/h_0=0,98$. (Le détail des calculs est donné en annexe 1).

La figure 5.3b montre trois photos illustrant la forme que prend l'échantillon au cours de cette étape. La première photo représente les deux surfaces séparées avant leur mise en contact. La seconde correspond au début de la mise en contact de ces surfaces. h_0

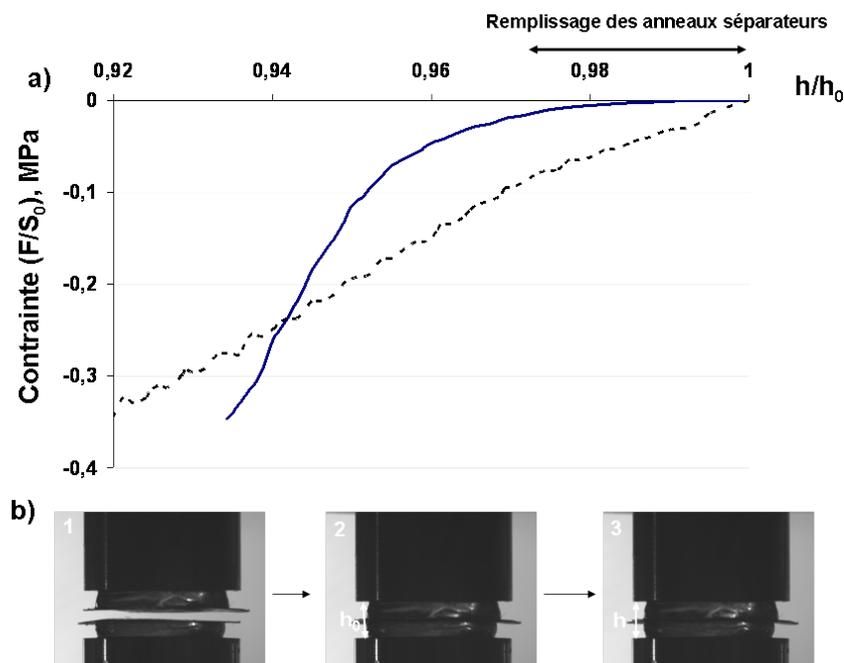


FIGURE 5.3 – Mise en contact de deux surfaces pressées, a) F/S_0 en fonction de h/h_0 , b) Photos représentant la mise en contact : 1) avant le contact, 2) début de la mise en contact (définition du h_0) et 3) fin de la mise en contact avec compression F_c de 40N.

représente la hauteur initiale de l'échantillon et correspond au début de la mise en contact où la force de compression est d'environ -2N. La troisième photo représente la mise en contact à une force de compression de 40N.

Contact

La figure 5.4a représente la force en fonction du temps pour les étapes de mise en contact et de contact. Les conventions de signe sont changés pour avoir les forces en valeurs positives. Ici, le temps de contact est de 15 minutes. La force augmente jusqu'à 40N et diminue très rapidement en quelques secondes pour atteindre de très faibles valeurs aux environs de 1N.

La figure 5.4b représente la relaxation de la force pour un contact de 17h, elle est donnée en échelle logarithmique pour une meilleure visibilité. Cette courbe décroît en suivant une loi de puissance en $t^{-0.6}$ puis atteint à partir de 500 secondes un plateau d'environ 1N, soit un module de relaxation d'environ 0.1MPa. La valeur de ce plateau est très semblable à celle obtenu pour le plateau caoutchoutique observé en DMA (Chap.3).

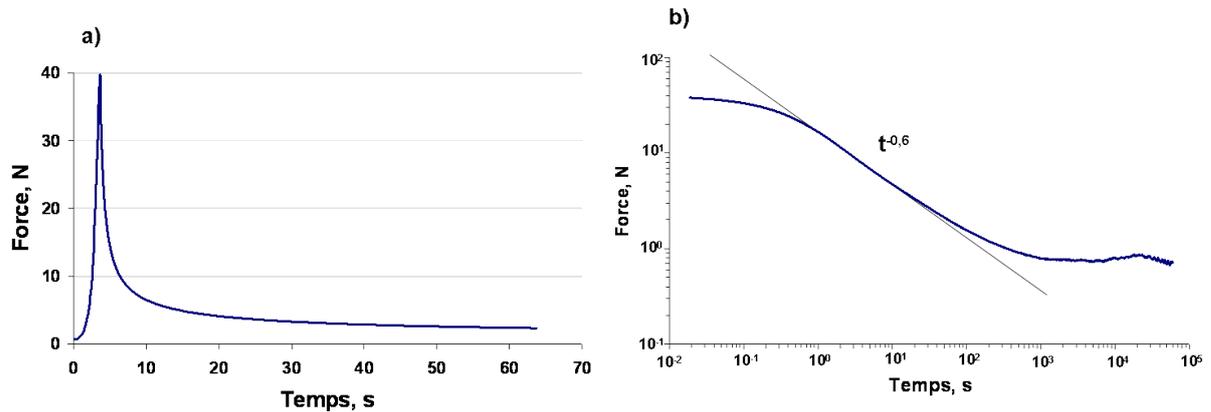


FIGURE 5.4 – Force en fonction du temps de contact pour les étapes a) de mise en contact + contact et b) contact (en échelle logarithmique pour une meilleure visibilité).

Comme nous l’avons observé dans le chapitre 3 pour la caractérisation thermo-mécanique du matériau, ce profil de décroissance est la signature d’une réponse viscoélastique d’un polymère testé aux environs de sa température de transition vitreuse [1].

Séparation

La figure 5.5a représente l’évolution de la force mesurée en fonction du déplacement pendant la séparation à vitesse constante (v_s 0,3mm/s) des deux surfaces pressées. La courbe obtenue se divise en deux parties : une augmentation rapide de la force jusqu’à $F_{max} = 27\text{N}$ et correspond à l’amorce de fissure puis une diminution jusqu’à 0N correspondant à la propagation de fissure. La figure 5.5b montre quatre photos illustrant le profil de séparation des surfaces. La première photo correspond à l’instant zéro juste avant le début de la séparation. Les deux photos suivantes de la figure 5.5b montrent un profil de propagation de fissure par les bords. Un zoom de ce profil est montré sur la figure 5.5c, où on peut observer la pointe de la fissure qui se propage. L’aire de contact diminue progressivement et uniformément jusqu’à la séparation complète des deux surfaces représentée par la dernière photo.

5.3 Répétabilité

Ces essais de répétabilité consistent à tester plusieurs fois un échantillon dans les mêmes conditions en respectant les mêmes paramètres. Dans cette partie, sont présentés

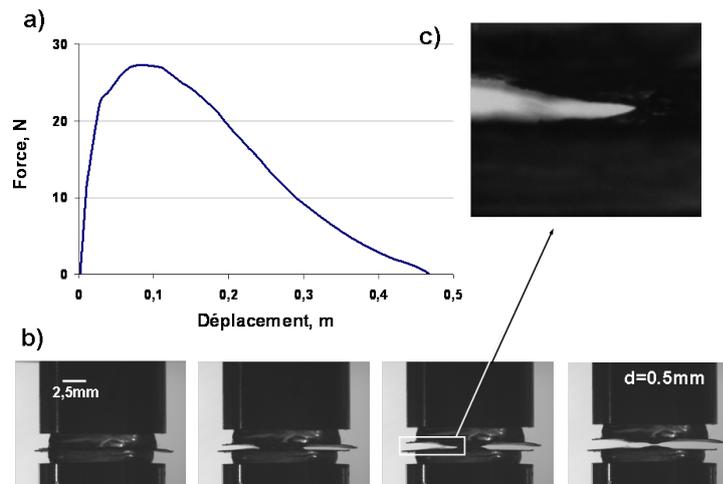


FIGURE 5.5 – a) Force en fonction du déplacement pour la séparation de deux surfaces pressées, b) Photos illustrant le profil de séparation de ces surfaces, c) Zoom sur le profil de séparation.

les résultats correspondant à deux essais réalisés sur des surfaces pressées pour un même échantillon. Les deux essais ont été réalisés à 33°C et $20\%RH$ à 4 jours d'intervalle. Les conditions d'essais sont identiques pour les deux échantillons : la mise en contact est effectuée à une vitesse v_c de 0.06mm/s à une force de compression F_c de 40N , le contact est maintenu pendant une heure et la séparation est réalisée à une vitesse v_s de 0.3mm/s .

Mise en contact

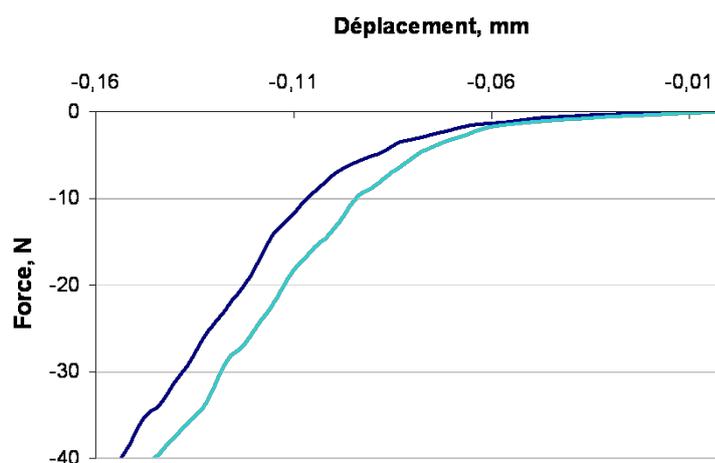


FIGURE 5.6 – Force vs déplacement pour la phase de mise en contact d'un essai d'auto-adhésion de surfaces pressées (bleu foncé) répété dans les mêmes conditions (bleu clair)

La figure 5.6 représente les résultats de la force en fonction du déplacement pour la mise en contact des deux essais de répétabilité. La valeur absolue de cette contrainte de compression augmente progressivement jusqu'à atteindre 40N. Le premier essai atteint un déplacement de 0.15mm et l'essai répété un déplacement de 0.14mm, ce qui équivaut à une déformation de l'échantillon d'environ 5% de h_0 . La compression se produit plus tôt pour le second essai car l'échantillon lors du premier essai s'est tassé. Ceci est dû aux anneaux séparateurs ajoutés sur les surfaces. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, lors d'un premier essai, le matériau remplit l'intérieur des anneaux afin que les surfaces entrent en contact. Le matériau se tasse légèrement et ne revient pas totalement à sa position initiale, ce qui implique une mise en contact plus rapide pour les essais suivants.

Contact

La figure 5.7 représente l'évolution de la force en fonction du temps pendant le contact ($\Delta t_c = 1$ heure) des surfaces pressées de l'échantillon. La force décroît rapidement pour les deux essais pour finalement atteindre un plateau d'une valeur inférieure à 1N. Les deux courbes décroissent suivant une pente qui suit une loi en $t^{-0.6}$ comme déjà observé pour les essais de traction ainsi que les résultats présentés dans le paragraphe précédent.

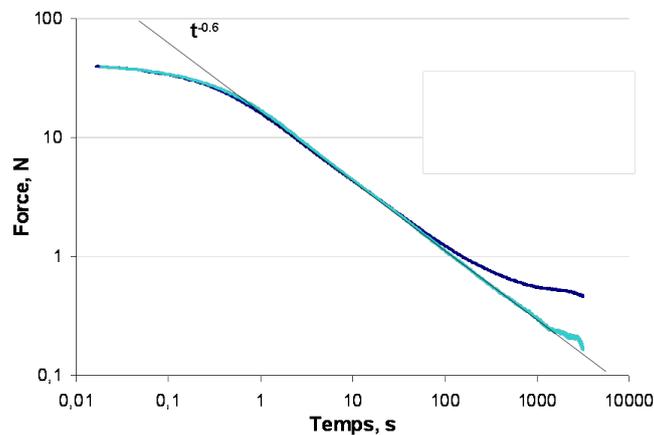


FIGURE 5.7 – Force vs temps de contact pour la phase de contact d'un essai d'auto-adhésion de surfaces pressées (bleu foncé) répété dans les mêmes conditions (bleu clair).

Ces courbes montrent des résultats très semblables quand à la relaxation du réseau pendant le contact. Ces courbes atteignent toutes les deux des valeurs inférieures à 1N aux environs de 1000 secondes. Par ailleurs, on observe pour les valeurs inférieures à 1N,

un décalage entre les deux courbes. L'origine de ce décalage peut être expliquée par l'ordre de grandeur de la mesure de la force qui est en dessous du Newton. Ces faibles valeurs sont difficilement mesurables pour la cellule de 500N utilisée pour ces essais.

Séparation

La figure 5.8a représente la force et le déplacement mesurés pendant la séparation des surfaces pressées de l'échantillon. Les deux courbes augmentent dans un premier temps pour atteindre environ 41N puis elles diminuent progressivement jusqu'à zéro pour atteindre un déplacement aux environs de 1.5mm.

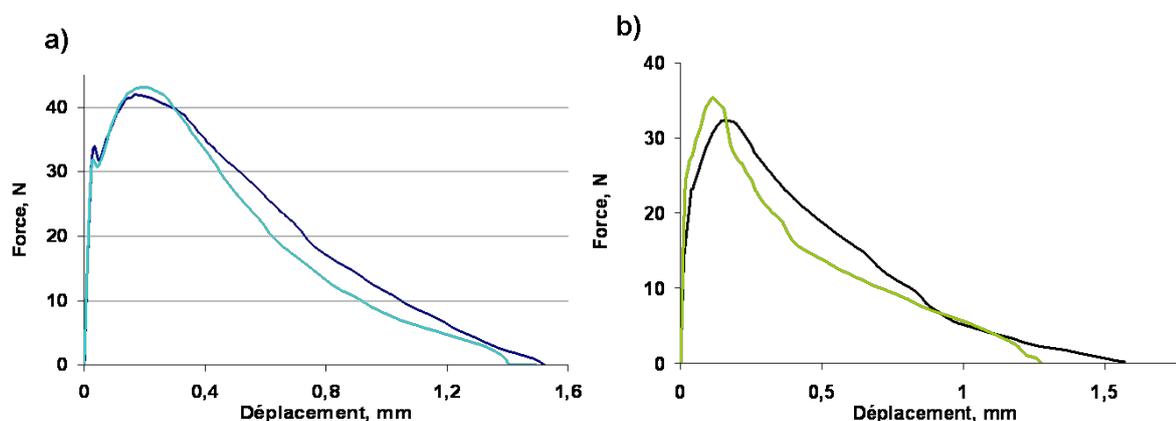


FIGURE 5.8 – a) Force vs déplacement pour la phase de séparation d'un essai d'auto-adhésion de surfaces pressées réalisé dans les mêmes conditions a) pour un même échantillon, le premier essai est représenté en bleu foncé et l'essai répété en bleu clair, b) pour deux échantillons différents

Là encore, on remarque qu'il existe une bonne répétabilité entre ces deux essais. On remarque par ailleurs un léger décrochage des courbes aux environs de 30N qui correspond au décollement de l'élastomère de l'anneau de papier siliconé avant l'amorçage de la fissure. Les résultats présentés dans ce manuscrit suivent les mêmes tendances et présentent une bonne répétabilité, pour des essais réalisés sur un même échantillon d'une même synthèse dans les mêmes conditions et suivant les mêmes paramètres. En outre, la figure 5.8b montrent les résultats des essais réalisés dans les mêmes conditions, suivant les mêmes paramètres pour deux échantillons différents issus d'une même synthèse. Ces mesures sont très proches. L'écart observé est utilisé pour établir nos barres d'erreur de résultats.

5.4 Influence du temps de contact

Principe

Dans cette partie nous abordons l'effet du temps de contact sur les résultats de séparations de surfaces pressées. L'étude ici consiste à appliquer des temps de contact différents entre les surfaces pressées d'un même échantillon : 1s, 2s, 5s, 10s, 20s, 30s, 1min, 2min, 3min, 4min, 5min, 15min, 30min, 60min, 17h. Tous les essais ont été réalisés à 33°C, 20%RH. La mise en contact de ces surfaces est effectuée à une vitesse constante v_c de 0.06mm/s et à une force de compression F_c de 40N. La séparation de ces surfaces est réalisée à une vitesse v_s de 0.3mm/s. Un temps de pause de 15 minutes est laissé entre chaque essai. Ce temps est suffisant pour permettre un retour élastique quasi-complet des échantillons.

Résultats

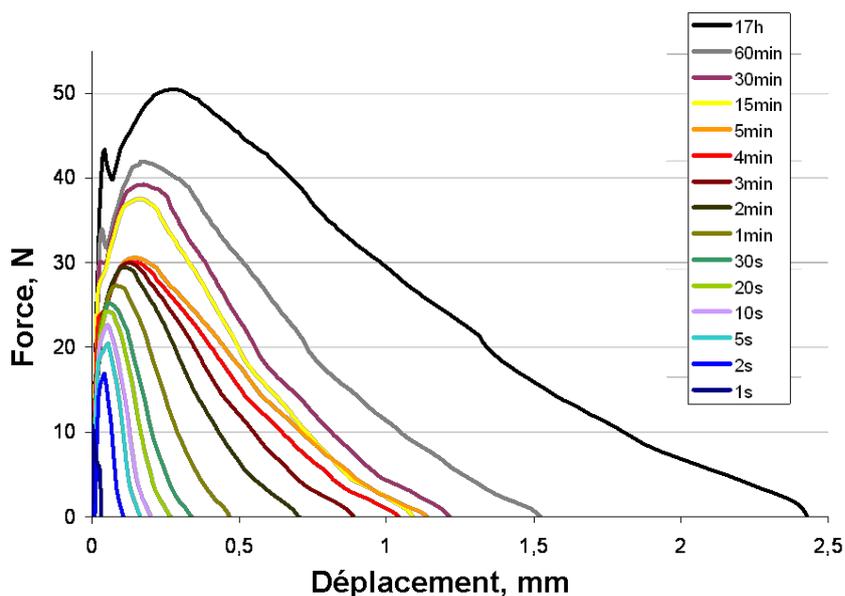


FIGURE 5.9 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces pressées après différents temps de contact.

La figure 5.9 représente les valeurs de la force en fonction du déplacement pour l'ensemble des essais réalisés à différents temps de contact. Sur la figure 5.10, sont représentées les photos correspondant à la séparation de ces surfaces pressées après 1 min, 30 minutes

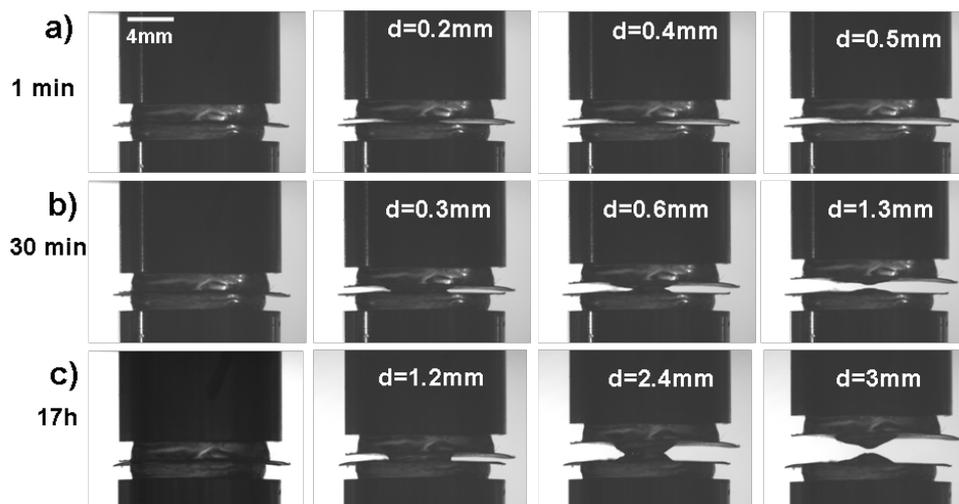


FIGURE 5.10 – Photos des profils de séparation de surfaces pressées obtenus après différents temps de contact : a) 1min, b) 30min, c) 17h.

et 17 heures de contact. Chaque photo correspond à un état de déplacement défini qui peut être relié à la figure 5.9.

Discussion

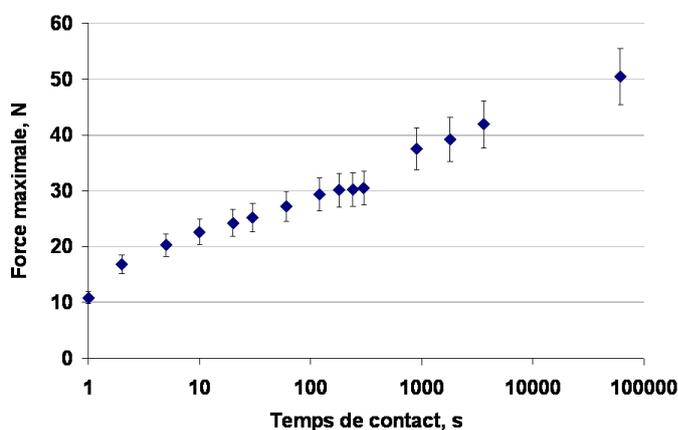


FIGURE 5.11 – Force maximale en fonction du temps de contact pour les essais d'auto-adhésion de surfaces pressées à différents temps de contact.

D'après les résultats de la figure 5.9, on remarque que plus le temps de contact augmente plus le niveau d'adhésion augmente. Afin de quantifier ces résultats d'adhésion, on procède à l'observation de deux grandeurs. Nous regardons tout d'abord l'évolution

des valeurs des forces maximales obtenues pour chaque temps de contact. Ces valeurs correspondent à l'amorce de fissure et sont données par la figure 5.11. On remarque sur cette figure une augmentation quasi linéaire de la force maximale en fonction du temps de contact.

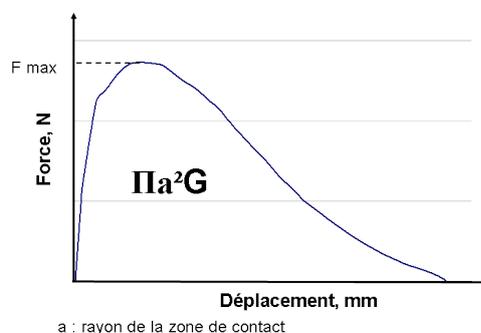


FIGURE 5.12 – Schéma explicatif de la définition de l'énergie de séparation utilisée pour notre étude.

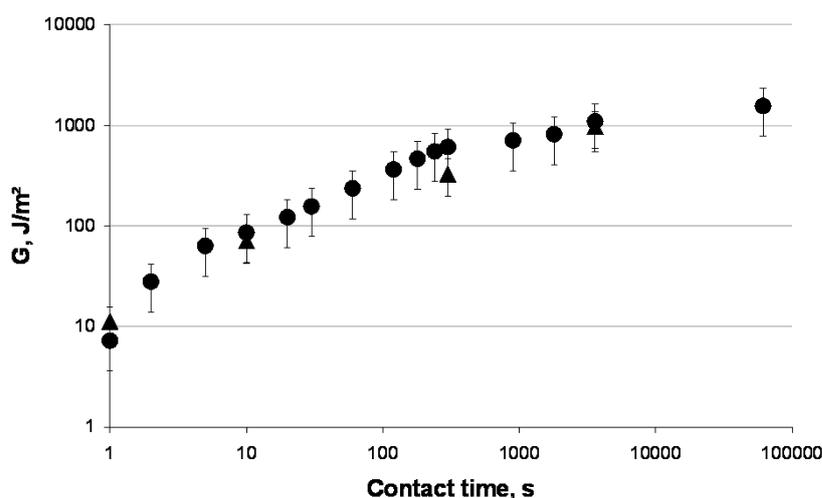


FIGURE 5.13 – Énergie de séparation G en fonction du temps de contact pour les essais d'auto-adhésion de surfaces pressées à différents temps de contact. Les deux symboles correspondent à deux échantillons différents.

La seconde observation concerne l'énergie de séparation. Cette grandeur qui représente l'énergie totale dissipée pendant cette étape de séparation. Ici, nous définissons cette énergie comme l'aire en dessous de la courbe force-déplacement divisée par l'aire de contact au travers des séparateurs en papier ($a=3\text{mm}$)(Figure 5.12) [2]. Les résultats des énergies

de séparation en fonction du temps de contact sont donnés sur la figure 5.13. On remarque que l'énergie de séparation augmente avec le temps de contact. On passe d'une énergie d'environ 10 J/m^2 pour un contact de 1s à des valeurs supérieures à 1000 J/m^2 pour 17 heures de contact.

Il est intéressant de remarquer une rupture de pente pour les courbes F_{max} et G autours de 15 minutes de contact. On peut peut-être rapprocher ce phénomène à la dynamique de relaxation de réseau. En effet, comme indiqué sur la figure 5.4b, le plateau caoutchoutique est atteint lors des contacts longs supérieurs à 15min environ. Ainsi pour les essais réalisés à Δt_c inférieur à 15min, le réseau est encore entrain de relaxer. Pour ces temps de contact courts, lorsque l'on sépare les surfaces, l'échantillon n'a pas atteint le même état selon le temps de contact plus long et pourrait expliquer le léger changement de pente.

5.5 Influence de la température

Nous étudions dans cette partie l'effet de la température d'essai. Trois échantillons (issus de la synthèse 2) ont été testés à différentes températures : 23°C , 28°C et 33°C . Les essais ont été réalisés à humidité relative faible inférieure à 20%. La mise en contact est effectuée à la vitesse v_c de 0.06mm/s et à une force de compression F_c de 80N. La séparation de chaque essai est réalisée à une vitesse v_s de 0.3mm/s après 15 min de contact.

Mise en contact

La figure 5.14 représente les résultats de la force en fonction du déplacement pour la mise en contact des surfaces pressées à une force de compression de 80N pour les trois températures différentes. Plus la température est élevée plus le matériau se déforme. En effet, l'essai à 23°C montre une déformation de l'échantillon d'environ 6%, à 28°C une déformation de 13% et à 33°C , une déformation de 20%. Ceci est attendu car le matériau devient de moins en moins rigide quand la température augmente. Cette dépendance en température est particulièrement importante dans la zone de transition. En effet, on peut observer à partir des analyses de DMTA, que les modules E' et E'' passent d'une valeur de 43MPa à 23°C à une valeur de 9MPa à 33°C .

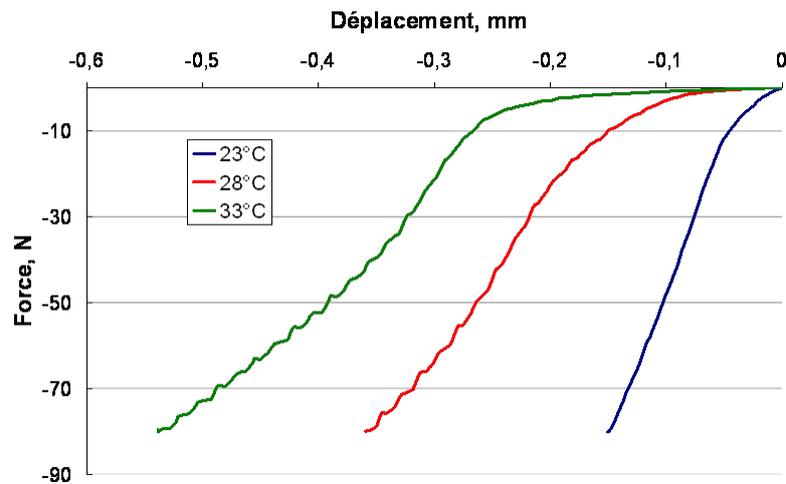


FIGURE 5.14 – Force en fonction du déplacement pour la mise en contact de deux surfaces pressées testées en auto-adhésion à trois températures différentes : 23°C en bleu, 28°C en rouge et 33°C en vert.

Contact

La figure 5.15 représente la force en fonction du temps pendant le contact des surfaces pressées de ces trois échantillons. Pendant le contact Δt_c de 15 minutes, la force de chaque échantillon décroît rapidement suivant une pente en $t^{-0.66}$ pour l'essai à 23°C, $t^{-0.55}$ pour l'essai à 28°C et $t^{-0.54}$ pour l'essai à 33°C.

Pendant le contact, la relaxation de force suit une pente différente suivant la température. Plus la température est élevée, plus le matériau relaxe rapidement, car on se situe plus loin de la T_g .

Séparation

La figure 5.16 montre les résultats de la force et du déplacement pour la séparation des surfaces pressées de ces trois échantillons testés à trois températures différentes. On remarque que plus la température augmente plus la force maximale diminue et plus le déplacement à la rupture augmente. On observe donc ici des profils de séparation différents que l'on retrouve sur la figure 5.17. A 23°C, le matériau est très proche de sa T_g . La vitesse de propagation de fissure obtenue pour la séparation des surfaces à cette température est de 9mm/s. Ceci est nettement supérieur à la vitesse de séparation (0.3mm/s). On a une propagation de fissure instable, fragile. Si on regarde la figure 5.17, on remarque que

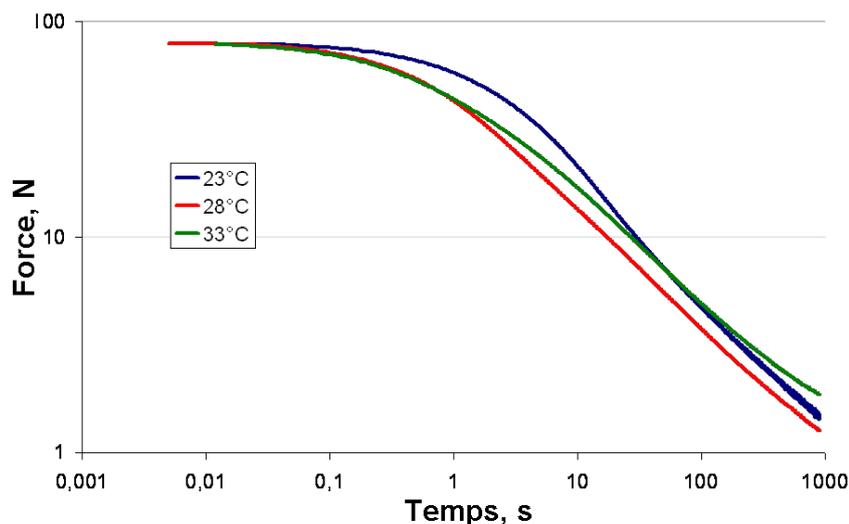


FIGURE 5.15 – Force en fonction du temps mesurée pendant le contact de deux surfaces pressées testées en auto-adhésion à trois températures différentes : 23°C en bleu, 28°C en rouge et 33°C en vert.

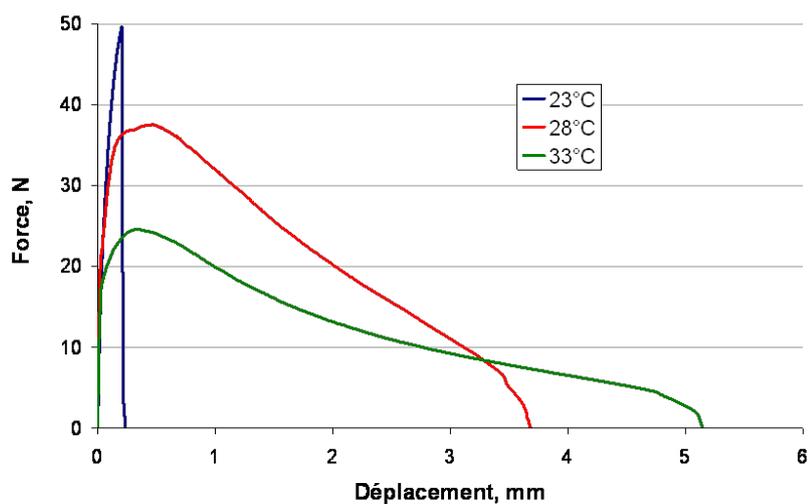


FIGURE 5.16 – Force (N) en fonction du temps (s) mesurés pour la séparation de deux surfaces pressées testées en auto-adhésion à trois températures différentes : 23°C en bleu, 28°C en rouge et 33°C en vert.

la séparation est nette et rapide, il n'est pas possible de l'observer avec notre dispositif video. Au contraire, les figures 5.17b et c représentant les essais réalisés à 28°C et 33°C montre un émoussement de fissure qui se propage ensuite par les bords. Les courbes de la figure 5.16 sont aussi plus dissipatives. Comme nous l'avons observé avec les résultats en

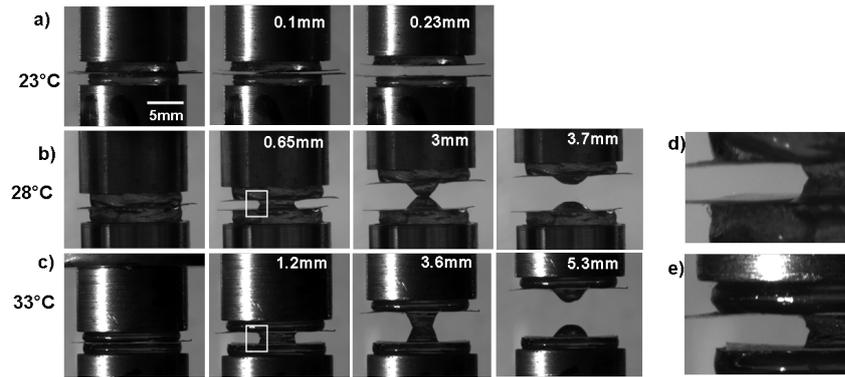


FIGURE 5.17 – Photos illustrant les profils de séparation obtenus à partir d’essais d’auto-adhésion de surfaces pressées à trois températures différentes : a) 23°C, b) 28°C, c) 33°C.

DMTA pour la zone de transition, une augmentation de la température implique la chute des valeurs des modules. D’après Hui et al. pour le cas des matériaux élastiques mous, le mode de séparation et de propagation de fissure dépend du rapport entre l’énergie de cohésion et le module élastique du matériau [3]. Le fait que le module élastique diminue avec la température expliquerait donc ces différences de profil de séparation observés.

5.6 Influence de la vitesse de séparation

Dans cette partie, nous étudions l’influence de la vitesse de séparation sur l’auto-adhésion de surfaces pressées. L’essai ici consiste à séparer trois fois le même échantillon à trois vitesses différentes : 0.3mm/s, 0.2mm/s, 0.1mm/s pour les mêmes conditions de contact. Les essais ont été réalisés à 33°C et à 20% RH. La mise en contact est effectuée à une vitesse v_c de 0.06mm/s et à une force de compression F_c de 40N. Le contact avant la séparation est de 5 minutes pour chaque essai.

La figure 5.18 montre l’évolution de la force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces pressées à trois vitesses différentes. Ici aussi des profils de séparation différents sont observés ainsi que sur la figure 5.19 montrant les profils de séparation des surfaces pressées par suivi video.

Les résultats présentés ici montrent que plus la vitesse de séparation augmente plus la force maximale augmente et plus le déplacement à la rupture diminue. Or suivant la base des équivalences temps-températures, solliciter le matériau à grande vitesse équivaut à le solliciter à basse température. Par conséquent, les modules dépendent de la vitesse de sol-

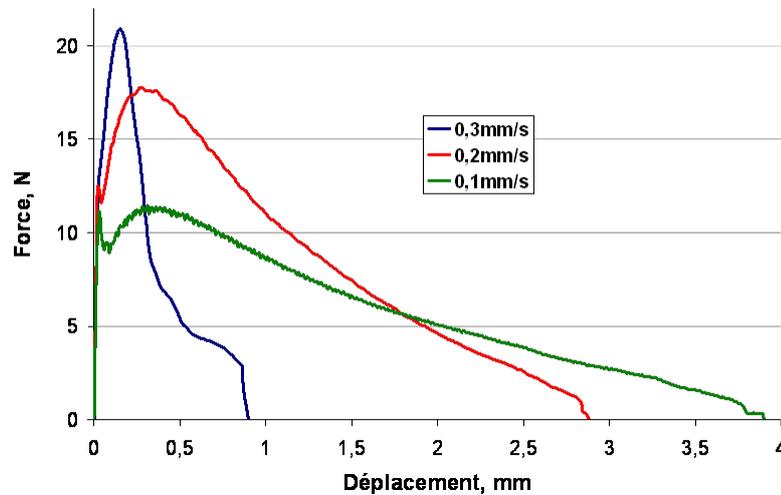


FIGURE 5.18 – Force (N) en fonction du déplacement (mm) - Séparation de surfaces pressées à trois vitesses différentes : 1) 0.3mm/s en bleu, 2) 0.2 mm/s en rouge, 3) 0.1mm/s en vert.

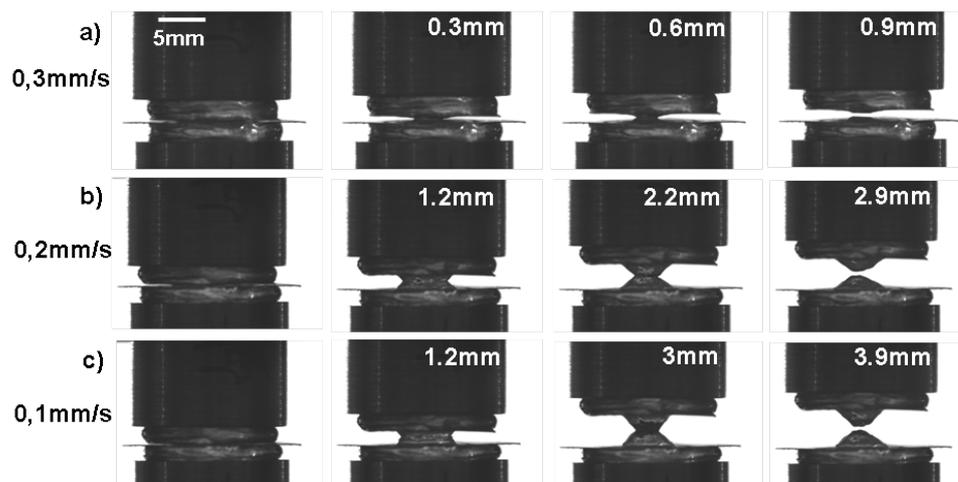


FIGURE 5.19 – Photos illustrant les profils de séparation de surfaces pressées à trois vitesses différentes : a) 0.3mm/s, b) 0.2mm/s, c) 0.1mm/s.

licitation. Plus cette dernière est importante, plus le matériau montre un comportement rigide, fragile car cela équivaut à se trouver dans un état proche de la T_g . Ces résultats confirment les précédents observés pour l'étude de l'influence de la température. Les différences de vitesse de sollicitation impliquent une modification des valeurs de modules élastiques et donc des profils de séparation de surfaces différents sont observés.

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'auto-adhésion de surfaces pressées d'élastomères supramoléculaires. Cet essai se divise en trois étapes : la mise en contact, le contact et la séparation de ces surfaces. Les résultats de ces essais pour chacune des étapes ont permis de fixer les paramètres et d'avoir des informations sur le comportement de cet élastomère en auto-adhésion. Les essais de répétabilité ont permis de s'assurer de la fiabilité des résultats pour un même essai dans des conditions données. L'étude de l'effet du temps de contact indique que plus le temps de contact est long, meilleure est l'adhésion. L'étude de l'effet de la température et de la vitesse de sollicitation a permis de mettre en valeur le fort effet de ces deux paramètres sur les profils de séparation des surfaces.

Bibliographie

- [1] M. Rubinstein and R.H. Colby. *Polymer physics*. Oxford university press, 2003.
- [2] A.C. Costa, A. Chicheb, P. Vlcek, C. Creton, and R.J. Composto. Adhesion promotion between a homopolymer probe and a glass substrate coated with a block copolymer monolayer. *Polymer*, 45 :4445–4451, 2004.
- [3] Y.Y. Lin and C.Y. Hui. Mechanics of contact and adhesion between viscoelastic spheres : An analysis of hysteresis during loading and unloading. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 40 :772–793, 2002.

Chapitre 6

Activation et désactivation de l'auto-réparation des élastomères supramoléculaires

6.1 Introduction

Le chapitre 5 nous a permis d'avoir un aperçu sur le comportement auto-adhésif de surfaces d'élastomère supramoléculaire proches de l'équilibre thermodynamique, obtenues par pressage. Le but ici est d'étudier et de caractériser expérimentalement l'auto-réparation de cet élastomère en comparant l'adhésion entre surfaces de fracture à l'adhésion entre surfaces équilibrées. Au travers de cette comparaison, notre objectif est de confirmer l'existence de mécanismes de réparation spécifiquement activés pour un contact entre surfaces endommagées. Ces mesures permettent également d'explorer comment ces surfaces actives perdent leur pouvoir auto-réparant. L'ensemble de ces résultats devrait ainsi apporter de nouveaux éléments quantitatifs pour comprendre et contrôler les mécanismes microscopiques mis en jeu lors de l'auto-réparation. Pour cela, nous avons utilisé l'approche expérimentale décrite dans le chapitre 4 qui permet la création de surfaces de fracture à partir d'un échantillon massif et l'étude de l'auto-réparation de ces surfaces de fracture.

Ce chapitre présente dans une première partie, les résultats typiques obtenus pour l'auto-réparation de surfaces de fracture. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus dans le chapitre 5 pour les surfaces pressées. Une seconde partie aborde les effets du temps de

contact sur les deux types de surfaces. Nous nous intéressons dans une dernière partie au phénomène de désactivation de l'auto-réparation afin de comprendre quels mécanismes ces systèmes supramoléculaires utilisent pour leur propriété d'auto-réparation.

6.2 Auto-réparation de surfaces de fracture - Résultats typiques.

Principe de l'essai.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, notre approche expérimentale pour l'étude des propriétés d'auto-réparation de cet élastomère supramoléculaire est effectuée via une mesure de l'adhésion entre deux surfaces de fracture de ce matériau. Obtenir des surfaces de fractures nettes, contrôlées, sans déformation du matériau est possible par la rupture fragile d'un échantillon massif. Pour cela, un échantillon massif est créé par la fusion à 80°C pendant 1h de deux surfaces issues de la mise en forme par pressage, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4. Cet échantillon est ensuite séparé à basse température (20°C) et à vitesse élevée ($1.5\text{mm/s} = 50\%h_0/s$).

Après une stabilisation pendant 12h à 20°C et à 20%RH, l'adhésion entre les surfaces de fracture est mesurée suivant le même protocole que pour les surfaces pressées c'est-à-dire : mise en contact des surfaces de fracture à une vitesse v_c de 0,06mm/s jusqu'à une force de compression F_c de 40N, maintien du contact pendant un temps Δt_c et finalement séparation des surfaces à une vitesse de v_s de 0.3mm/s.

Nous comparons ici les résultats obtenus à ceux de l'étude de l'auto-adhésion de surfaces pressées dans les mêmes conditions, suivant les mêmes paramètres et pour un contact de Δt_c de 5min. L'efficacité de l'auto-réparation est ensuite quantifiée en comparant ces mesures à la séparation d'un échantillon massif dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative et à une vitesse de 0.3mm/s.

Création de surfaces de fracture par rupture fragile

La figure 6.1 représente le profil de courbe obtenu pour la rupture de l'échantillon massif à grande vitesse et basse température. Cette figure montre l'évolution de la force en fonction du déplacement qui peut être divisée en deux parties. Tout d'abord la force

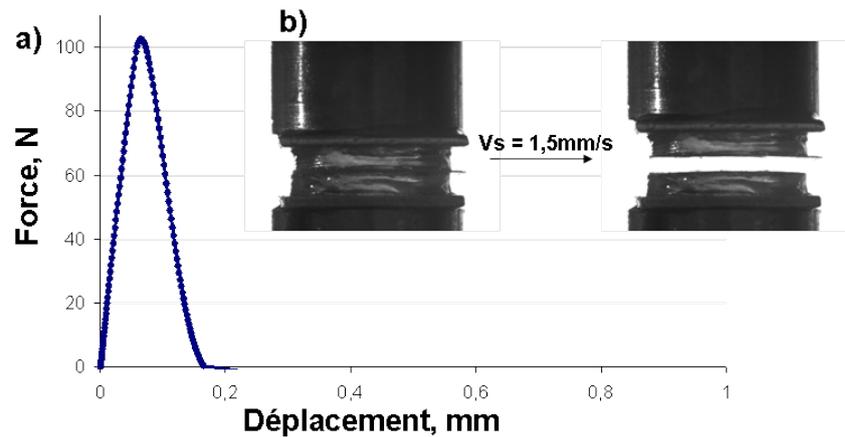


FIGURE 6.1 – Séparation d'un échantillon massif à vitesse rapide (1.5mm/s) et basses températures (20°C) pour la création de surfaces de fracture. a) Force en fonction du déplacement, b) Photos illustrant l'échantillon massif avant et après sa rupture fragile.

augmente jusqu'à un maximum de 105N pour ensuite diminuer jusqu'à zéro. La force maximale correspond à l'amorce de fissure qui se propage rapidement. A partir de ces données, on estime que la vitesse de propagation pour cette séparation est d'environ 19mm/s ce qui est très rapide et confirme donc la séparation fragile de cet échantillon. Sur cette figure sont aussi présentées deux photos montrant l'échantillon massif avant et après sa rupture. Les images sont prises à moins de 1s d'écart, le profil de propagation n'est pas observable. Par ailleurs, ces photos confirment la création de surfaces de fracture nette sans déformation notable de l'échantillon.

Mise en contact

La figure 6.2 représente les mesures de la force en fonction du déplacement pour les essais d'auto-adhésion de surfaces pressées (vert) et l'auto-réparation de surfaces de fracture (bleu). Ces deux courbes suivent la même pente de compression et atteignent des niveaux de déformation d'environ 6%. On remarque que la compression des surfaces de fracture se produit légèrement plus tôt par rapport à la compression des surfaces pressées. Ceci est du comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent à la géométrie particulière des essais. Le matériau remplit l'intérieur des anneaux séparateurs pour qu'il y ait contact des surfaces. Ce phénomène est moins important pour les surfaces de fracture car l'épaisseur des anneaux est déjà rempli pendant la fusion des surfaces pour la création

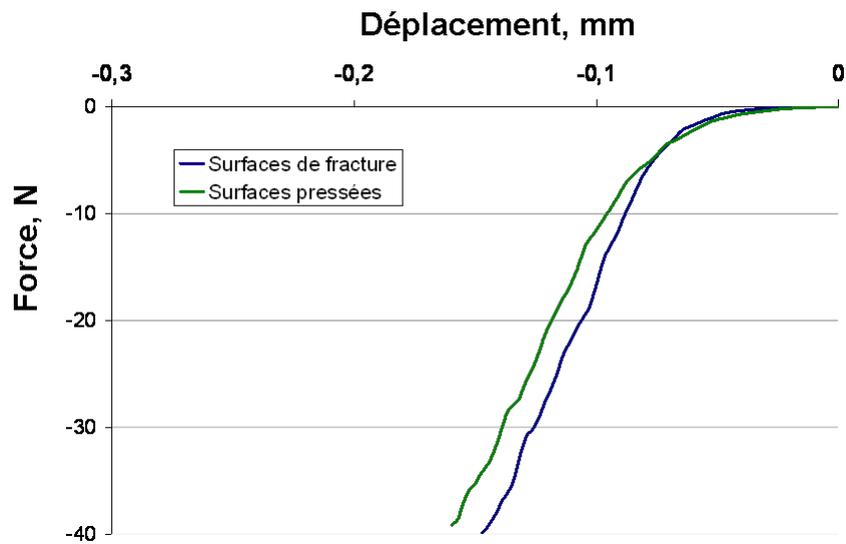


FIGURE 6.2 – Force en fonction du déplacement pour la mise en contact de deux surfaces de fracture (bleu) et deux surfaces pressées (vert).

de l'échantillon massif.

Contact

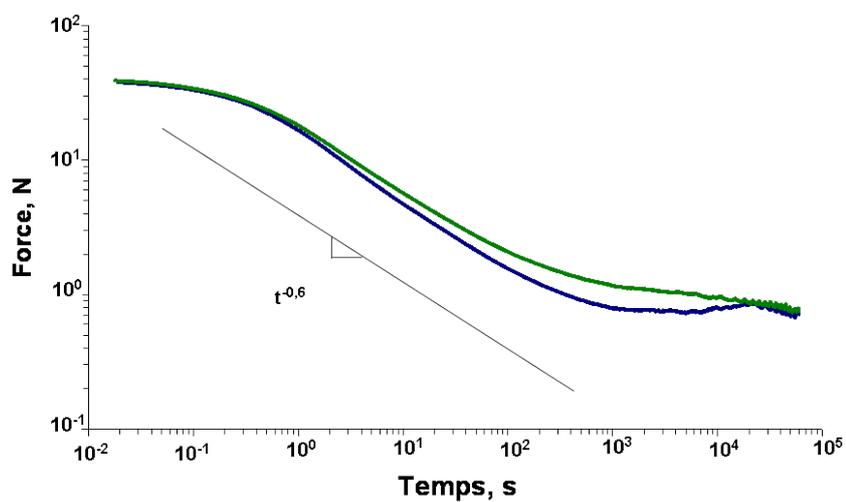


FIGURE 6.3 – Force en fonction du temps de contact pour le contact de deux surfaces de fracture (bleu) et deux surfaces pressées (vert).

La figure 6.3 représente la relaxation de la force pendant le maintien du contact de 5 minutes. Les deux courbes diminuent en suivant une pente en $t^{-0,6}$ comme nous avons

déjà pu le constater au cours des précédents essais d'auto-adhésion ou de la caractérisation thermo-mécanique. Dans les deux cas, un plateau est atteint pour des temps de contacts supérieurs à environ 1000s.

Séparation

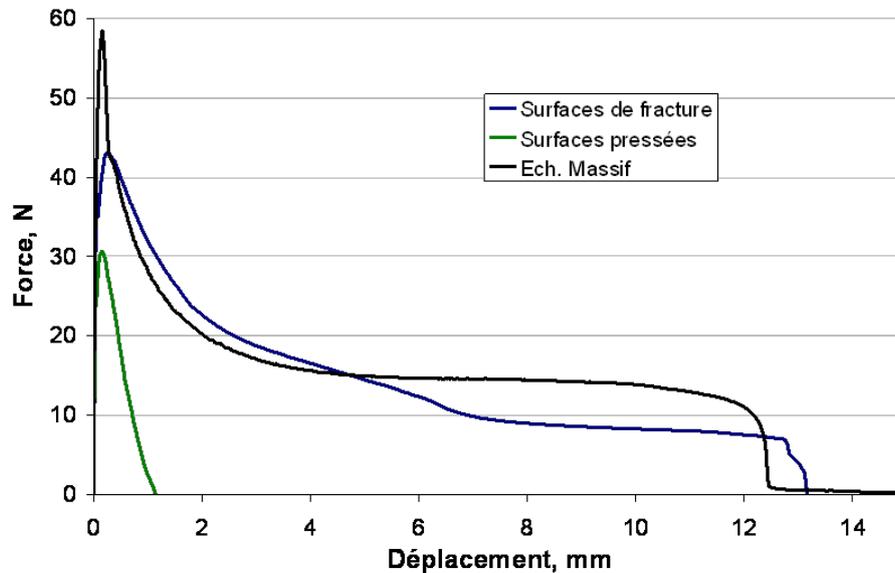


FIGURE 6.4 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de deux surfaces de fracture (bleu), de deux surfaces pressées (vert) et d'un échantillon massif (noir).

Sur la figure 6.4 sont représentées trois courbes correspondant à la séparation de trois types d'échantillons différents séparés dans les mêmes conditions (33°C , 20%RH et vitesse de séparation v_s 0.3mm/s). La courbe correspondant à la séparation de surfaces de fracture montre tout d'abord une augmentation de la force jusqu'à un maximum de 105N, correspondant à l'amorce de fissure. Cette force diminue ensuite très progressivement en formant un plateau aux environs de 10N. Cette diminution progressive correspond à séparation des deux surfaces jusqu'à un déplacement de 13mm ce qui équivaut à 400% de déformation. La courbe correspondant à la séparation de surfaces pressées présente une force maximale de 30N correspondant à l'amorce de fissure. La séparation complète est obtenue pour un déplacement d'environ 1mm, soit 50% de déformation. On remarque ici que ces deux types de surfaces génèrent deux profils de séparation nettement différents aussi bien en terme de force maximale que de déformation et de profil de courbe. Par

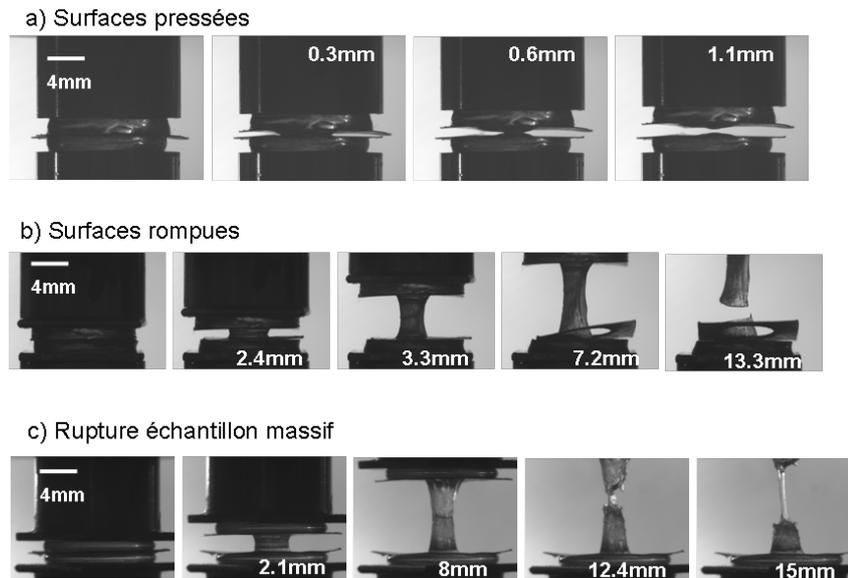


FIGURE 6.5 – Photos illustrant les profils de séparation a) de deux surfaces pressées, b) de deux surfaces de fracture et c) d'un échantillon massif

ailleurs, le profil de séparation de surfaces de fracture est très similaire à celui obtenu lors de la rupture d'un échantillon massif. Les courbes correspondantes montrent toutes les deux un profil dissipatif avec un plateau entre 10 et 15N et une déformation totale aux environs de 400%.

Ces résultats sont confirmés par les photos données par la figure 6.5 montrant les profils de séparation pour chaque type de surfaces. En effet, alors que la séparation de surfaces pressées se traduit par une propagation rapide de fissure par les bords, la séparation de surfaces de fracture, elle se caractérise par un fort émoussement de la fissure et une forte déformation de l'interface avant la séparation complète de l'échantillon. Ce même mode de séparation est observé pour la séparation de l'échantillon massif. La séparation complète de ce mode se caractérise par la création de cavités au niveau de l'interface qui grossissent avec la séparation et entraînent la formation de fibrilles.

Ces essais ont été réalisés dans des conditions identiques et l'historique thermique pour les surfaces de fracture et celles pressées est le même comme il a été précisé dans le chapitre 4. Ceci suggère que ces différences observées pour la séparation de ces deux types de surfaces proviennent de l'interface et qu'il existe des forces d'adhésion nettement supérieures pour les surfaces non équilibrées issues de fracture. De plus, les profils de séparation des surfaces de fracture et d'un échantillon massif sont très proches. Ainsi,

dans ces conditions d'essai, un contact de 5 minutes permet déjà d'obtenir une réparation quasi-complète.

6.3 Influence du temps de contact

Afin d'observer plus en détails ces phénomènes obtenus pour la séparation de surfaces pressées et de surfaces de fracture, une étude sur l'influence du temps de contact a été réalisée pour les deux synthèses.

- La **synthèse 1** a subi des temps de contact de : 1s, 2s, 5s, 10s, 20s, 30s, 1min, 5min et 17h. Les essais pour cette synthèse ont été réalisés à une température de **33°C** et une humidité relative de 20%. La mise en contact est effectuée à une vitesse de 0.06mm/s et une force de compression de **40N**. La séparation est effectuée à une vitesse de 0.3mm/s.

- La **synthèse 2** a subi des temps de contact de 1s, 2s, 5s, 10s, 30s, 1min, 5min, 1h et 65h. Les essais ont été réalisés à **28°C** et 20%RH. La mise en contact est effectuée à une force de **80N** et à une vitesse de 0.06mm/s. La vitesse de séparation est toujours de 0.3mm/s.

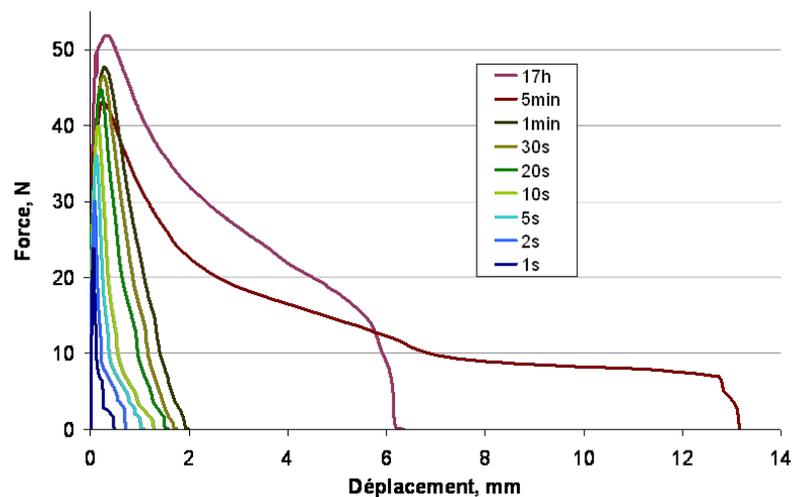


FIGURE 6.6 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de deux surfaces de fracture issues de la synthèse 1 après différents temps de contact.

Les figures 6.6 et 6.7 représentent les résultats obtenus pour la séparation de surfaces de fracture issues des synthèses 1 et 2 respectivement après différents temps de contact. Ces deux synthèses ont été testées à une température équidistante de 28°C de leur T_g .

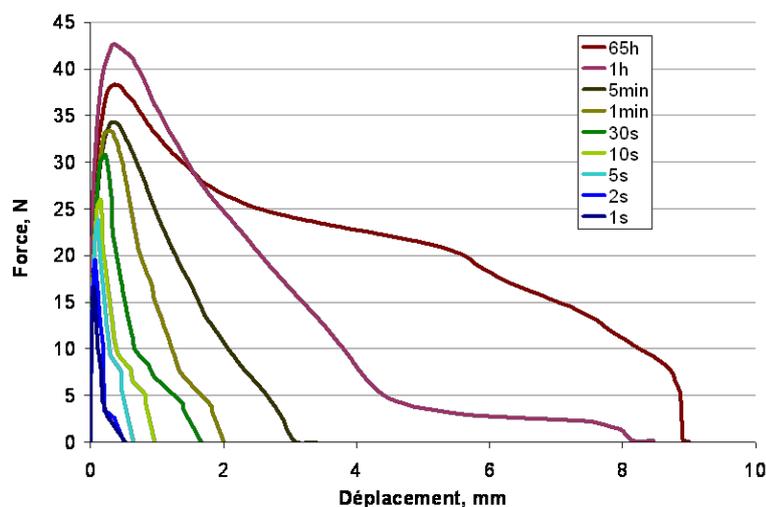


FIGURE 6.7 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de deux surfaces de fracture issues de la synthèse 2 après différents temps de contact.

D'après ces résultats, on peut constater que plus le temps de contact augmente, meilleure est l'adhésion.

Cependant, la courbe de la synthèse 1 correspondant à 17h de contact chute plus rapidement que celle correspondant à 5min. Cet effet est dû à la présence d'un défaut qui a accéléré la séparation lors du contact de 17h. Malgré l'extrême soin porté pour conserver l'alignement, la remise en contact après création des surfaces de fracture est parfois inhomogène ce qui peut provoquer une séparation inégale et instable. Plus généralement, la maîtrise et la répétabilité des essais d'auto-réparation sont moins bonnes que celles des essais d'auto-adhésion pour lesquels les surfaces sont parfaitement lisses et parallèles.

Afin de mieux quantifier ces résultats, nous observons les résultats en terme de force maximale et d'énergie de séparation. Les valeurs des forces maximales obtenues en fonction du temps de contact pour les deux synthèses sont données par la figure 6.8. Dans les deux cas de synthèse, on peut noter que la force maximale augmente progressivement avec le temps de contact. La différence observée pour les valeurs des forces maximales des deux synthèses vient du fait que ses deux synthèses ne sont pas rigoureusement identiques.

Regardons l'effet du temps de contact sur les énergies de séparation. L'énergie de séparation, nous le rappelons, est définie ici par l'aire en dessous de la courbe force vs déplacement divisée par l'aire de contact. Les énergies de séparation obtenues pour différents temps de contact sont représentées sur la figure 6.9 pour la synthèse 1 et sur la

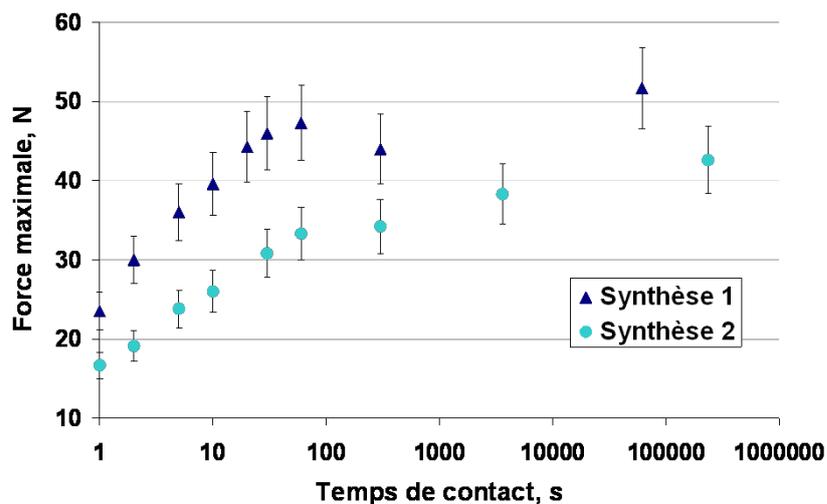


FIGURE 6.8 – Force maximale en fonction du temps de contact correspondant à la séparation de surfaces de fracture après différents temps de contact pour la synthèse 1 en bleu foncé et la synthèse 2 en bleu clair.

figure 6.10 pour la synthèse 2. De façon générale, ces figures montrent que plus le temps de contact augmente plus les valeurs des énergies de séparation G pour les deux types de surfaces augmentent. De plus, on remarque que les valeurs de G pour les surfaces de fracture sont d'un ordre de grandeur plus grandes que celles des surfaces pressées. Or les surfaces connaissent le même historique et ont subi les mêmes conditions d'essai (Chap.4). Ceci confirme l'existence de force d'adhésion supérieures pour le cas des surfaces de fracture. Ces résultats révèlent l'activation d'un pouvoir auto-réparant lors d'un endommagement. Nous avons obtenu des résultats semblables avec d'autres types d'endommagement tels que l'abrasion ou le coupage de l'interface à l'aide d'un rasoir, mais les géométries et paramètres utilisés sont moins contrôlés.

Par ailleurs, les valeurs d'énergie pour les surfaces de fracture tendent vers une valeur maximale de saturation correspondant à la valeur de l'énergie de séparation d'un échantillon massif (représenté par un trait en pointillé sur les figures 6.9 et 6.10). Ces résultats permettent d'estimer l'efficacité de l'auto-réparation par comparaison avec la séparation d'un échantillon massif dans les mêmes conditions. Pour ces conditions d'essai, on remarque qu'il suffit par exemple pour la synthèse 1 de quelques minutes de contact pour obtenir une auto-réparation quasi complète. Bien sûr cela dépend des conditions et paramètres d'essai.

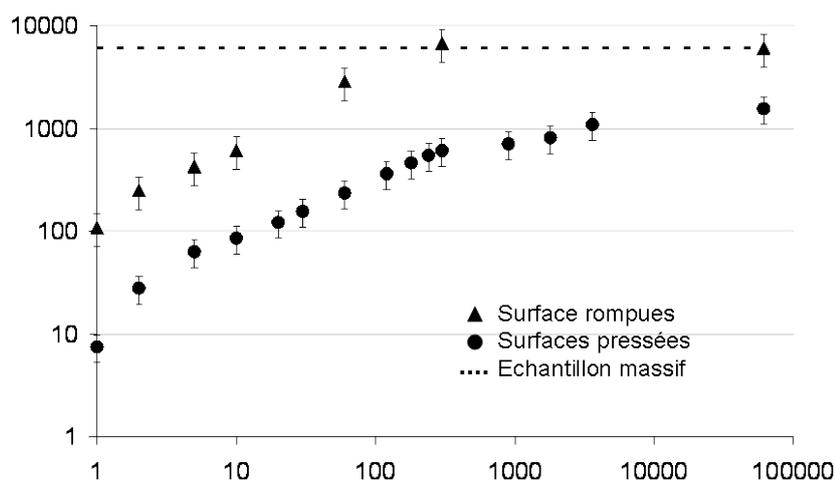


FIGURE 6.9 – Energie de séparation G en fonction du temps de contact pour des surfaces de fractures, des surfaces pressées et un échantillon massif issus de la synthèse 1.

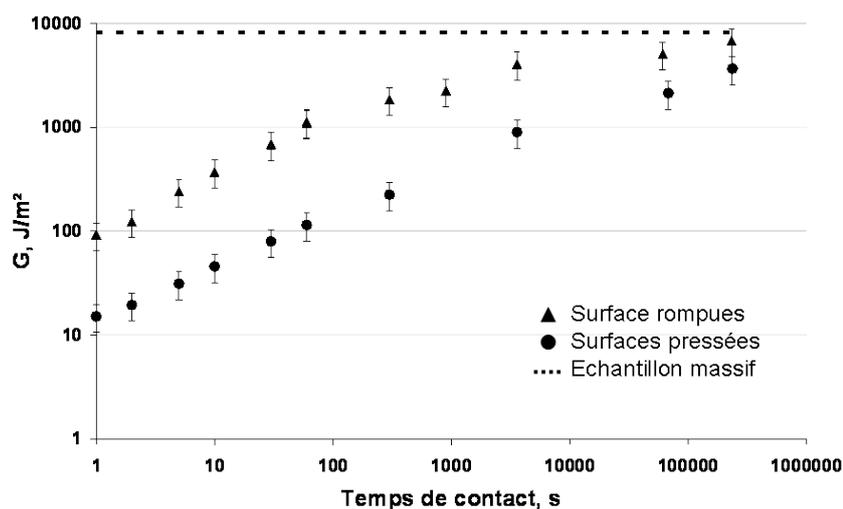


FIGURE 6.10 – Energie de séparation G en fonction du temps de contact pour des surfaces de fractures, des surfaces pressées et un échantillon massif issus de la synthèse 2.

6.4 Désactivation de l'auto-réparation

Les résultats précédents ont permis de mettre en évidence l'activation de l'auto-réparation par l'endommagement du matériau. Il serait intéressant de savoir comment passer de la propriété d'auto-réparation à celle d'auto-adhésion. Les premières études de Cordier et al. sur cet élastomère montrent que les surfaces de fracture perdent leur pouvoir auto-réparant lorsqu'elles restent séparées pendant des temps trop longs et que

cette désactivation est accélérée si on élève la température [1]. Le but ici est d'étudier ce phénomène de façon plus quantitative. Pour cela nous étudions l'effet de la température sur les surfaces de fracture avant leur remise en contact. Dans notre cas, une attention particulière porte sur la décorellation entre les effets de températures sur les surfaces et sur l'échantillon massif. En effet, comme nous l'avons observé dans le chapitre 2 sur la caractérisation de l'échantillon en DSC, chauffer le matériau implique son séchage et donc une modification de son comportement mécanique. Pour séparer l'effet de ce séchage des changements liés à la désactivation des surfaces, trois types d'essais ont été réalisés :

- Un premier essai consiste à tester ces surfaces en auto-réparation puis à les stocker à température ambiante (23°C) pendant 12 heures avant de les tester à nouveau.
- Un deuxième essai consiste à tester des surfaces de fracture en auto-réparation après la rupture. Après cet essai, ces surfaces sont recuites pendant 2 heures à 90°C puis testées à nouveau. Elles sont ensuite stockées pendant 12h à 23°C puis testées à nouveau.
- Un dernier essai consiste à tester deux surfaces pressées en auto-adhésion, à les recuire 2h à 90°C et les laisser stabiliser 12h à 23°C pour les tester à nouveau.

Stockage à 23°C

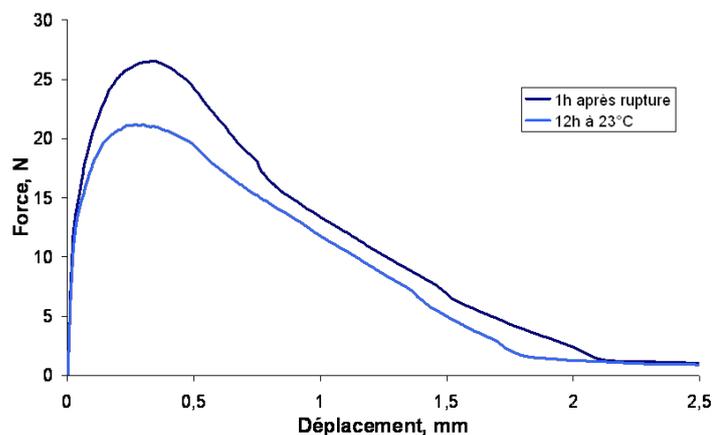


FIGURE 6.11 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces de fracture testées en auto-adhésion 1 heure après rupture (bleu foncé) et après 12h à 23°C (bleu clair).

La figure 6.11 représente les courbes de force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces de fracture testées 1 heure après la rupture et après 12h de stockage à 23°C. Ces essais ont été réalisés sur un échantillon issu de la synthèse 2 à 33°C, 20%RH,

la mise en contact à une vitesse v_c de 0.06mm/s avec une compression de 40N. Le temps de contact est de 1 min et la vitesse de séparation v_s est de 0.3mm/s. On remarque ici que stocker les surfaces de fracture à 23°C pendant au moins 12 heures n'a que peu affecté les propriétés d'auto-réparation du matériau. La force maximale atteinte a diminué de 20% et l'énergie de séparation d'environ 20%.

Recuit à 90°C et stabilisation de surfaces de fracture

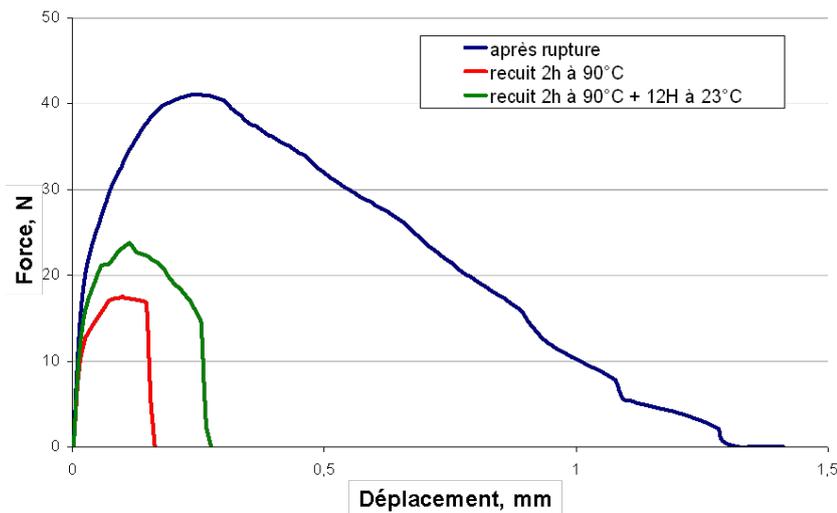


FIGURE 6.12 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces de fracture testées en auto-adhésion 1 heure après rupture (bleu foncé), après 2h à 90°C (rouge) et après 2h à 90°C + 12h à 23°C (vert).

La figure 6.12 présente les courbes de force en fonction du déplacement obtenues pour un essai d'auto-réparation de surfaces de fracture réalisé à 33°C, 20%RH. La mise en contact est effectuée à une vitesse v_c de 0.06mm/s avec une compression de 40N. Le contact est maintenu pendant 1 min et la séparation des surfaces est effectuée à une vitesse v_s de 0.3mm/s. Cette figure montre trois courbes. Une première représente la séparation de surfaces de fracture juste après la rupture fragile de l'échantillon massif. Ce profil de séparation se caractérise par une force maximale d'environ 40N et d'un déplacement maximale de 1.3mm atteint à la séparation complète des surfaces. Une deuxième courbe montre la séparation de ces surfaces après un recuit à 90°C pendant 2 heures dans une étuve avec un dessicant. Une diminution de la valeur de la force à 16N et du déplacement à 0.2mm est alors observée ce qui suggère que le recuit a affecté les propriétés auto-

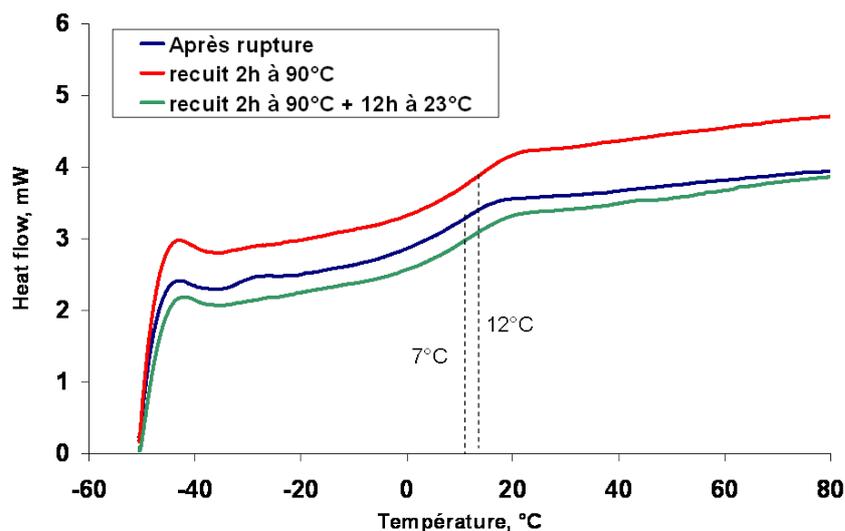


FIGURE 6.13 – Analyse calorimétrique différentielle pour un échantillon testé avant recuit à 90°C (bleu foncé), après 2h à 90°C (rouge) et après 2h à 90°C + 12h à 23°C (vert).

réparatrices du matériau. Cet effet doit néanmoins être dissocié de l'effet de séchage observé en caractérisation DSC (Chap2). Une équilibration en humidité du matériau est donc nécessaire. Or, nous venons de voir que stocker les surfaces à 23°C pendant 12h n'affecte que très peu les propriétés d'auto-réparation. Pour permettre aux échantillons recuits de s'équilibrer en humidité et de retrouver le comportement mécanique d'avant le recuit, les échantillons recuits sont stockés à 23°C pendant 12h. L'efficacité de cette équilibration est vérifiée par des analyses en DSC réalisées sur des échantillons soumis au même protocole de traitement thermique. Les résultats, donnés par la figure 6.13, montrent une élévation de la T_g d'environ 5°C après le recuit et un retour à la T_g initiale après 12h de stabilisation à 23°C et 20%RH.

Nous avons ensuite réitéré l'essai d'auto-réparation pour les échantillons recuits et stabilisés. Les résultats de séparation obtenus sont illustrés par la troisième courbe de 6.12. Cette courbe indique que la stabilisation amène une légère amélioration des propriétés adhésives mais que ces dernières restent bien inférieures aux résultats obtenus après la rupture. Ces résultats indiquent que le recuit de surfaces de fracture accélère fortement la désactivation des propriétés d'auto-réparation du matériau et que ce phénomène provient d'une évolution au niveau de la surface et non d'une modification des propriétés mécaniques du matériau. Cette forte dépendance de la désactivation à la température est très probablement liée à la proximité de la transition vitreuse. Ceci suggère que les

mécanismes en jeu sont gouvernés par la mobilité moléculaire et que la désactivation ne provient pas d'une contamination par l'atmosphère environnant.

Recuit à 90°C et stabilisation de surfaces de pressées

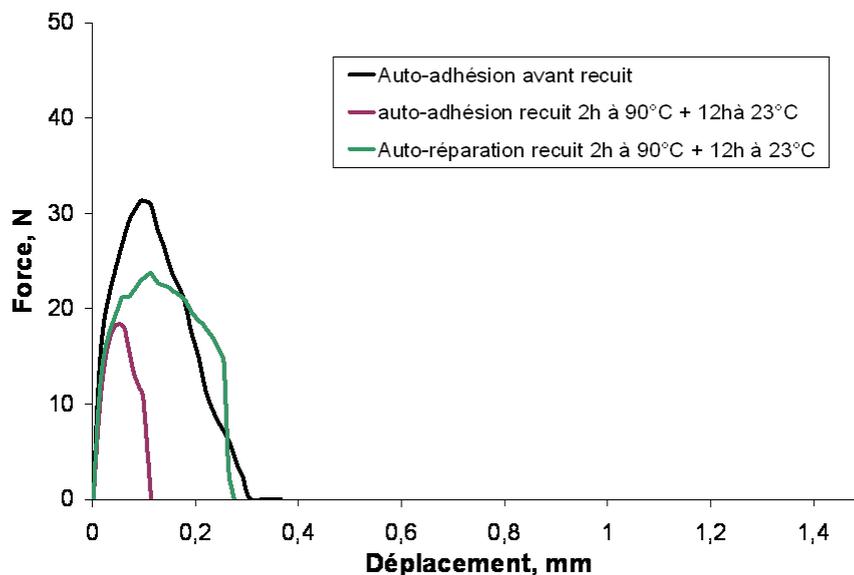


FIGURE 6.14 – Force en fonction du déplacement pour la séparation de surfaces de fracture testées en auto-adhésion après 2h à 90°C + 12h à 23°C (vert), pour la séparation de deux surfaces pressées avant recuit (bleu foncé) et après 2h à 90°C + 12h à 23°C (bleu clair).

Ainsi, un recuit des surfaces de fracture implique une perte des propriétés d'auto-réparation due à une modification ou une restructuration des surfaces de fracture. Afin de quantifier cette perte et de la comparer avec les surfaces pressées, nous réalisons un recuit de 2h à 90°C et une stabilisation à 23°C pendant 12h de ces surfaces pressées. La figure 6.14 présente les résultats obtenus pour la séparation de surfaces pressées avant et après le recuit, ainsi que la courbe de séparation de surfaces de fracture après le recuit de 2h à 90°C et une stabilisation provenant de la figure 6.12.

On remarque tout d'abord qu'un recuit de surfaces pressées modifie légèrement les propriétés adhésives de ces surfaces. Par ailleurs, en comparaison avec la séparation de surfaces de fracture après recuit, ces résultats sont du même ordre de grandeur et restent nettement inférieurs à ce qu'on peut obtenir pour la séparation de surfaces de fracture sans recuit. Ces résultats confirment donc qu'appliquer un recuit sur les surfaces de fracture

affecte leurs propriétés auto-réparatrices. Les niveaux d'adhésion obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les surfaces pressées.

Ces résultats suggèrent donc que la désactivation de cette propriété d'auto-réparation est possible par traitement thermique des surfaces de fracture. La désactivation ne provient pas d'une contamination de la surface mais plutôt de sa restructuration pour des temps longs ou des températures élevées. Par ailleurs, ces mesures mettent en évidence une différence entre le temps de désactivation qui est plus lent (plusieurs jours) par rapport à la vitesse de réparation (quelques minutes). Ceci suggèrent donc qu'il existe des mécanismes différents entre l'activation et la désactivation de cette propriété d'auto-réparation. Le fait de chauffer accélère la désactivation, donc les mécanismes de désactivation sont liés à la capacité des chaînes à se réorganiser. Malgré cela les temps de désactivation sont longs par rapport aux temps de vie des liaisons hydrogène même par rapport au temps de relaxation du réseau qui est de l'ordre de 1000s mesuré lors du contact. Cette cinétique particulièrement lente de désactivation peut sans doute être expliquée par le fait que le réseau est structuré en nanophases comme nous l'avons vu au chapitre 2. La diffusion des oligomères peut être fortement gênée dans une telle structure ralentissant ainsi la réorganisation des groupements associatifs.

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'existence de propriétés adhésives entre surfaces de fracture nettement supérieures à celles entre surfaces pressées équilibrées thermodynamiquement. En quelques heures, les surfaces de fracture atteignent des niveaux d'énergies de séparation comparable à celles d'un échantillon massif. Or ces surfaces ont subi la même historique thermique et sont testées dans les mêmes conditions. Ceci confirme l'existence de mécanismes d'auto-réparation spécifiques aux surfaces endommagées. L'utilisation de traitements thermiques ont montrés que la désactivation du pouvoir auto-réparant est fortement accélérée par des recuits à hautes températures (90°C). Ces mesures suggèrent que la désactivation provient de mécanismes de restructuration des surfaces de fracture et n'est pas le résultat d'une contamination due à l'exposition des surfaces à l'atmosphère. Par ailleurs, il a été observé que ces mécanismes à l'origine de l'activation agissent plus rapidement que ceux de la désactivation. En effet, alors que

l'activation de l'auto-réparation est possible en quelques heures voir quelques minutes, sa désactivation peut prendre plusieurs jours. Par ailleurs, les temps très longs de désactivation mesurés pourraient être s'expliquer par un effet de la structuration de l'élastomère. Cette structuration implique des mouvements moléculaires au sein du réseau coûteux en temps et en énergie. Une perspective intéressante de cette étude serait d'utiliser ce protocole pour évaluer la vitesse de désactivation à différentes températures. La combinaison de ces résultats avec des observations plus microscopiques pourrait également apporter de nouveaux éléments pour mieux comprendre et contrôler les mécanismes à l'origine de l'auto-réparation.

Bibliographie

- [1] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451 :977–980, 2008.

Quatrième partie

Etude des propriétés auto-adhésives
pour d'autres types de réseaux.

Chapitre 7

Etude des propriétés d'auto-adhésion de réseaux hybrides

7.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous explorons les propriétés adhésives d'un autre type de réseau élastomère : les réseaux époxy hybrides qui combinent des points de réticulation covalents et physiques à base de liaisons faibles réversibles. Avec l'essor de la chimie supramoléculaire, de nombreux réseaux comportant des liaisons non covalentes ont été conçus exploitant divers types d'interactions telles que les interactions de Coulomb [1, 2, 3], les liaisons hydrogènes [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], la complexation des métaux [11, 12], l'empilement- π [13] (Chap.1). Un grand nombre de travaux se concentrent surtout sur des systèmes comportant des groupes de liaisons hydrogène auto-complémentaires et directionnels pour lesquels la synthèse et le greffage sont particulièrement accessibles [14, 15, 16, 17].

La combinaison de cette chimie des réseaux supramoléculaires avec les chimies des réseaux covalents traditionnels pourrait ouvrir une large gamme de nouveaux matériaux fonctionnels. En particulier, les résines époxy sont des réseaux organiques extrêmement répandus dans l'industrie présentant un faible coût et facilement fonctionnalisables. La fabrication de réseaux époxy hybrides comportant une fraction de liaison faibles et réversibles a été explorée récemment par D. Montarnal et al. [18, 19]. Pour cela, la chimie des urées cycliques a été combinée à celle des époxy afin de créer une résine possédant aussi bien des points de réticulation chimiques (covalents) que des liaisons physiques (liaisons hydrogène). La synthèse de ce matériau est facilement réalisable en trois étapes et

le protocole développé permet, via un contrôle de la stoechiométrie des éléments et l'utilisation d'un catalyseur, de moduler la densité de points de réticulation chimiques et de groupes supramoléculaires associatifs. En particulier, des réseaux hybrides avec un comportement élastomère peuvent être obtenus en utilisant des résines époxy dites 'basse T_g ' pour lesquelles la transition vitreuse se situe sous la température ambiante.

Une des propriétés visée avec l'introduction de liaisons physiques dans les réseaux époxy est la capacité du réseau à réparer une partie de son endommagement. Plus généralement, on peut s'attendre à ce que la présence de liaisons faibles et réversibles modifie les performances dynamiques et adhésives de ces matériaux. Pour étudier ces effets, nous avons utilisé une approche expérimentale proche de celle développée pour l'étude des élastomères supramoléculaires et comparé les propriétés d'auto-adhésion de trois systèmes époxy à basse T_g . La structure de ces trois systèmes est illustrée sur la figure 7.1. Le premier système est une résine époxy classique non modifiée pour laquelle la réticulation chimique est complète. Le second système est un réseau hybride obtenu à partir de la même résine époxy et dans lequel une fraction des liaisons covalentes a été remplacée par des liaisons réversibles hydrogène via le greffage de groupements auto-associatifs UDETA. Ce réseau hybride diffère du réseau classique en deux points : une partie des liaisons sont de nature non-covalente réversible et le réseau modifié comporte des défauts topologiques, notamment des chaînes pendantes dont le nombre dépend de la quantité de UDETA introduite. Pour décorrélérer les effets liés à chacune de ces différences, un troisième système a été conçu dans lequel seul les défauts de réseau ont été créés. Ce réseau est obtenu avec un protocole de synthèse semblable à celui des réseaux hybrides mais en remplaçant les groupements auto-associatifs par des groupements non-associatifs (dodécylamine).

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord brièvement le protocole de synthèse de ces trois systèmes, qui suit celui développé lors de la thèse de D. Montarnal [18]. Ces systèmes sont caractérisés en DSC, DMA et traction uniaxiale. Enfin, nous étudions les propriétés auto-adhésives de ces matériaux en utilisant un dispositif proche de celui développé pour l'étude des élastomères supramoléculaires. Pour comparer les propriétés des trois systèmes, deux types d'essais ont été réalisés : comparaison de l'auto-adhésion à même température (45°C) et comparaison de l'auto-adhésion à même distance de T_g ($T_g+30^\circ\text{C}$).

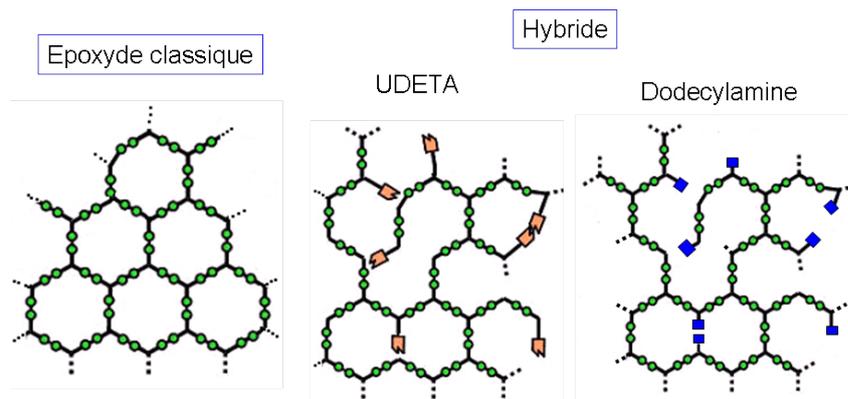


FIGURE 7.1 – Représentation schématique des systèmes qui sont étudiés en auto-adhésion

7.2 Synthèse : Matériaux et méthodes

Le protocole de synthèse de ces systèmes a été développé par D. Montarnal lors de ses travaux de thèse [18] puis repris ici pour notre étude. La synthèse de ces systèmes est réalisée en trois étapes :

- 1) Réaction des acides gras avec UDETA ou dodécylamine,
- 2) Solubilisation du catalyseur : acétate de zinc,
- 3) Réaction avec la résine époxy : diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA).

Pour les deux systèmes modifiés, la quantité de groupements UDETA ou Dodécylamine est la même et est déterminée de sorte que ces groupements se greffent sur 20% des extrémités COOH des acides gras utilisés pour la synthèse du réseau. Les systèmes étudiés seront donc nommés comme suit : '0%' pour le système sans ajout de groupement et ne contenant que des acides gras, le catalyseur et la résine époxy, '20%UDETA' pour le système modifié par l'ajout d'UDETA, '20%DA' pour le système modifié par l'ajout de dodécylamine.

7.2.1 Réseau hybride avec groupements associatifs : 20%UDETA

Première étape : Réaction entre le mélange d'acide gras et les stickers UDETA

Dans un réacteur, on introduit 45 g de mélange d'acide gras Pripol® 1040 [masse molaire par COOH 296 g/mol, taux de dimère (23%), trimère (77%)] et 3.93 g d'UDETA [masse molaire par NH₂ 129,2 g/mol], soit un rapport molaire [NH₂]/[COOH] de 20% (Cf. Figure 7.2). La réaction est effectuée sous agitation mécanique et balayage d'azote

(320 mL/min) à 150°C pendant 2h30.

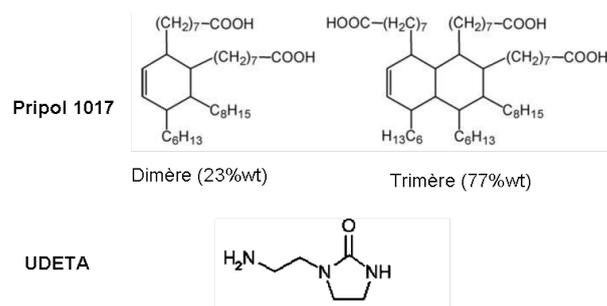


FIGURE 7.2 – Eléments utilisés lors de la première étape de la synthèse d'un époxy hybride : 20%UDETA. Source : D. Montarnal [18]

Deuxième étape : Solubilisation du catalyseur

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 42.28 g du mélange synthétisé dans l'étape 1 et 1.16 g d'acétate de zinc dihydraté [masse molaire 219,5 g/mol] (Cf. Figure 7.3), soit un rapport molaire [Zn]/[COOH] restants de 0,05. Le mélange est mis sous vide, puis chauffé par paliers de 110°C à 170°C pendant 3h.

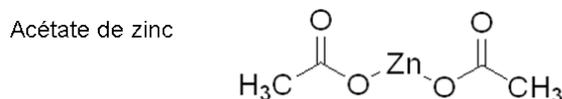


FIGURE 7.3 – Catalyseur utilisé pendant la deuxième étape : Acétate de zinc.

Troisième étape : Réaction avec la résine époxy

Dans un bécher en téflon, on ajoute 20.15 g du mélange obtenu à la fin de la seconde étape et 8.76 g de diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) [masse molaire par époxy 174 g/mol] (pour un rapport [COOH]restants/[époxy] proche de 1) (Cf. Figure 7.4). Le mélange est homogénéisé par chauffage à 130°C sous agitation mécanique.

7.2.2 Réseau hybride avec groupements non associatifs : 20%DA

Première étape : Réaction entre le mélange d'acide gras et dodécylamine

Dans un réacteur, on introduit 45 g de mélange d'acide gras Pripol® 1040 [masse molaire par COOH 296 g/mol, taux de dimère (23%), trimère (77%)] et 5.649 g de dodé-

Diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)

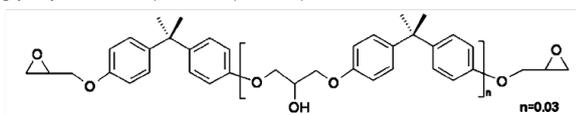


FIGURE 7.4 – Résine époxy utilisée pour la troisième étape : diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA)

cylamine [masse molaire par NH_2 185.35 g/mol] (Cf. Figure 7.5), soit un rapport molaire $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ de 20%. La réaction est effectuée sous agitation mécanique et balayage d'azote (320 mL/min) à 150°C pendant 2h30. Le mélange est ensuite moulé sous presse à 130°C pendant 12h.

dodécylamine

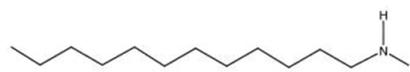


FIGURE 7.5 – Dodécylamine utilisé à la place de UDETA pendant la première étape de la synthèse de 20%DA.

Deuxième étape : Solubilisation du catalyseur

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 40 g du mélange synthétisé dans l'étape 1 et 0.91g g d'acétate de zinc dihydraté [masse molaire 219,5 g/mol] (Cf. Figure 7.3), soit un rapport molaire $[\text{Zn}]/[\text{COOH}]$ restants de 0,05. Le mélange est mis sous vide, puis chauffé par paliers de 110°C à 170°C pendant 3h.

Troisième étape : Réaction avec la résine époxy

Dans un bécher en téflon, on ajoute 20g du mélange préparé obtenu à la fin de la deuxième étape et 8.69 g de diglycidyléther du bisphénol A DGEBA [masse molaire par époxy 174 g/mol] (Cf. Figure 7.4) (pour un rapport $[\text{COOH}]_{\text{restants}}/[\text{époxy}]$ proche de 1). Le mélange est chauffé 130°C sous agitation mécanique. Le mélange est ensuite moulé sous presse à 130°C pendant 12h.

7.2.3 Réseau époxy hybride non modifié : 0%

Première étape : Réaction entre le mélange d'acide gras et le catalyseur acétate de zinc

Dans un ballon de 250mL, on introduit 45g de mélange d'acide gras Pripol® 1040 [masse molaire par COOH 296 g/mol, taux de dimère (23%), trimère (77%)] et 5.14g d'acétate de zinc dihydraté [masse molaire 219,5 g/mol] (rapport molaire [Zn]/[COOH] de 0,05). Le mélange est mis sous vide, puis chauffé par paliers de 110°C à 170°C pendant 3h.

Deuxième étape : Réaction avec la résine époxy

Dans un bécher en téflon, on ajoute 15.75g du mélange obtenu dans l'étape précédente avec 9.25 g de DGEBA [masse molaire par époxy 174 g/mol] (pour un rapport [COOH]restants/[époxy] proche de 1). Le mélange est chauffé à 130°C sous agitation mécanique. Le mélange est ensuite moulé sous presse à 130°C pendant 12h.

7.3 Caractérisation thermo-mécanique

7.3.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle DSC a été défini précédemment dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Deux des synthèses présentées ci-dessus ont été analysées en DSC à l'aide d'un dispositif DSC de type SC 2920 TA Instruments. Un cycle de chauffage allant de -50°C à 160°C a été appliqué sur les échantillons à une vitesse de 10°C/min.

Les échantillons prélevés dans chacune des synthèses pour les analyses étaient préalablement stockés dans un dessiccateur à température ambiante et sous 20% d'humidité relative pendant une semaine avant les mesures.

Sur la figure 7.6, sont représentés les résultats d'analyse DSC pour deux synthèses 0% et 20%DA. Les courbes obtenues mettent en évidence l'existence d'une transition vitreuse aux environs de 2°C (+/- 5°C) pour 20%DA et 12°C (+/-5°C) pour 0%. La température de transition vitreuse pour 20%UDETA est mesurée à l'aide des résultats de $\tan \delta$ de l'analyse mécanique dynamique DMTA présentée dans le paragraphe suivant.

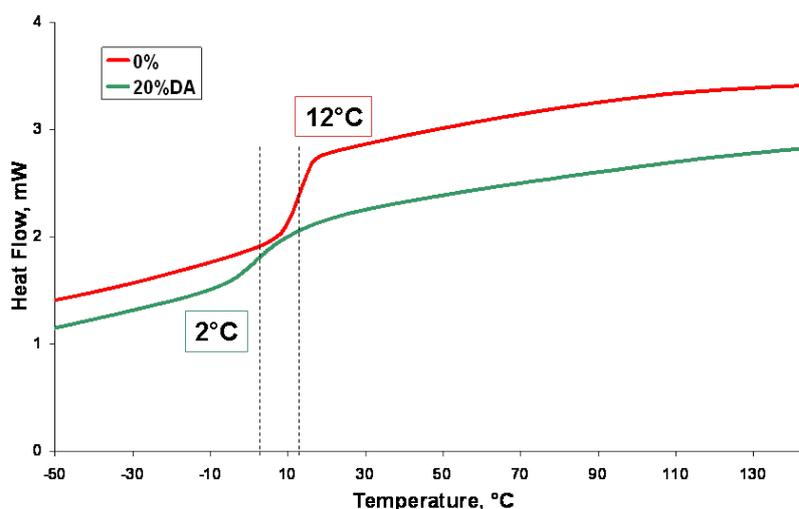


FIGURE 7.6 – Analyse calorimétrique différentielle pour les systèmes 20%DA et 0%.

7.3.2 Analyse mécanique dynamique (DTMA)

Le principe de l'analyse mécanique dynamique DTMA a été présenté précédemment dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Les trois systèmes ont été analysés en DMTA sur une gamme de température allant de -60°C à 150°C à une fréquence de 1Hz. Les analyses ont été réalisées sur un analyseur mécanique dynamique de type DMA Q800 en mode tension film. Les échantillons prélevés sur chaque synthèse ont été stabilisés dans un dessiccateur à 24°C , 20%RH pendant une semaine avant leur analyse.

Les figures 7.7 et 7.8 présentent respectivement les modules E' et E'' et la $\tan \delta$ en fonction de la température pour les trois systèmes étudiés. Ces résultats montrent une zone de transition entre l'état vitreux et le plateau caoutchoutique s'étendant de 0°C à 50°C pour chaque système. Les températures de transition vitreuse sont de 2°C pour 20%DA, 15°C pour le 20%UDETA et 12°C pour le 0%. Cependant les valeurs des modules au plateau sont très différentes pour ces trois systèmes : 9MPa pour 0%, 3MPa pour 20%UDETA et 0.5MPa pour 20%DA.

La valeur du module du plateau caoutchoutique pour le système 0% est supérieure aux deux autres. Ceci est en accord avec nos attentes étant donné que le module élastique augmente avec la densité de réticulation et que le système 0% est un réseau époxy non modifié sans défaut, il est donc plus rigide que les deux autres systèmes. Par contre, on remarque que la valeur du module au plateau du 20%DA est nettement inférieure à celle

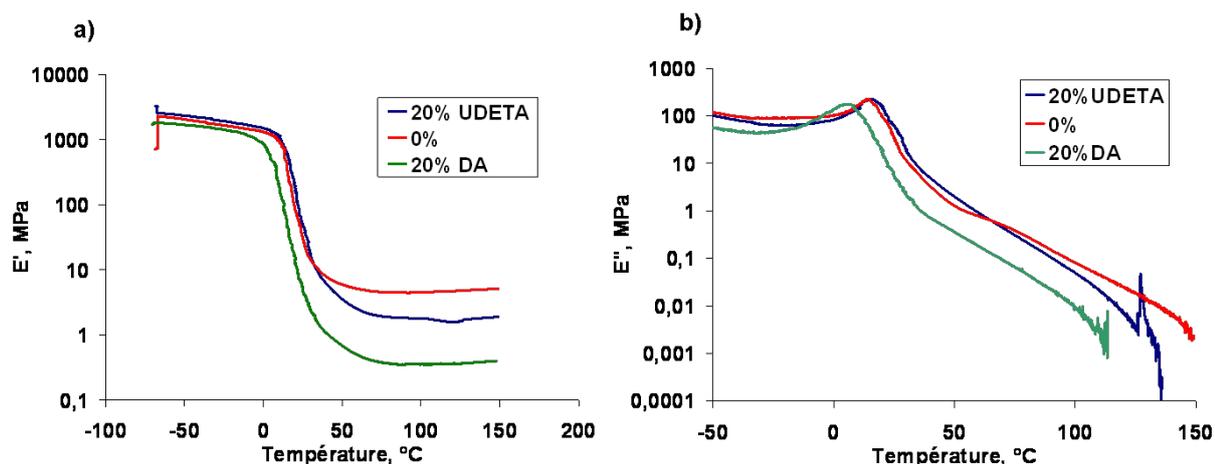


FIGURE 7.7 – a) Valeurs des modules de conservation E' et b) de perte E'' en fonction de la température obtenus par l'analyse mécanique dynamique des trois synthèses : 0% en rouge, 20% UDETA en bleu et 20% DA en vert

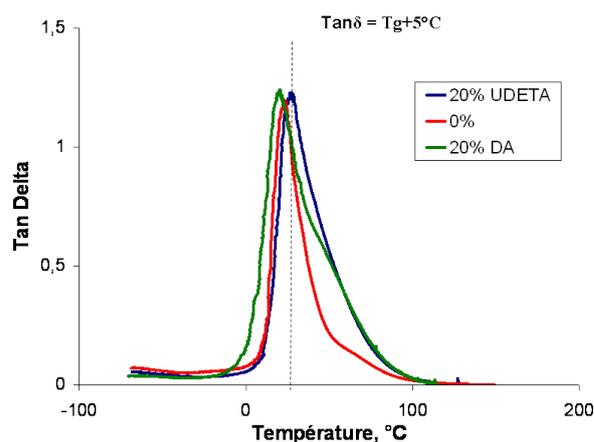


FIGURE 7.8 – Valeurs de $\tan \delta$ en fonction de la température obtenues par l'analyse mécanique dynamique des trois synthèses : 0% en rouge, 20% UDETA en bleu et 20% DA en vert

du 20% UDETA. Ces deux réseaux contiennent des défauts, des chaînes pendantes. Même si on s'attend à ce que la présence de groupements associatifs pour le 20% UDETA implique un module élastique un peu plus élevé, cette différence semble ici très élevée par rapport à celles mesurées dans des synthèses précédentes. Pour cette raison, on peut soupçonner que les topologies de ces deux réseaux ne sont pas rigoureusement équivalentes.

7.3.3 Traction monotone

Un essai de traction monotone est réalisé en vue d'étudier les propriétés mécaniques du matériau. L'essai consiste à soumettre une éprouvette de section rectangulaire (cf Figure 7.9) à une force ou une déformation uniaxiale longitudinale et à mesurer la déformation ou la force induite durant l'essai.

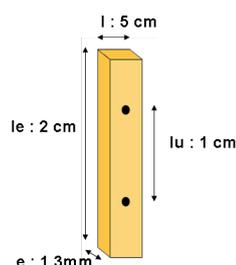


FIGURE 7.9 – Dimensions de l'éprouvette de traction utilisée, l_e : longueur entre les mors, l_u : longueur utile, l : largeur, e : épaisseur

Les essais de traction sont réalisés sur une machine de traction Instron équipée d'une cellule de 500N et d'une étuve. Les trois systèmes sont testés à $T_g + 30^\circ\text{C}$ c'est à dire : 45°C pour 20%UDETA, 42°C pour 0% et 32°C pour 20%DA. Chaque éprouvette est chauffée à la température de l'essai pendant au moins 30min avant la traction. La traction est effectuée à une vitesse imposée de 0,2mm/s soit $10\%l_e/s$ pour atteindre une déformation de 30% de l_e ie environ 6mm puis un maintien en déformation pendant 10 minutes. La force induite pendant la traction et la relaxation est mesurée et permet d'en déduire les valeurs de la contrainte vraie et des modules de relaxation.

On suppose ici qu'on travaille à volume constant, la contrainte vraie est alors définie par $F\lambda/S_0$ et représente la contrainte subie par le matériau à chaque instant. L'évolution de la contrainte vraie en fonction de λ pour chaque système étudié est donnée sur la figure 7.10a. Le module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps est donné sur la figure 7.11, il est défini par $G(t) = (F(t)/S_0).(\lambda/(\lambda - 1))$.

Les résultats de contrainte vraie obtenus pour les trois systèmes montrent trois courbes de différentes pentes. Le système 0% présente un module de 4.6MPa, le 20%UDETA un module de 1.0MPa et le 20%DA un module de 0.6MPa. Le système 0% est donc plus rigide que les deux autres. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus en DMA présentés précédemment. Par ailleurs, sur la figure 7.10b qui correspond à un zoom des courbes contrainte en fonction de λ pour les premières valeurs de contrainte vraie, on remarque un

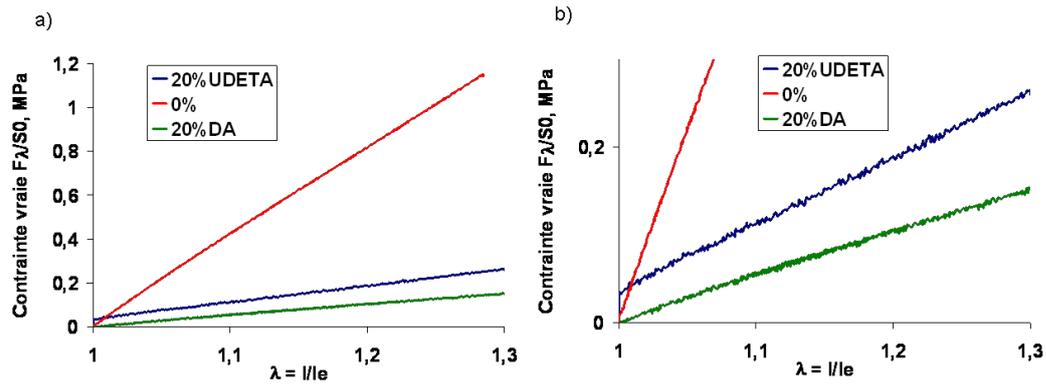


FIGURE 7.10 – a) Contrainte vraie en fonction de l/l_e pour les essais de traction des trois systèmes : 0% en rouge, 20%UDETA en bleu et 20%DA en vert, b) Zoom de la courbe pour les faibles valeurs de contrainte.

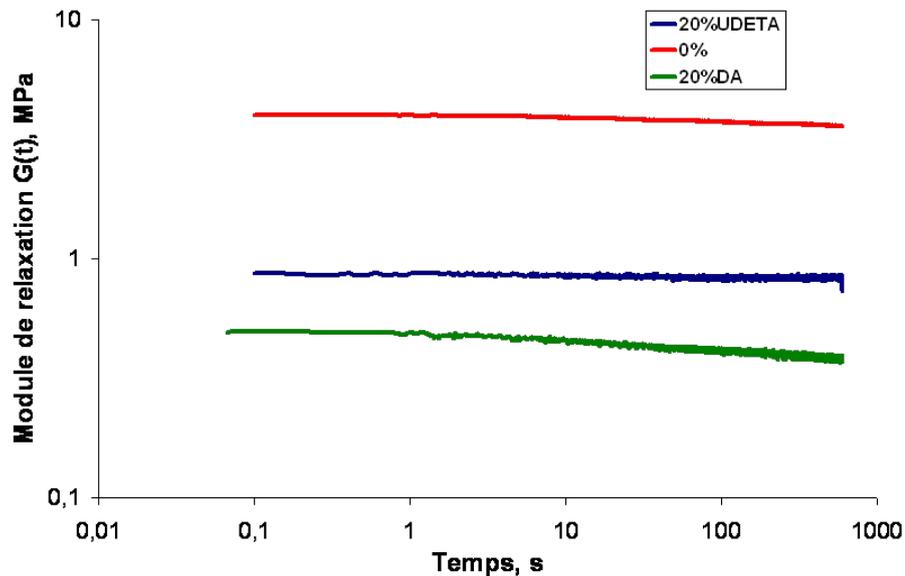


FIGURE 7.11 – Module de relaxation $G(t)$ en fonction du temps pour les essais de traction des trois systèmes : 0% en rouge, 20%UDETA en bleu et 20%DA en vert.

décalage de 0.01MPa pour la courbe 20%UDETA. Ce décalage proviendrait d'un artefact de mesure de la machine (glissement entre les mors). Par ailleurs, si on néglige ce décalage, on retrouve ici la différence de rigidité qui est supérieure pour 20%UDETA comme nous l'avons observé précédemment en DMTA.

Le suivi de la relaxation du matériau, représenté sur la figure 7.11 montrent que ces trois systèmes relaxent très rapidement. Les valeurs des plateaux obtenus sur cette figure

sont proches des valeurs obtenues des plateaux caoutchoutiques en DMTA : 4MPa pour 0%, 0.9MPa pour 20%UDETA et 0.5 pour 20%DA. Ici aussi, les données du 0% confirment que l'on a un matériau plus rigide que les deux autres. Mais il reste une incertitude quand aux données concernant 20%DA pour lequel le niveau de contrainte est particulièrement faible par rapport à 20%UDETA.

7.4 Caractérisation de l'auto-adhésion des réseaux hybrides.

Ces systèmes sont testés en auto-adhésion suivant un protocole semblable à celui développé pour l'étude de l'auto-réparation des élastomères supramoléculaires. Cette étude est réalisée de deux façons différentes : à une même température (45°C) et à une même distance de T_g ($T_g+30^{\circ}\text{C}$)

7.4.1 Principe

Approche expérimentale

Le but de l'étude ici est d'évaluer l'effet de la modification du réseau époxy sur leurs propriétés auto-adhésives. Les essais d'auto-adhésion réalisés précédemment avec des élastomères supramoléculaires ont permis de comparer différentes surfaces en fonction de différents paramètres (Température, vitesse, temps de contact). L'approche expérimentale utilisée ici est très similaire. Deux surfaces sont mises en contact pendant un temps et dans une géométrie bien définie et sont ensuite séparées comme illustré sur la figure 7.12. La géométrie des échantillons est axisymétrique en forme de disque. Afin d'avoir un contrôle sur la mise en contact et la séparation des surfaces, des anneaux de papier siliconné jouant le rôle de séparateur sont ajoutés sur chaque surface.

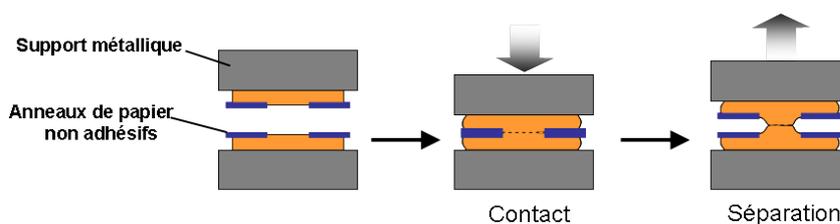


FIGURE 7.12 – Principe de l'essai d'auto-adhésion des systèmes hybrides.

contrôlée. Les essais sont réalisés dans une étuve adaptée à la machine (Cf. Figure 7.13). Il est possible d'observer et de filmer les essais en cours en positionnant une caméra devant la fenêtre de l'étuve.

Protocole expérimental

Comme pour l'étude de l'auto-adhésion des élastomères supramoléculaires, l'essai consiste à mettre en contact les surfaces de deux échantillons placés en vis à vis à une vitesse v_c de 0.05mm/s et à les comprimer jusqu'à atteindre une force F_c de 50N. Les surfaces sont maintenues en contact à déplacement constant pendant un temps Δt_c puis séparées à une vitesse v_s de 0.3mm/s. Les résultats des essais présentés ensuite ont été réalisés à deux température différentes : à une même température de 45°C et à $T_g+30^\circ\text{C}$. Les trois étapes constituant le cycle d'essai d'auto-adhésion sont représentées sur les figures 7.14 et 7.15.

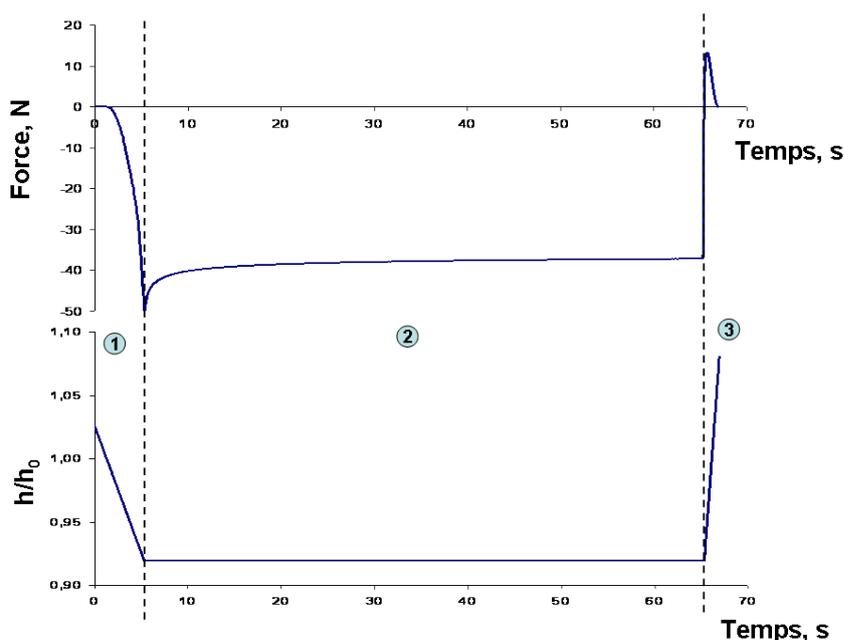


FIGURE 7.14 – Evolution de la force et de h/h_0 en fonction du temps pour un essai d'auto-adhésion de deux surfaces issues du système 20%DA pour les trois étapes de l'essai 1) Mise en contact, 2) contact et 3) séparation des surfaces.

La figure 7.14 représente l'évolution de la force et du taux de compression de h/h_0 (h hauteur de l'échantillon à un instant donné, h_0 hauteur initiale de l'échantillon) en fonction du temps pour un essai typique d'auto-adhésion sur le système 20%DA. Les

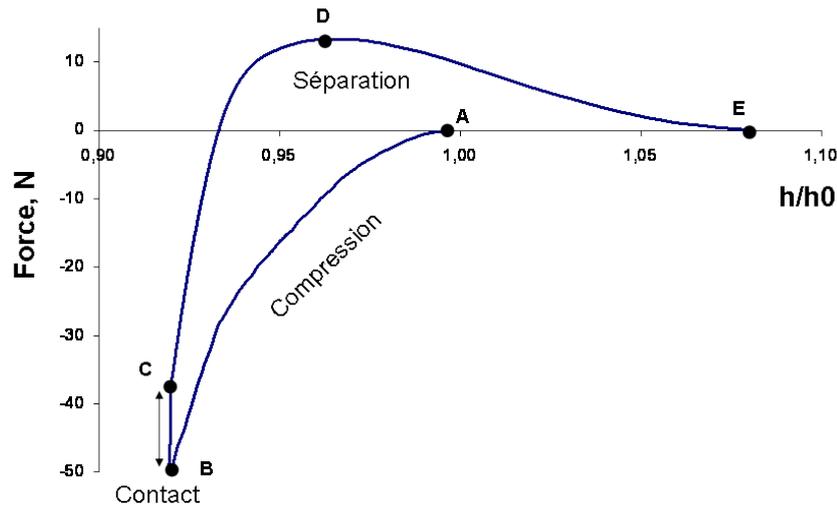


FIGURE 7.15 – Evolution de la force en fonction de h/h_0 pour un essai d'auto-adhésion de deux surfaces issues du système 20%DA.

résultats obtenus peuvent se diviser en 3 parties : la mise en contact des surfaces, le maintien du contact à la déformation obtenue et finalement la séparation des surfaces. La figure 7.15 représente l'évolution de la force en fonction de h/h_0 pour un cycle d'essai d'auto-adhésion. Cette courbe est divisée en 4 parties. Une première entre les points A et B correspond à la mise en contact des surfaces. La deuxième partie entre les points B et C correspond à l'étape de contact de ces surfaces. La quatrième étape correspond au début de la phase de séparation qui commence dans un état encore sous compression, la force augmente jusqu'à un maximum correspondant à l'amorce de fissure. Finalement la dernière étape entre les point D et E correspondant à une diminution de la force jusqu'à la séparation complète des deux surfaces. Les résultats d'essais d'auto-adhésion pour les trois systèmes étudiés (0%, 20%UDETA et 20%DA) sont détaillés ci-dessous.

7.4.2 Résultats

Mise en contact

La figure 7.16 représente la force en fonction du déplacement au cours de la mise en contact des trois systèmes à $T_g+30^\circ\text{C}$. La mise en contact s'effectue par compression jusqu'à une force F_c de 50N. Au terme de cette mise en contact, chaque système atteint un niveau de compression caractérisé par le déplacement mesuré correspondant à un niveau de déformation différent. La déformation du 0% est d'environ 6%, celle du 20%UDETA

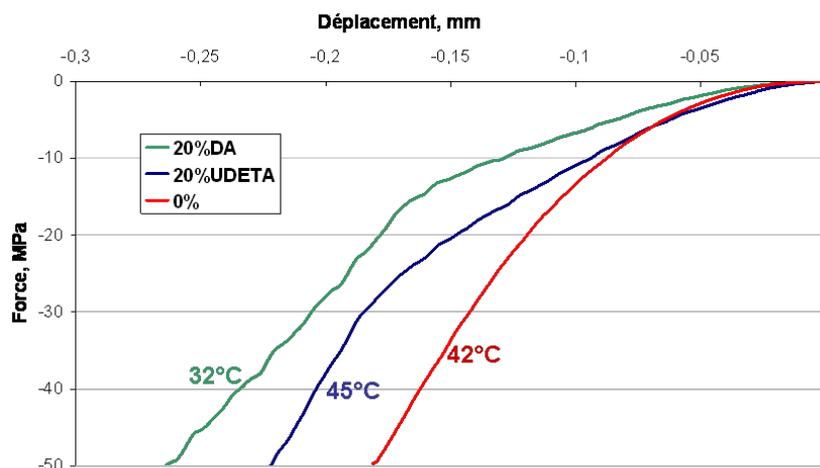


FIGURE 7.16 – Mise en contact pour des trois systèmes étudiés à $T_g+30^\circ\text{C}$: 45°C pour 20%UDETA, 42°C pour 0% et 32°C pour 20%DA. ($F_c = 50\text{N}$ et $v_c = 0.05\text{mm/s}$.)

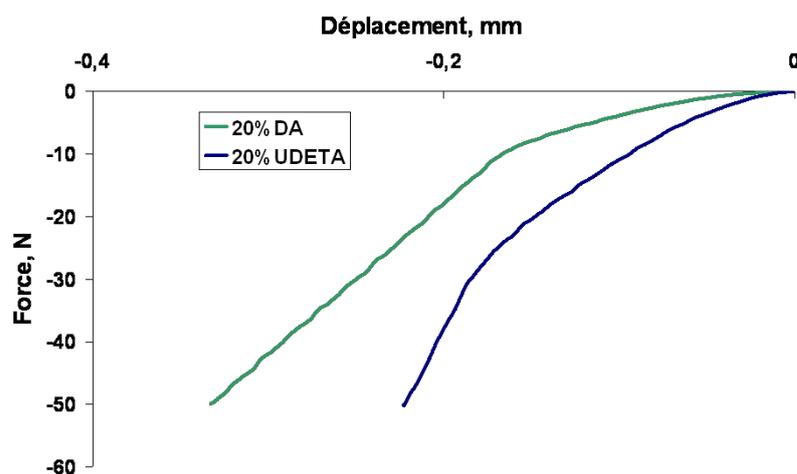


FIGURE 7.17 – Mise en contact pour 20%UDETA et 20%DA à la même température $T=45^\circ\text{C}$. ($F_c = 50\text{N}$ et $v_c = 0.05\text{mm/s}$).

est d'environ 8% et celle du 20%DA est d'environ 10%. La figure 7.17 représente la force en fonction du déplacement pour la mise en contact des systèmes 20%UDETA et 20%DA à une même température. La mise en contact est ici aussi effectuée par une compression jusqu'à $F_c=50\text{N}$. La déformation obtenue pour 20%UDETA est de 8% et pour 20%DA est de 12%.

Les courbes de mise en contact à $T_g+30^\circ\text{C}$ représentées sur la figure 7.16 montrent une

rupture de pente pour 20%UDETA et 20%DA qui n'apparaît pas sur la courbe du 0%. Cette rupture de pente indique que les surfaces de l'échantillon sont parfaitement mise en contact comme déjà nous l'avons déjà vu pour les élastomères supramoléculaires). Or les résultats des essais de DMTA et de traction ont montré que le système 0% est nettement plus rigide que les deux autres systèmes. Les paramètres définis pour la mise en contact des surfaces ne sont pas adaptées pour l'étude du 0%, en effet nous n'avons un contact parfait. Avoir un contact parfait nécessiterait un taux de compression trop grand pour les deux autres échantillons et aurait pour conséquence de les endommager. Pour cela, la perspective d'un essai à taux de déformation imposé semble être une solution à ce problème de mise en contact du 0%. Aucun résultat exploitable et comparable aux deux autres systèmes n'a donc été obtenu pour ce système. Les ruptures de pente sont aussi observées sur les courbes de la figure 7.17 pour un essai à même température. Ces résultats de mise en contact montrent que quelle que soit la température d'essai, le 20%DA se comprime nettement plus pour une même force de compression. Ceci va dans le sens des résultats obtenus en DMTA et traction.

Contact

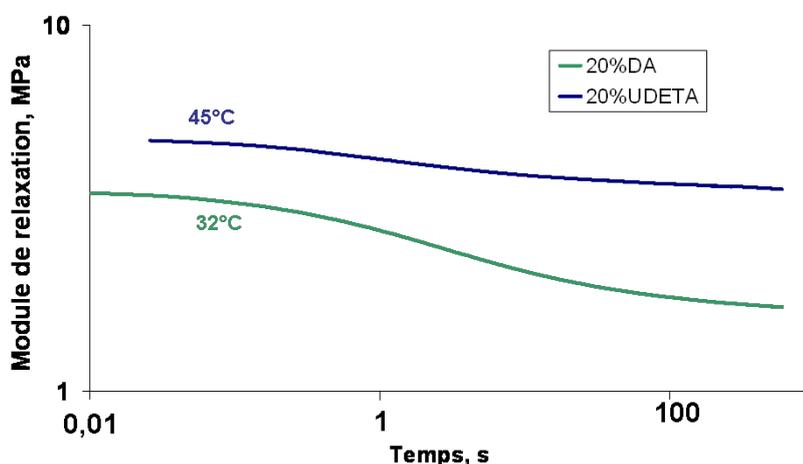


FIGURE 7.18 – Module de relaxation en fonction du temps pour un contact de 10 minutes pour 20%UDETA et 20%DA à $T_g+30^\circ\text{C}$: 45°C pour 20%UDETA et 32°C pour 20%DA.

La figure 7.18 représente les modules de relaxation $G(t)$ en fonction du temps pour 10 minutes de contact à $T_g+30^\circ\text{C}$ et la figure 7.19 à une même température (45°C) pour les

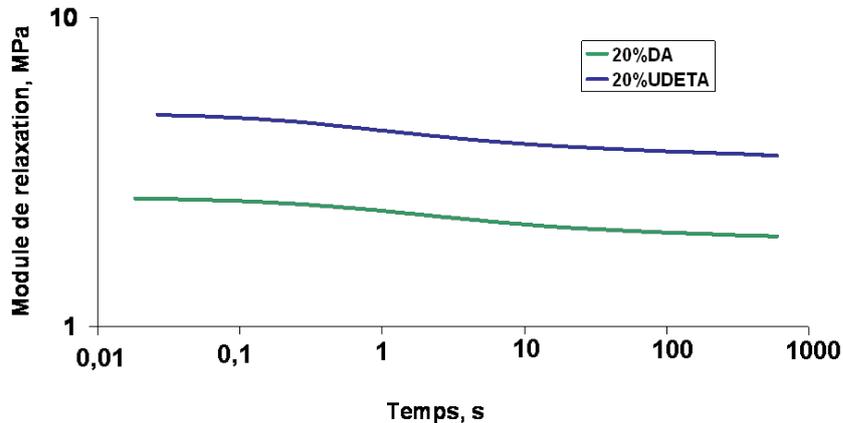


FIGURE 7.19 – Module de relaxation en fonction du temps pour un contact de 10 minutes pour 20%UDETA et 20%DA à la même température (45°C).

systèmes 20%UDETA et 20%DA.

Ces résultats montrent que les deux synthèses relaxent très rapidement, chacune des courbes atteint rapidement au bout d'une minute son plateau caoutchoutique. On remarque ici pour un contact à 45°C, qu'il existe une différence de valeurs de module entre les deux systèmes aux temps longs de relaxation. Les comportements des systèmes ne sont pas équivalents car la différence de température (13°C) n'est pas très grande. Si on veut étudier les systèmes dans des conditions plus proches, il faut tester le matériau aux temps courts. Par ailleurs, à la même distance de T_g , les comportements sont toujours différents. Il est donc difficile d'être très quantitatif pour la comparaison des résultats de séparation.

Séparation

La figure 7.20 représente la force en fonction du déplacement à $T_g+30^\circ\text{C}$ pour les systèmes 20%UDETA et 20%DA après une minute de contact. La figure 7.21 montre l'évolution de la force en fonction du déplacement obtenue pour les systèmes 20%UDETA et 20%DA testés à 45°C avec un temps de contact d'une minute.

La séparation dans ces systèmes commence à partir d'un état comprimé, la force se situe alors aux environs de -40N et augmentent jusqu'à atteindre un maximum correspondant à l'amorce de fissure. Elle diminue ensuite progressivement jusqu'à la séparation complète des surfaces où on atteint 0N. Dans les deux cas de figure, les résultats montrent

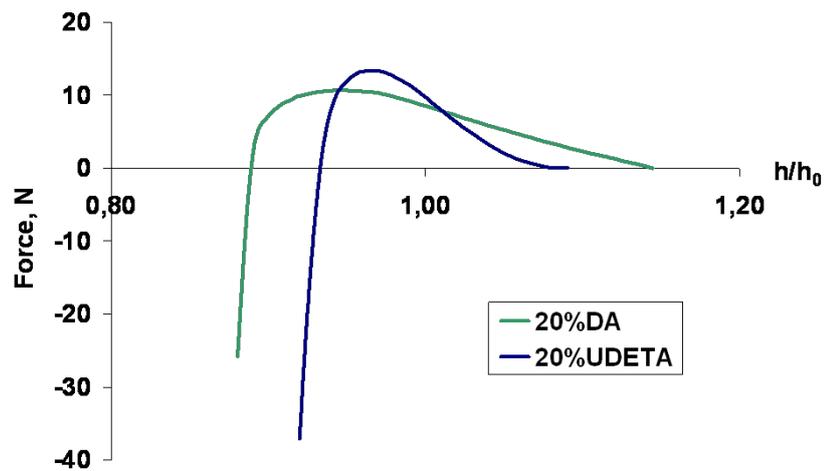


FIGURE 7.20 – Séparation pour 20%UDETA et 20%DA à $T_g+30^\circ\text{C}$: 45°C pour 20%UDETA et 32°C pour 20%DA. ($v_s = 0.3\text{mm/s}$).

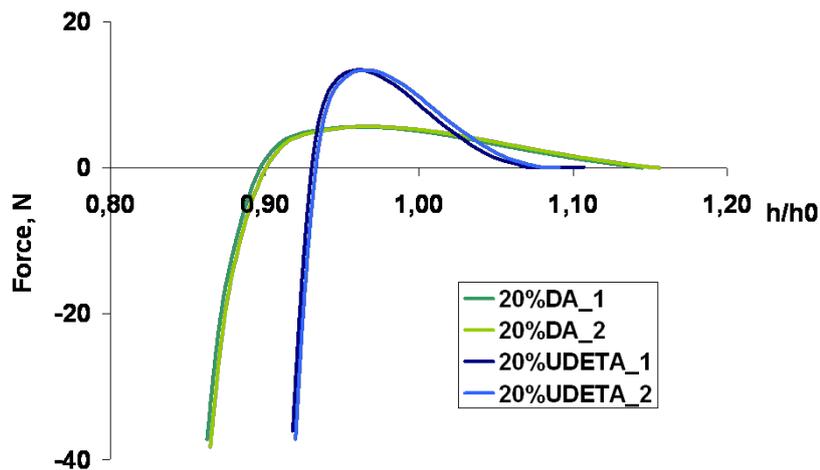


FIGURE 7.21 – Séparation pour 20%UDETA et 20%DA à la même température (45°C). ($v_s = 0.3\text{mm/s}$).

pour le système 20%UDETA une force maximale supérieure à celle du 20%DA. Par contre, son déplacement à rupture est inférieur. Ceci provient sans doute de la valeur du module d'élasticité de 20%DA nettement inférieure par rapport à 20%UDETA, le système 20%DA se déforme plus. Ce résultat ne traduit pas les effets d'interface. Par ailleurs, ces premiers résultats montrent que même si 20%DA possède un module élastique plus faible que 20%UDETA, ses valeurs de force maximale sont plus faibles quelle que soit la tempéra-

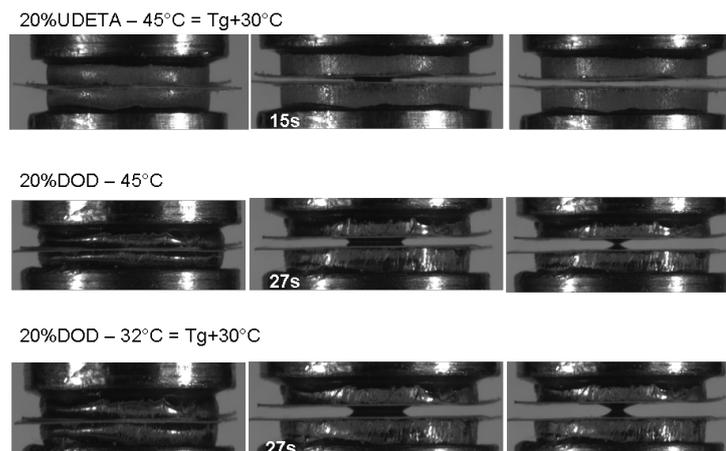


FIGURE 7.22 – Profil de séparation pour 20%UDETA et 20%DA à $T_g+30^\circ\text{C}$ et à une même température

ture d'essai. Mais ici à la différence des élastomères supramoléculaires, nous avons deux systèmes différents possédant deux modules différents. Si ils adhéraient de la même façon, le plus rigide (20%UDETA) devrait présenter une force maximale plus faible. Ceci va dans le sens de l'hypothèse d'un effet de la présence de groupements associatifs dans le réseau 20%UDETA sur les propriétés adhésives.

Sur la figure 7.21, sont aussi représentés des essais qui ont été à nouveaux sollicités dans les mêmes conditions à 15 minutes d'écart. Les deux systèmes montrent une adhésion quasi identique, le matériau n'a pas été endommagé lors du premier essai. Les clichés des profils de séparation obtenus pour les essais présentés ci-dessous sont donnés sur la figure 7.21. On remarque que quelle que soit la température d'essais, les deux systèmes présente un mode séparation par propagation d'une fissure par les bords.

Nous avons également étudié l'influence du temps de contact. La figure 7.23 représente la force en fonction du déplacement pour la séparation des systèmes 20%UDETA et 20%DA après 1min et 10min de contact. Les essais ont été réalisés à une même température de 45°C . Les résultats obtenus montrent que le temps de contact n'a pas d'effet pour le système 20%DA et très peu d'effet pour le 20%UDETA par rapport aux résultats observés pour les élastomères supramoléculaires. Ce qui suggère que l'essentiel des mécanismes adhésifs sont effectués en moins d'une minute. Ceci peut être relié au temps de relaxation du réseau. En effet, comme nous l'avons observé précédemment sur les résultats de la relaxation en DMTA, les plateaux caoutchoutiques sont atteints au bout d'une

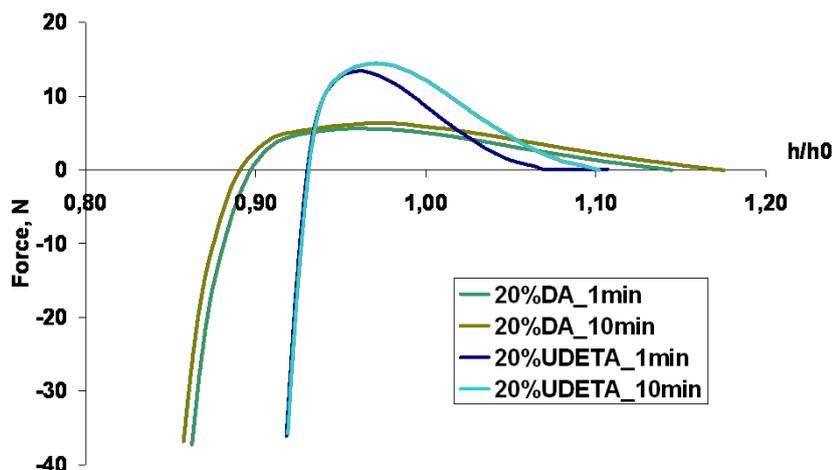


FIGURE 7.23 – Séparation pour 20%UDETA et 20%DA à la même température (45°C) pour deux temps de contact différents 1min et 10min

minute. Après ce temps de contact, les réseaux et l'interface sont en équilibre mécanique. Par ailleurs, on dénote une légère augmentation de l'adhésion pour le 20%UDETA. Ce qui suggère que les groupements associatifs contenus dans ce système joue un rôle supplémentaire dans les mécanismes d'adhésion. Ces résultats nous donnent des indications sur la cinétique du réseau lors de ces essais. De futurs essais vont être réalisés à différents temps de contact pour évaluer l'effet des groupements associatifs quand le réseau n'est pas stabilisé.

7.5 Conclusions

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés auto-adhésives de trois systèmes hybrides différents. Plus précisément, au travers d'essais d'auto-adhésion inspirés du protocole développé pour les élastomères supramoléculaires, une étude comparative a été réalisée sur un réseau hybride contenant 20% de groupements UDETA auto-associatifs, un réseau comprenant 20% de groupements dodécylamine non associatifs et un réseau époxy hybride ne comportant aucun groupement. Ces systèmes présentent des T_g différentes, il est donc difficile de comparer leurs propriétés d'auto-adhésion à même température. Pour cela, deux types d'essais ont été effectués à température fixée (45°C) et à distance de T_g fixée ($T_g+30^{\circ}\text{C}$). Cependant, il s'est avéré que pour les paramètres d'es-

sai définis, le système ne contenant aucun groupement associatif 0% est trop rigide pour que ses surfaces entrent parfaitement en contact. Il n'a donc pas été étudié et comparé avec les deux autres systèmes. Pour pouvoir les comparer, il faudrait travailler à taux de déformation imposé.

Les essais d'auto-adhésion réalisés sur les deux autres systèmes ont permis de conclure que pour les conditions d'essai définis, le système 20%UDETA présente une meilleure adhésion que le 20%DA malgré une valeur de module d'élasticité supérieur. Ce résultat pourrait provenir d'un effet des groupements associatifs présents dans le système 20%UDETA. Ces essais ont aussi mis en évidence la relaxation très rapide des réseaux, au bout d'une minute de contact, ils sont à l'équilibre. La plupart des mécanismes d'adhésion ont lieu avant ce temps de relaxation. Il est donc difficile d'observer les influences des groupements et des réseaux sur les temps de contact que nous avons testé.

Les perspectives de cette étude sont de tester chaque systèmes à un taux de déformation permettant un bon contact entre les surfaces. Ensuite, il serait intéressant d'évaluer l'auto-adhésion aux temps courts (inférieurs à 1 minute) et aux temps longs (supérieurs à 10 minutes) afin de mieux quantifier l'effet des groupements associatifs sur les propriétés auto-adhésion dans des cas hors-équilibres.

Bibliographie

- [1] R.A. Weiss, J.J. Fitzgerald, and D. Kim. Viscoelastic behavior of plasticized sulfonated polystyrene ionomers. *Macromolecules*, 24 :1064–1070, 1991.
- [2] W.J. Macknight. Elastomeric ionomers. *Rubber Chem. Technol.*, 57 :652–664, 1984.
- [3] P. Antony and S.K. De. Ionic thermoplastic elastomers : A review. *J. Macromol. Sci.*, C41 :41–77, 2001.
- [4] R.F.M. Lange, M. van Gorp, and E.W. Meijer. Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 37 :3657–3670, 1999.
- [5] W.H. Binder and R. Zirbs. Supramolecular polymers and networks with hydrogen bonds in the main- and side-chain. *Adv. Polym.*, 207 :1–78, 2007.
- [6] A. Noro, Y. Matsushita, and T.P. Lodge. Thermoreversible supramacromolecular ion gels via hydrogen bonding. *Macromolecules*, 41 :5839, 2008.
- [7] A. Gallon. Réseaux élastomères nanostructurés par combinaison de processus d’assemblages supramoléculaires et de polymérisation. *Ph.D. Thesis, I.N.S.A., Lyon*, 24, 2008.
- [8] J.L. Wietor, A. Dimopoulos, L.E. Govaert, R.A.T.M. van Benthem, G. de With, and R.P. Sijbesma. Preemptive healing through supramolecular cross-links. *Macromolecules*, 42 :6640, 2009.
- [9] K.P. Nair, V. Breedveld, and M. Weck. Complementary hydrogen-bonded thermoreversible polymer networks with tunable properties. *Macromolecules*, 41 :3429, 2008.
- [10] S.H.M. Sontjens, R.A.E. Renken, G.M.L. van Gemert, T.A.P. Engels, A.W. Bosman, H.M. Janssen, L.E. Govaert, and F.P.T. Baaijens. Thermoplastic elastomers based on strong and well-defined hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, 41 :5703–5708, 2008.

- [11] W. Weng, J.B. Beck, A.M. Jamieson, and S.J. Rowan. Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :11663–11672, 2006.
- [12] W.C. Yount, D.M. Loveless, and S.L. Craig. Small-molecule dynamics and mechanisms underlying the macroscopic mechanical properties of coordinatively cross-linked polymer networks. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :14488–14496, 2005.
- [13] A. Arnaud, J. Belleney, F. Boue, L. Bouteiller, G. Carrot, and V. Wintgens. Aqueous supramolecular polymer formed from an amphiphilic perylene derivative. *Angew. Chem.*, 43 :1718–21, 2004.
- [14] C. Fouquey, J.M. Lehn, and A.M. Levelut. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral compounds. *Adv. Mater.*, 2 :254, 1990.
- [15] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, and E.W. Meijer. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science*, 278 :1601, 1997.
- [16] F.H. Beijer, R.P. Sijbesma, H. Kooijman, A.L. Spek, and E.W. Meijer. Strong dimerization of ureidopyrimidones via quadruple hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :6761–6769, 1998.
- [17] C. Hilger and R. Stadler. New multiphase thermoplastic elastomers by combination of covalent and association-chain structures. *Makromol. Chem.*, 191 :1347–1361, 1990.
- [18] D. Montarnal. Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables. *Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2011.
- [19] D. Montarnal, F. Tournilhac, M. Hidalgo, and L. Leibler. Epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks. *Journal of polymer science, part A - polymer chemistry*, 48 :1133–1141, 2010.

Conclusions et perspectives

Nous avons exploré, au cours de ce doctorat, les propriétés auto-réparatrices d'un nouveau type d'élastomère formé par un réseau d'oligomères associés entre eux par des liaisons faibles et réversibles. Cet élastomère supramoléculaire développé récemment par l'équipe Matière Molle et Chimie de l'ESPCI-ParisTech présente une élasticité aux grandes déformations proche de celle des réseaux macromoléculaires [1]. Il peut être simplement réparé en ramenant deux surfaces de fracture en contact. Avec ce travail, nous nous sommes attachés à caractériser quantitativement ce phénomène d'autoréparation. Pour cela, nous avons développé une approche et un dispositif expérimental servant à l'étude de l'auto-adhésion entre solides mous.

Une étude de la littérature nous a permis dans un premier temps, de préciser les concepts en jeu dans l'étude de l'auto-réparation et des matériaux auto-réparants. L'élastomère supramoléculaire étudié ici possède des propriétés d'auto-réparation intrinsèques, autonomes et répétables. L'étude bibliographique a permis dans un second temps de définir les notions de base de la chimie supramoléculaire sur laquelle repose la synthèse de l'élastomère étudié ici. Une dernière partie de cette étude de la littérature porte sur l'adhésion. En effet, l'étude de l'auto-réparation peut être abordée en caractérisant l'adhésion entre deux surfaces endommagées. Passer en revue les principales notions et les différents tests existants pour l'étude de l'adhésion de matériaux élastiques mous nous a permis de mieux définir notre approche expérimentale et notre protocole d'essai.

Pour couvrir l'ensemble de l'étude, nous avons réalisé deux synthèses de ce matériau. Définie à l'origine par Cordier et al. [1, 2, 3] lors de ses travaux de thèse, elle a ensuite été reprise par Montarnal et al. [3, 4] qui a développé un autre protocole plus simple et rapide en trois étapes. Une série de mesures physico-chimiques et mécaniques ont été réalisées afin de mieux maîtriser ces nouveaux systèmes et déterminer les paramètres des essais d'adhésion.

La caractérisation en GPC a confirmé la nature supramoléculaire du réseau. L'analyse de diffraction des rayons X a permis d'avoir plus de détails sur l'organisation moléculaire de ce matériau qui présente une structuration à l'échelle nanométrique. La forte concentration en groupements polaires au sein de cet élastomère supramoléculaire lui confère un caractère hydrophile non négligeable d'un point de vue pratique. Nous avons réalisé une étude de prise en eau sur ce matériau qui a permis de vérifier que les propriétés mécaniques du matériau sont modifiées par la présence d'eau qui agit comme un plastifiant. Au

même titre que l'humidité, la température s'est avérée être un paramètre très important pour notre étude. En effet, les analyses en DMTA montrent que sur une large plage de température de 0 à 90°C les caractéristiques viscoélastiques dépendent fortement de la température. Finalement, l'étude du comportement en traction et en compression de ce matériau montre une réponse viscoélastique du comportement du matériau lorsqu'il est soumis à différentes vitesses de sollicitation. L'ensemble de ces résultats nous ont servi à établir une approche expérimentale dans un environnement à température et humidité ambiante contrôlées.

Une des caractéristiques notables de l'auto-réparation dans ce matériau est la différence entre l'auto-adhésion de deux surfaces 'vieilles', proches de l'équilibre thermodynamiques et l'auto-réparation de deux surfaces hors équilibre créées suite à un endommagement. Les premières études [1] montrent que l'auto-adhésion est significativement plus faible que l'auto-réparation. Nous avons ici cherché à quantifier cette différence et à caractériser comment des surfaces 'actives' de fracture perdent leur pouvoir auto-réparant.

Nous avons développé une approche expérimentale permettant non seulement l'étude de l'auto-adhésion de surfaces pressées mais aussi l'étude de l'auto-réparation de surfaces de fracture créées de façon contrôlée. Cet essai consiste à mettre en contact ces surfaces et à mesurer la force nécessaire à leur séparation après un temps donné. Notre approche comporte trois points essentiels : la création d'un protocole de préparation d'échantillon afin d'obtenir des surfaces de fracture et des surfaces pressées possédant le même historique thermique, la mise en place d'un dispositif expérimental permettant le contrôle de la température et de l'humidité via une chambre environnementale et la mise au point d'un protocole d'essai composé de trois étapes : mise en contact, contact et séparation.

Au cours de ce doctorat, cette approche a connu plusieurs améliorations concernant aussi bien le procédé de suivi vidéo des profils, que la préparation d'échantillons, le contrôle en température et en humidité ou encore l'optimisation de la prise de mesure. Récemment, le dispositif a subi quelques modifications afin d'être adapté à l'étuve de la machine de traction utilisée pour les essais. Il est maintenant possible de travailler sur une gamme de température allant de -40°C à 150°C. Une première perspective intéressante quant à cette expérience serait de pouvoir tester les surfaces sous atmosphère inerte (sous azote) dans la chambre environnementale afin de s'affranchir des effets dû à l'humidité et ses variations.

Les essais d'auto-adhésion réalisés pour des surfaces pressées ont permis de définir les paramètres d'essai et d'évaluer le comportement du matériau en auto-adhésion. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour l'étude de l'auto-réparation de surfaces de fracture pour les mêmes conditions d'essai. Il a ainsi été possible de mettre en évidence l'existence de propriétés adhésives entre surfaces de fracture nettement supérieures à celles entre surfaces pressées équilibrées thermodynamiquement. Ces résultats ont été comparés à la rupture d'un échantillon massif dans les mêmes conditions. En quelques heures, les surfaces de fracture atteignent des niveaux d'énergies de séparation comparables à celles de l'échantillon massif. Ceci a permis de confirmer l'existence de mécanismes d'auto-réparation activés lors l'endommagement du matériau.

L'étude de la désactivation de ce phénomène d'auto-réparation a ensuite été réalisée via l'utilisation de traitements thermiques sur les surfaces de fracture. Les résultats de cette étude ont montré que le pouvoir auto-réparant se désactive très lentement pour un stockage des surfaces à température ambiante et atmosphère contrôlée. Cependant, cette désactivation est fortement accélérée par des recuits à hautes températures. En quelques heures à 90°C, l'essentiel des propriétés auto-réparatrices est perdu. Les mesures obtenues suggèrent que la désactivation du pouvoir auto-réparant provient de mécanismes de restructuration des surfaces de fracture et n'est pas le résultat d'une contamination due à l'exposition des surfaces à l'atmosphère. Les résultats obtenus montrent aussi que les mécanismes gouvernant la réparation agissent plus rapidement que ceux de la désactivation. Alors qu'une réparation quasi-complète est possible en quelques heures voir quelques minutes, sa désactivation peut prendre plusieurs jours. Ceci suggère donc qu'il existe des deux processus différents entre la réparation et la désactivation. Par ailleurs, ces temps très longs de désactivation mesurés pourraient être expliqué par un effet de la structuration de l'élastomère en nanophase. Cette structuration implique des mouvements moléculaires au sein du réseau coûteux en temps et en énergie.

Une perspective intéressante pour cette étude, serait d'étudier ces phénomènes de désactivation pour différentes températures et différents temps de contact. Afin d'évaluer plus en détails la cinétique de désactivation de cette propriété d'auto-réparation. La combinaison de ces résultats avec des observations plus microscopiques pourrait également apporter de nouveaux éléments pour mieux comprendre et contrôler les mécanismes à l'origine de l'auto-réparation. Une autre perspective concernant cette étude serait d'étu-

dier ce matériau en fatigue afin d'évaluer la durée de l'efficacité de cette propriété. Des essais mixtes entre une surface pressée et une surface de fracture pourraient être intéressants à étudier suivant différents paramètres (temps de contact, températures d'essai, vitesse de sollicitation).

Dans une dernière partie, ont été présentés des résultats concernant l'étude de l'auto-adhésion de trois systèmes époxy hybrides différents. Plus précisément, au travers d'essais d'auto-adhésion inspirés du protocole développé pour les élastomères supramoléculaires, une étude comparative a été réalisée sur un réseau hybride contenant 20% de groupements UDETA auto-associatifs, un réseau comprenant 20% de groupements dodécylamine non associatifs et un réseau époxy hybride ne comportant aucun groupement. Le but d'une telle étude était d'évaluer l'effet de la présence de groupements associatifs sur les résultats d'adhésion de ces systèmes.

Ces trois systèmes ont été tout d'abord caractérisés afin d'évaluer leur comportement thermomécanique. Les résultats obtenus en DSC et DMTA, ont mis en évidence l'existence de T_g différentes pour chaque système. Une comparaison de ces systèmes à une même température est donc difficile. Pour cela, deux types d'essais ont été effectués à température fixée (45°C) et à distance de T_g fixée ($T_g+30^\circ\text{C}$). Cependant, il s'est avéré que les paramètres d'essai définis ne sont pas applicables au système ne contenant aucun groupement associatif 0% qui est trop rigide pour que ses surfaces entrent parfaitement en contact. Il n'a donc pas été étudié et comparé avec les deux autres systèmes. Une solution intéressante pour pouvoir le comparer serait de tester chaque système à un taux de déformation imposé permettant un bon contact entre les surfaces. Les essais d'auto-adhésion réalisés sur les deux autres systèmes ont permis de conclure que pour les conditions d'essai définis, le système 20%UDETA présente une meilleure adhésion que le 20%DA. Ce résultat pourrait provenir d'un effet des groupements associatifs présents dans le système 20%UDETA.

Les perspectives de cette dernière étude serait d'évaluer l'auto-adhésion aux temps courts, inférieurs à 1 minute afin de mieux quantifier l'effet des groupements associatifs sur les propriétés auto-adhésion dans des cas hors-équilibres (et aussi aux temps très longs). Il serait aussi intéressant de pouvoir créer un échantillon massif de ces systèmes et en suivant le même protocole développé pour les élastomères supramoléculaires, créer des surfaces de fracture afin d'étudier ses systèmes en auto-réparation.

Plus généralement, aussi bien pour les élastomères que pour les époxys hybrides, une ouverture sur la modélisation mécanique serait une perspective qui permettrait l'accès à des données quantitatives. Pour cela, la simulation numérique de ces matériaux et l'identification d'une loi de comportement pourrait permettre d'estimer des énergies locales d'adhésion. Une étude de traitements de surfaces (méthanol, eau...) pourrait aussi donner un autre regard sur le comportement en adhésion et en réparation de ces systèmes.

Bibliographie

- [1] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, and L. Leibler. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451 :977–980, 2008.
- [2] P. Cordier. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone. *Ph.D. Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2007.
- [3] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulie-Ziakovic, F. Tournilhac, and L. Leibler. Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, 46 :7925–7936, 2008.
- [4] D. Montarnal. Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables. *Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2011.

Annexe 1 : Estimation du début du contact pendant la phase de compression

Un protocole expérimental pour l'étude de l'auto-réparation d'élastomères supramoléculaires a été développé et décrit dans le chapitre 4. Dans nos essais nous utilisons des échantillons composés de disques d'élastomères fixés à des supports métalliques. Des anneaux séparateurs en papier non adhésif d'épaisseur 0.15mm sont ajoutés sur les surfaces de ces échantillons. Lors de la compression, le volume à l'intérieur des anneaux est rempli par l'élastomère. Nous donnons ici le détail de calcul pour estimer le déplacement minimum nécessaire pour obtenir le contact entre les deux surfaces. Considérons une géométrie comme illustrée sur la figure 7.24a. La symétrie nous permet de n'étudier que le remplissage d'un anneau. L'échantillon étant collé au support métallique, il n'y a pas de glissement lors de la compression.

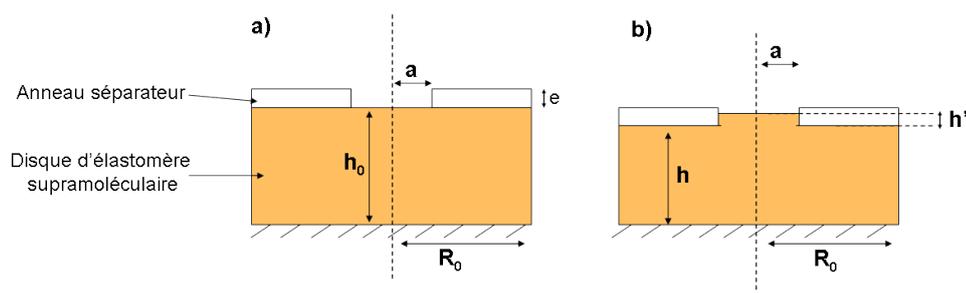


FIGURE 7.24 – Représentation schématique d'une surface a) avant et b) après la mise en contact

Avant la mise en contact des surfaces, on définit le volume comme :

$$V_0 = \pi R_0^2 h_0$$

Pendant la mise en contact, si on néglige l'effet tonneau et que l'on approxime la déformation dans l'anneau séparateur à une déformation uniforme (Cf. Figure 7.24b), on définit le volume comme :

$$V = \pi R_0^2 h + \pi a^2 h'$$

Comme mesuré expérimentalement, nous considérons que l'élastomère est incompressible, la conservation de volume nous donne :

$$V = V_0$$

C'est-à-dire :

$$R_0^2 h_0 = R_0^2 h + a^2 h'$$

d'où

$$h/h_0 = 1 - (a/R_0)^2 h'/h_0$$

Au sein du volume des anneaux séparateur, le contact entre les deux surfaces se produit lorsque $h' = e$. En prenant les valeurs suivantes pour $R_0 = 6\text{mm}$, $a = 3\text{mm}$, $h_0 = 1.5\text{mm}$ et $h' = 0.15\text{mm}$, on obtient un contact pour :

$$h/h_0 \simeq 0.98$$

**Annexe 2 : Article : Activation and
deactivation of self-healing in
supramolecular rubbers (submitted)**

Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers.

Florine Maes^{ab}, Damien Montarnal^b, Sabine Cantournet^a, François Tournilhac^b, Laurent Corté^{*a} and Ludwik Leibler^b.

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXX 200X

5 First published on the web Xth XXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

A remarkable self-healing property has been achieved recently with rubbers formed by a supramolecular network of oligomers. Here we explore this property through a tack-like experiment where two parts of supramolecular rubber are simply brought into contact and then
10 taken apart. These experiments reveal that the self-adhesive strength of rubber surfaces is significantly enhanced by fracture or other damaging processes. The mechanical energy required to separate two fracture surfaces that were brought back into contact is about one order of magnitude larger than that for surfaces close to thermodynamic equilibrium. Moreover, we find that fracture
15 faces stored apart at room temperature still self-heal after 12h but that this self-healing can be fully deactivated within a couple of hours by annealing around 90°C. More generally, these results provide useful quantitative data to investigate the intensity and kinetics of self-healing in these soft rubbers.

Introduction

20 Healable materials that can repair with few operations and without adding extra matter are certainly valuable solutions to enhance the lifespan of numbers of products and devices. Over the last thirty years, considerable research has led to the development of polymer systems that heal in various ways:
25 activated or autonomic, repeatable or not.¹⁻¹⁰ In particular, healable rubbers¹¹⁻¹⁴ and gels¹⁵⁻¹⁷, which can both heal and sustain large elastic deformations are of great interest for many applications like adhesives¹⁸, coatings¹⁹⁻²¹ or implants and scaffolds for tissue engineering^{22,23}. Recently, a novel
30 type of rubber having a molecular architecture based on supramolecular chemistry²⁴, has been designed to exhibit a remarkable self-healing property.^{11,25} If a piece of this rubber breaks, it can recover most if not all its mechanical integrity by simply bringing the broken faces back into contact. No
35 further external intervention is required and the same piece can heal indefinitely.

The supramolecular nature of this material is central to its self-healing property. It is composed of an ensemble of multifunctional oligomers comporting several associating
40 hydrogen-bonding moieties. Through these weak but numerous interactions, the oligomers associate to form a supramolecular network. At room temperature, the network exhibits the same large strain elasticity as covalently cross-linked rubbers. At higher temperatures for which moieties are
45 more dissociated, the material flows and can be processed to make bulky pieces. When new surfaces are created by a damaging process such as fracture, tear or abrasion, the network breaks most probably by the separation of associated moieties whose bonds can be one to two orders of magnitude
50 weaker than covalent bonds.²⁶ As a result, the large number of free moieties located in the vicinity of damaged surfaces can reassociate when they are brought back into contact, therefore

causing the interface to heal and recover the initial bulk structure and properties.

55 One feature makes the self-healing of these supramolecular rubbers non-trivial: equilibrated surfaces like the ones usually obtained after processing are little sticky and exhibit a weak self-adhesion. Healing only occurs for damaged surfaces when a large density of free moieties are available to reassociate
60 across an interface. In the following, we distinguish self-adhesion, which refers to the adhesion between “old” surfaces close to thermal equilibrium, from self-healing, which corresponds to adhesion between two out-of-equilibrium surfaces created by some damage process such as fracture.
65 Hence, the ability for a surface to self-heal is activated with damage and deactivated as it reaches thermal equilibrium. We investigate here this activation-deactivation process and report a quantitative measurement of the difference between the weak self-adhesion of moulded surfaces and the strong self-
70 healing of fracture surfaces.

Direct observations of the molecular mechanisms governing self-healing imply the characterization of subtle changes in the first atomic layers of damaged surfaces, which is extremely difficult to perform with current techniques.
75 Indirect evidences of the supramolecular origin of self-healing in these systems were first reported by Cordier *et al.* in their original study.¹¹ Simple experiments revealed that self-healing is no longer effective if broken pieces are kept apart longer than some maximum waiting time. This deactivation is
80 attributed to the reconstruction of newly created fracture surfaces towards thermodynamical equilibrium. Indeed, IR spectroscopy on thermally quenched systems showed that the maximum waiting time is comparable to the characteristic time for moieties to reassociate from a dissociated state.
85 Therefore surface reconstruction involves a reduction of the number of free moieties available at the fracture surfaces and

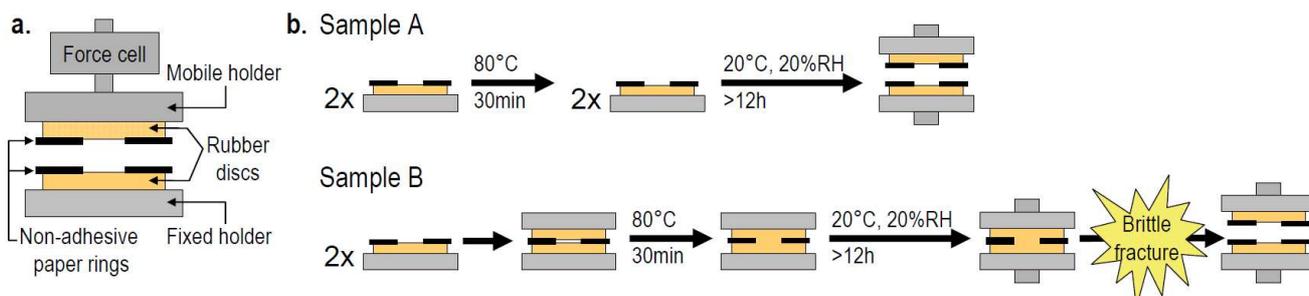


Fig. 1: a. Schematic representation of the experimental set-up. b. Fabrication protocols for the two types of sample for measuring self-adhesion between melt-pressed surfaces (Sample A) and between fracture surfaces (Sample B).

causes the loss of the self-healing ability. Equilibrium should be reached faster as temperature is raised. Accordingly, annealing broken pieces prior to healing was shown to strongly accelerate the deactivation of self-healing: the maximum waiting time was reduced from one week at 23°C to 5 min at 120°C. A more quantitative description of the intensity and kinetics of this deactivation would provide a valuable insight into the molecular and microscopic mechanisms governing self-healing. Whether and how thermal energy and surface contamination contribute to deactivation are central questions to address for a better design and control of these novel systems. For that, a quantitative and versatile method to characterize the efficiency of healing is needed.

The experimental characterization of healing in soft rubbery systems raises several practical issues. In contrast to stiffer materials, the fracture processes of rubbers and gels involve large and highly delocalized deformation and the mechanical properties of the bulk itself can be altered before and after fracture. As a result, it becomes difficult to dissociate the effects due to surface properties from effects due to changes in the mechanical properties of the surrounding bulk material. To circumvent this problem, adhesion tests seem a natural approach. Since the pioneering work of Johnson, Kendall and Roberts²⁷, numerous well-controlled techniques have been developed to quantify the adhesive properties at the surface of macromolecular systems.²⁸⁻³⁰ Nevertheless, most of these techniques require the use of highly confined systems which are difficult to manipulate when one wants to create controlled damaged surfaces.

In the following, we have made a compromise and developed a tack-like experiment on millimeter-thick films. Using appropriate geometry and testing conditions, brittle fracture was triggered to produce clean fracture surfaces with no or little deformation of the bulk. In a first part of this article, we present the testing protocols and compare the difference in adhesion between fracture surfaces and between melt-pressed surfaces. In a second part, we combine this technique with thermal treatments and explore how surface reconstruction and thus self-healing deactivation depends on temperature. These results are discussed in the light of predictions for the dynamics of transient networks.

Experimental

Materials

The supramolecular rubber studied here has been synthesized following the protocol and materials previously described in details by Montarnal *et al.*²⁵ This synthesis follows a three step process without the need of solvent: first 2-aminoethylimidazolidone (UDETA) is reacted in a sub-stoichiometric quantity with a mixture of fatty acids (4 wt% monocarboxylic acids, 80 wt% dicarboxylic acids and 16 wt% tricarboxylic acids); then, the remaining acid groups are reacted with the primary amine functions of diethylenetriamine (DETA); finally, the so-far unreacted secondary amine functions of DETA are converted to 1,1-dialkylurea groups through reaction with urea. The stoichiometries used here (40 mol% of DETA and 20 mol% of UDETA with regard to the total carboxylic acids amount) correspond to the C type material of ref. 25.

Material characterization

Dissolution experiments in benzyl alcohol at 70°C gave clear solutions with no noticeable traces of gel residues therefore confirming that no covalent percolation of the network occurred during synthesis. Size-exclusion chromatography (SEC) was performed on a GPCV2000 Waters apparatus, equipped with three Styragel columns (two HT6E and one HT2) and benzyl alcohol (130°C, 1 mL/min) as the mobile phase. Samples at the concentration of 0.5wt% were dissolved at 80°C overnight and equilibrated for 1h at 130°C prior to the analysis. The measured distribution in molecular weight is comprised between 1 and 25kg/mol in PMMA equivalent.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on a DSC 2920 TA Instruments apparatus. A temperature ramp was applied from -50°C to 160°C at 10°C/min.

Dynamical thermo-mechanical analysis (DMTA) was performed with a DMA Q800 apparatus in tensile configuration. Temperature sweep profiles were measured from -80°C to 75°C at 5°C/min and 1Hz. For higher temperatures, the lower limit in force resolution of the apparatus was reached.

Self-adhesion and self-healing measurements

Mechanical characterization of self-adhesion and self-healing was performed on an Instron 5866 electromechanical apparatus equipped with a 500N force cell. The testing geometry is depicted in Fig. 1a. All tests were carried out in a custom-made chamber with controlled temperature and relative humidity.

In addition to force and displacement measurements, the

shape of the sample was recorded during the different steps of the experiments using a digital video camera at a frequency of up to 5 images/s.

Sample preparation

After synthesis, the material was melt-pressed in a 1.5 mm thick brass mould between anti-adhesive silicon coated paper at 130°C during 15 minutes in a Carver hot press under a hydraulic pressure of 4bars, and slowly cooled in the press down to room temperature at about 15°C/h to form 1.5mm thick films. Disc-shaped samples of 12mm diameter were cut out of these films with a punch and stored in a dessicator at 23°C and 20%RH.

Two types of samples were prepared with identical thermal histories as illustrated in Fig. 1b. A-type samples were prepared to characterize the self-adhesion of melt-pressed surfaces. For that, rubber discs were placed onto metal holders and silicon coated paper rings with internal diameter 6mm were placed on the exposed face of the discs. The discs were then fixed by heating at 80°C for 30 minutes followed by slowly cooling down to room temperature at 1°C/min. B-type samples were prepared to characterize the self-healing of fracture surfaces. For that, two rubber discs were placed on top of each other, separated by two silicon coated paper rings with internal diameter 6mm and sandwiched between two metal holders. Fixing onto the metal holders and fusing the interface between the two discs were achieved simultaneously by the same thermal treatment as for the A-type samples. All samples were stored in a dessicator at 23°C and 20%RH for 12 hours minimum prior to testing.

Results and Discussion

An experimental protocol has been devised to quantify the efficiency of self-healing in supramolecular rubbers. Unlike most traditional rubbers which have a glass transition far below room temperature, the studied rubber has a glass transition around $T_g = 5 \pm 5^\circ\text{C}$ as shown by DMTA and DSC profiles in Fig. 2. Temperature sweep measurements in Fig. 2a show a large decay in storage and loss moduli spreading from 10°C to 80°C. This characteristic behaviour of a rubber near its glass transition indicates that mechanical properties are extremely sensitive to temperature and strain rate in a wide temperature range near room temperature.

Due to its large content in polar moieties, the studied supramolecular rubber is also sensitive to humidity. Depending on the surrounding atmosphere, it absorbs a small yet non-negligible amount of water, which acts as a plasticiser and therefore modifies the mechanical properties.³¹ As an example, sorption measurements given in the inset of Fig. 2b show that an equilibrium water uptake of about 1wt% is obtained after a few days when a rubber film previously dried in vacuum for 16h at 20°C is placed in a 50%RH atmosphere at 20°C. Compared to the dried material, this water uptake causes a 10°C decrease in T_g as shown by DSC profiles in Fig. 2b. In terms of mechanical properties, a comparable temperature shift on the DMTA profile would cause a five fold drop in storage and loss moduli.

As a result, a fine control of humidity and temperature is

required here to ensure reproducibility of the measurements. For that, sample storage and testing were performed in an environmentally controlled chamber. In the following, results were obtained at a temperature of $28 \pm 1^\circ\text{C}$ or $33 \pm 1^\circ\text{C}$. Storage and testing were done in a dry atmosphere with $18 \pm 5\%$ RH. These environmental conditions were chosen for they could be easily maintained and controlled over long periods of time with the existing experimental set-up.

The experimental set-up is depicted in Fig. 1a. Two disc-shaped films of rubber are fixed onto metal holders and mounted in front of each other on a tensile machine. Control over the contact area is achieved by placing 150µm thick silicon paper rings on the face of each rubber disc. As the two discs are compressed, rubber-to-rubber contact occurs through the paper rings over a 6mm diameter circular area.

The self-adhesion between the rubber surfaces is measured as follows. In a first compression step, the upper rubber disc is slowly brought into contact with the lower one until a maximum compressive load is reached. From this point, displacement is stopped and contact is maintained for the desired time Δt_c . After Δt_c , the films are separated at a constant opening speed and the force and displacement required for separation are recorded.

For the following results, the compression speed was 0.06mm/s and the maximum compressive force 40N, which corresponds to a compressive stress of approximately 0.35MPa. At these load and speed, the rubber films were compressed at about 10% of their initial thickness. Several

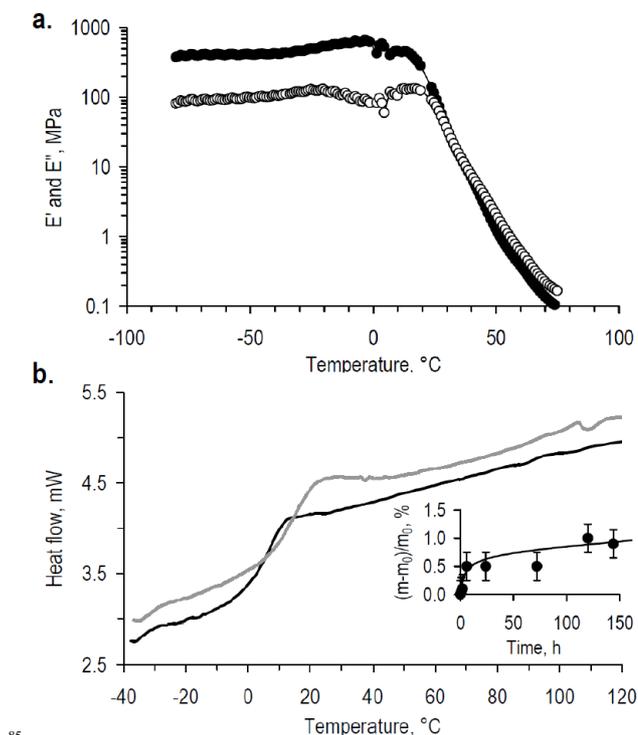


Fig. 2: Thermal characterization of the studied supramolecular rubber. **a.** Storage (●) and loss (○) moduli as a function of temperature (Frequency: 1Hz). **b.** DSC profiles of rubber equilibrated at 50%RH (black) and dried in vacuum (gray) (Exotherm down). Inset: Sorption measurement for a dried sample placed in 50%RH air at 20°C. Line is given as a guide to the eye.

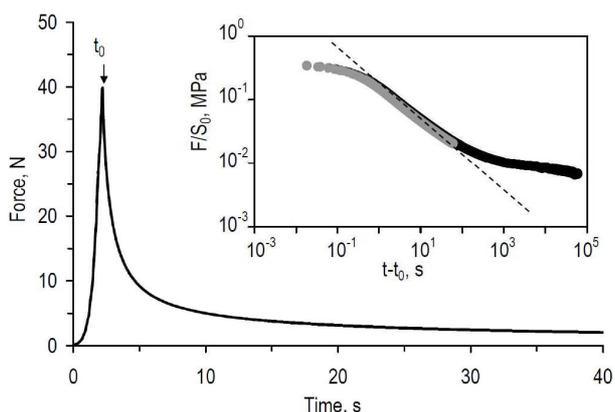


Fig. 3: Force as a function of time during the compression and contact steps. Maximum load is reached at t_0 and deformation is maintained for a given contact time Δt_c . Inset: Log-log representation of stress relaxation during contact for $\Delta t_c = 1$ min and 17h. Dash line is a power-law fit scaling as $t^{-0.6}$. (Testing conditions: $T=33^\circ\text{C}$, 18%RH)

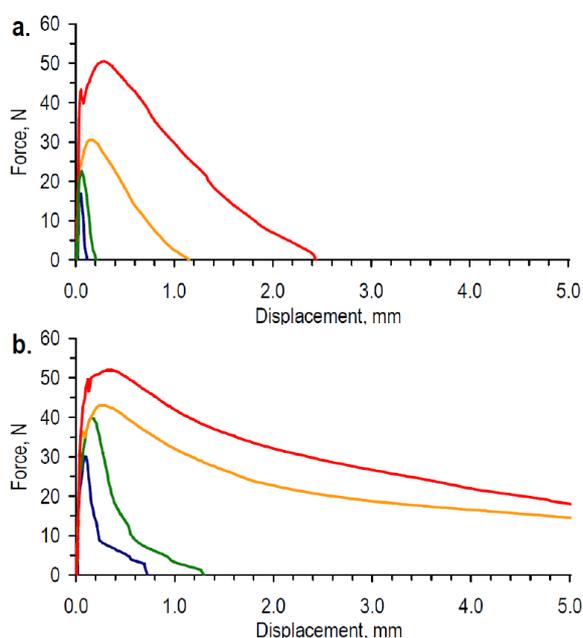


Fig. 4: Force as a function of displacement during separation after different contact times : 2s (blue), 10s (green), 5min (yellow), 17h (red) for surfaces obtained by melt-pressing (a) and by brittle fracture (b). (Testing conditions: $T=33^\circ\text{C}$, 18%RH and 0.3mm/s)

contact times were applied varying from 1s to 17h. The films were then separated at a constant opening speed of 0.3mm/s. Other temperatures, compressive stresses and separation speeds were explored and gave qualitatively the same results.

Figure 3 shows the typical time dependence of the load during the compression and contact steps. The force first increases as the two discs are brought under compression. As soon as the displacement is stopped, a very fast stress relaxation occurs and the force drops by a factor two in less than 1s. This decay in stress during relaxation obeys a power law scaling as $t^{-0.6}$ as shown in the log-log inset of Fig. 3. Such a scaling is consistent with the relaxation behavior of most polymers in the transition zone just above T_g where the exponent is usually in the range 0.5-0.75.³²

For contact times greater than a few minutes, the relaxation

curves reach a plateau as shown in the inset of Fig. 3 for a 17h contact. This stress plateau can be explained by the elastic response of the supramolecular network which remains after all the dissipative rearrangements have occurred. The stress on the relaxation plateau is about 0.01MPa for a 10% strain, which corresponds to a long-term relaxation modulus of the order of 0.1MPa.

In a first series of experiments, we explore the case of surfaces obtained by a standard melt-pressing process. In this process described in the experimental section, films have been obtained by pressing the rubber at 130°C and slowly cooling down to room temperature as depicted in Fig. 1b for sample A. Figure 4a shows the load versus displacement during the separation of two melt-pressed surfaces after various contact times. At the beginning of separation, the force increases rather linearly. As the two films are separated further, the force reaches a maximum value and decreases until full separation. Both the maximum load and elongation increase with increasing contact time.

Pictures at different stages of separation are given in Fig. 5a for a 5 min contact (see video 1 in ESI). Due to the geometry of the set-up, the profile of the contact zone can only be clearly distinguished for separations larger than 500 μm , after the maximum load has been reached. In this regime, separation occurs through the radial propagation of a crack from the edge toward the center of the contact zone.

In a second series of experiments, the same protocol is applied to characterize the self-healing of fracture surfaces. To ensure that damage is localized at the surface and that the surrounding bulk is not altered, surfaces are produced by brittle fracture. For that, a bulk sample is prepared by fusing the interface between two films as depicted in Fig. 1b for sample B. Brittle fracture is simply obtained by pulling apart the two fused films at a low temperature (18°C) and high speed (1.5mm/s) for which the material is in its glassy regime. By doing so, clean and smooth surfaces are created without any noticeable deformation of the bulk (see video 2 in ESI).

Immediately after brittle fracture, the set-up is heated back to the testing temperature and the fracture surfaces are brought into contact to measure self-healing. Figure 4b shows the load-displacement curves for the separation of fracture surfaces after various contact times. Like for melt-pressed surfaces, separation occurs in two steps. An increase in force is followed by a slow decrease until complete separation. However, for a given contact time, the maximum force and elongation are noticeably larger than those measured for the melt-pressed surfaces.

Interestingly, we observe two types of separation depending on the contact time. For short contact times, the separation profile is similar to what is observed in the case of melt-pressed surfaces with a crack propagating from the edge. For contact times greater than 5min, the shape of the force-displacement curve changes significantly. The force decays in a non linear way and plateaus over a large range of displacement until full separation is finally reached.

This second type of separation is well illustrated by the pictures given in Fig. 5b for a 5min contact (see video 3 in ESI). From these observations, the separation process does not

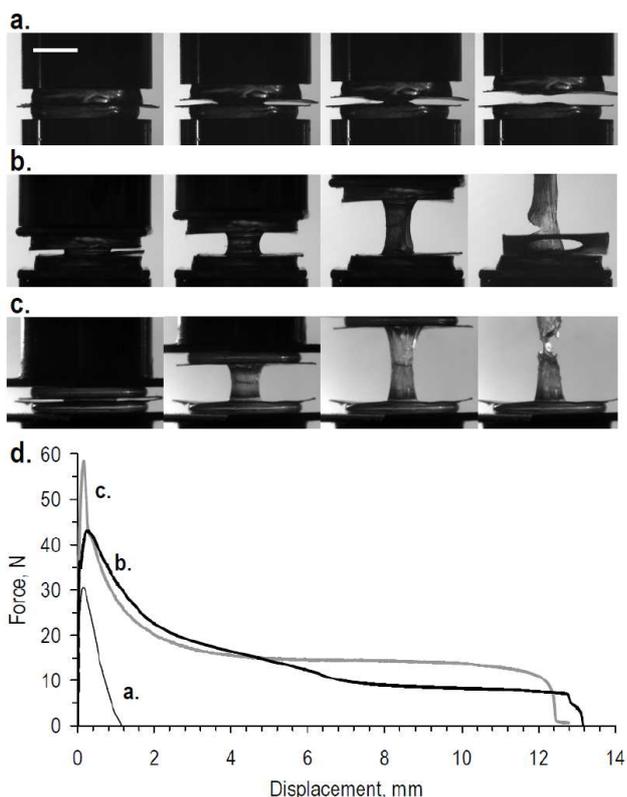


Fig. 5: Pictures at various stages of the separation process after a 5min contact for melt-pressed surfaces (a), fracture surfaces (b) and bulk rupture (c). (Scale bar = 5mm). **d.** Corresponding force-displacement curves. (Testing conditions: 33°C, 18%RH and 0.3mm/s) [See videos in ESI]

occur through the propagation of a crack from the edge of the contact zone. Instead, a strong blunting occurs and the rubber films stretch by several times their thickness until they separate in a tearing process. The formation of fibrils indicates that separation most likely involved a cavitation process where cavities nucleate at the interface, elongate and coalesce until final failure.

These observations alone already reveal that the cohesive strength between fracture surfaces is significantly larger than that between melt-pressed surfaces. For a 5min contact time, we find two distinct separation processes: melt-pressed surfaces separate in an edge crack propagation mode while fracture surfaces separate in a cavitation mode. The nature of the separation modes is in general determined by the degree of confinement, the bulk and interface properties.³³ In particular, a transition from crack edge propagation to cavitation occurs when the propagation of a crack at the edge no longer releases enough hydrostatic stress deeper inside the bulk to avoid the nucleation of cavities. In our case, both the confinement and bulk properties remain unchanged. Therefore this difference in the separation modes must come from the larger cohesive strength between fracture surfaces.

More generally, we compare the adhesion performances of our systems by calculating the energy of separation, G , defined as the area under the force-displacement curve normalized by the contact area. It is worth noticing that G includes both the work done by elastic processes and the viscous losses due to dissipative processes. Here, separation

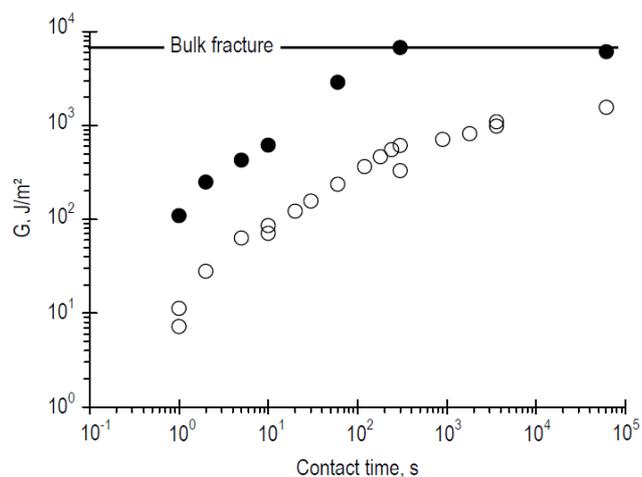


Fig. 6: G versus contact time for melt-pressed surfaces (○) and fracture surfaces (●). Full line indicates the value of G for the fracture of a bulk sample in the same testing conditions ($T=33^{\circ}\text{C}$, 18%RH and 0.3mm/s).

involves largely delocalized deformations through the whole thickness of the films and the dissipative processes due to the glassy dynamics are clearly not confined near the crack tip. As a result, simple fracture mechanics models cannot be used to extract a quantitative estimate of the interfacial strength from the value of G .^{28,34}

Interestingly, the relative contribution of the interface energy, G_0 , to the total separation work can be roughly estimated from the brittle fracture process used to create fracture surfaces. In that case, strains are small and we can apply the theoretical framework developed by de Gennes³⁵ to describe soft viscoelastic adhesives. In this model, the ratio G_0/G in the limit of very fast crack propagation is given by:

$$G_0/G = E_{\infty}/E_0 \quad (1)$$

where E_0 and E_{∞} are the instantaneous and long-term moduli, respectively. Taking $E_0 \approx 400\text{MPa}$ and $E_{\infty} \approx 0.1\text{MPa}$ from DMTA and relaxation measurements, we find G_0/G of the order of 10^{-3} - 10^{-4} . Brittle fracture measurements give $G \approx 400\text{J/m}^2$ so that the interface energy G_0 is of the order of 0.1-1J/m², which is consistent with known values of the interface energy for rubbers.²⁸ This coarse estimate confirms that dissipative processes represent most of the separation energy that is measured in the following experiments. Nevertheless, since both the geometry and bulk properties are conserved, differences in G can be directly attributed to differences in surface properties.

Figure 6 compares the values of G for melt-pressed and fracture surfaces for various contact times. Over the whole range of contact times, the energy of separation of fracture surfaces is about one order of magnitude greater than that of melt-pressed surfaces. Similar trends have been obtained by damaging the surfaces in other less controlled ways : razor cutting, ductile tearing or abrasion.

Data in Fig. 6 also show that the separation energy for fracture surfaces plateaus up for contact times greater than 5min. We find that this separation energy corresponds to the one required to break a bulk sample in the same testing

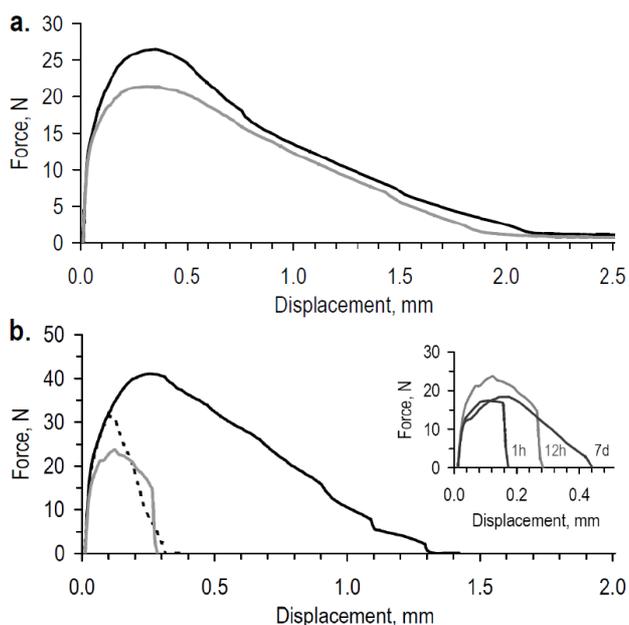


Fig. 7: Separation curves for a 1min healing of fracture surfaces: **a.** right after brittle fracture (black) and after storage at 23°C for 12h (grey). **b.** right after brittle fracture (black) and after storage at 90°C for 2h and equilibration for 12h (grey). For comparison, dash line is the separation curve of melt-pressed surfaces after a 1min contact. Inset: separation curves after various equilibration times: 1h, 12h and 7 days. (Testing conditions: T=28°C, 18%RH and 0.3mm/s).

conditions (33°C, 18%RH, 0.3mm/s). The separation process for this bulk fracture is nearly the same as the one for fracture surfaces after a 5min contact as shown by direct observations in Fig. 5c (see video 4 in ESI) and by load-displacement curves in Fig. 5d. In these testing conditions, a quasi-full healing has been achieved for contact times of the order of 10-100min. For melt-pressed surfaces, no such healing has been obtained even after contact times as long as 17h.

Such large differences in separation energy for melt-pressed and fracture surfaces indicate that fracture and other damaging processes strongly enhance the self-adhesion strength of supramolecular rubbers. These results highlight that self-healing for these systems is activated by damage and is distinct from the self-adhesive properties of surfaces at or close to equilibrium like melt-pressed surfaces. Accordingly, active self-healing surfaces should reconstruct over time and lose their self-healing ability.

When fracture surfaces are stored apart at room temperature and controlled atmosphere (18+/-5%RH), we find that their self-healing abilities is maintained for remarkably long times. This stability is illustrated in Fig. 7a showing the separation curves right after brittle fracture (<1h) and the same sample after a 12h storage at 23°C. A 1min contact time is applied in this case. The cohesive strength of the healed interface is almost unaffected.

We find that deactivation can be considerably accelerated by annealing fracture surfaces prior to contact. To observe this effect, broken samples obtained after brittle fracture were annealed at 90°C for 2h under a dry atmosphere. In this case, it is important to ensure that the observed effects are due to changes in surface properties and not to changes in the bulk

mechanical behavior. For these annealing temperatures and durations, the rubber is stable and no chemical reactions could be put in evidence. However, drying of the sample during annealing causes a stiffening that could also lead to a decrease in separation energy. To suppress this unwanted effect, the annealed samples were left to equilibrate at room temperature and controlled atmosphere for up to 7 days prior to adhesion measurements. Using DSC measurements (not shown here), we find that a 12h equilibration time is enough to suppress most of the drying effect due to annealing: annealing causes a 5°C increase in T_g and after equilibration, the material recovers the same T_g as before annealing.

Figure 7b shows the separation curves right after brittle fracture and the same sample after annealing and equilibration for 12h. In this case, the self-healing effect has almost completely vanished and the separation energy measured after annealing becomes comparable to that of melt-pressed surfaces. The effect of equilibration is illustrated in the inset of Fig. 7b showing separation curves after various equilibration times. As expected, rehydration of annealed samples causes a slight increase in adhesion but annealed surfaces never recover the same adhesion properties as freshly fractured ones. Therefore, the loss in separation energy obtained after annealing clearly results from a decay in the cohesive strength between the fracture surfaces.

This strong sensitivity of deactivation to temperature suggests that surface reconstruction implies molecular rearrangements more than contamination phenomena by the surrounding atmosphere. In the whole studied range of temperatures (20-90°C), glassy dynamics have major effects and are most likely to control the molecular reorganization at the fracture surfaces. Interestingly, our results show that deactivation of fracture surfaces exposed to air takes much longer than healing of an interface between two fracture surfaces. Such a difference may arise from the existence of distinct molecular processes for healing and surface reconstruction.³⁶

Self-adhesion measurements alone do not allow us to conclude about the details of the molecular mechanisms involved in self-healing and its deactivation. Nevertheless, they provide an insight into their intensity and kinetics. In particular, the characteristic times for healing and deactivation seem large as compared to the characteristic times for reassociation and thermal diffusion of grafted moieties. These slow kinetics could be related to the peculiar molecular organization of these rubbers. Previous X-ray scattering observations have shown that these supramolecular rubbers exhibit an order at the nanometer scale, which arises from a segregation between apolar domains (rich in fatty acids) and polar domains (rich in hydrogen-bonding moieties).^{11,37} As a consequence, deactivation and healing after damage both imply a reconstruction of the nanostructure in the vicinity of the surface and within an interface, respectively. Like for diffusion in block copolymer morphologies³⁸, these processes should be much slower than in a homogeneous bulk because they involve the constrained diffusion of oligomers within the nanostructure or the hopping diffusion of polar (resp. apolar) groups through apolar (resp. polar) domains, for which energy

barriers can be extremely high.

Conclusion

The self-healing property of supramolecular rubbers has been investigated by comparing the cohesive strength between melt-pressed surfaces and between fracture surfaces in a tack-like experiment. Over the whole studied range of contact times, the interface between fracture surfaces exhibit a much greater cohesive strength than that between melt-pressed surfaces. More generally, these results show that the self-healing property of these rubbers is not a property of equilibrium surfaces but is clearly activated by damaging processes. Moreover, we find that the deactivation of this self-healing property is very sensitive to temperature and can be dramatically accelerated by annealing fracture surfaces prior to contact. The characteristic time scales for healing and deactivation seem consistent with a molecular scheme where reassociation of free hydrogen-bonding moieties is governed by the mobility of the backbone on which they are grafted, which in turn implies reorganization over larger length scales. The experimental set-up and protocols developed with this work provide characterization tools for further systematic studies of the dependence of tackiness on various parameters such as storage time, temperature or relative humidity. Such measurements should yield useful data to capture the microscopic mechanisms involved in interfacial healing and in reconstruction of out-of-equilibrium surfaces.

Acknowledgements

We thank Yann Auriac for his help on the fabrication of the experimental set-up. We are also grateful to Anne-Claire Dumanois for SEC measurements. Financial support from Carnot Institute, Mines-ParisTech, ARMINES, ESPCI-ParisTech and CNRS is gratefully acknowledged.

Notes and references

^a Mines-ParisTech, Centre des Matériaux, CNRS UMR 7633, BP 87, 91003 Evry Cedex, France. E-mail: laurent.corte@mines-paristech.fr
^b Matière Molle et Chimie, UMR 7167 CNRS-ESPCI, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: (Video 1) Self-adhesion measurement for a 5min contact between melt-pressed surfaces; (Video 2) Creation of fracture surfaces by brittle fracture; (Video3) Self-adhesion measurement for a 5min contact between fracture surfaces; (Video 4) Rupture of a bulk sample in the same testing conditions as for self-adhesion measurements. See DOI: 10.1039/b000000x/

- 1 R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. Ky Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe and E. W. Meijer *Science*, 1997, **278**, 1601.
- 2 S. R. White, *Nature*, 2001, **409**, 794.
- 3 M. W. Keller, S. R. White and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2399.

- 4 M. R. Kessler, *Proc. IMechE*, 2007, **221**, 479
- 5 D. Bergman Sheba and F. Wudl, *J. Mat. Chem.*, 2008, **18**, 41.
- 6 R. P. Wool, *Soft Matter*, 2008, **4**, 400.
- 7 D. Y. Wu, S. Meure and D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **3**, 479.
- 8 J. A. Syrett, C. Remzi Becer and D. M. Haddleton, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 978.
- 9 M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1.
- 10 E. B. Murphy and F. Wudl, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 223.
- 11 P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic and L. Leibler, *Nature*, 2008, **451**, 977.
- 12 S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. G. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley and S. J. Rowan, *JACS*, 2010, **132**, 12051.
- 13 A. Nellesen, A. M. Schmidt, J. Bertling, and M. von Tapavicza, *Design Nature*, 2010, **138**, 431.
- 14 M. Burnworth, L. M. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan and C. Weder, *Nature*, 2011, **472**, 334.
- 15 P. J. Skrzyszewska, J. Sprakel, F. A. Wolf, R. Fokkink, M. A. C. Stuart and J. van de Gucht, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3542.
- 16 R. Nicolay, J. Kamada, A. Van Wassen and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4355.
- 17 D. C. Tuncaboylu, M. Sari, W. Opperman and O. Okay, *Macromolecules*, 2011, **44**, 4997.
- 18 H. Jin, G. M. Miller, N. R. Sottos and S. R. White, *Polymer*, 2011, **52**, 1628.
- 19 S. H. Cho, S. R. White and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 645.
- 20 J. Canadell, H. Goossens and B. Klumperman, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2536.
- 21 A. Yabuki, *Adv. Powder Tech.*, 2011, **22**, 303.
- 22 A. B. W. Brochu, S. L. Craig and W. M. Reichert, *J. Biomed. Mat. Res. A*, 2011, **96**, 492.
- 23 Z. Rao, M. Inoue, M. Matsuda and T. Taguchi, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 2011, **1**, 196.
- 24 J. M. Lehn, *Rep. Prog. Phys.*, 2004, **67**, 249.
- 25 D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac and L. Leibler, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2008, **46**, 7925.
- 26 L. J. Prins, D. N. Reinhoudt and P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2382.
- 27 K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. London. A*, 1971, **324**, 301.
- 28 K. R. Shull, *Mater. Sci. Eng.*, 2002, **36**, 1
- 29 M. Mikrut, J. W. M. Noordermeer and G. Verbeek, *J. Adhes.*, 2009, **85**, 413
- 30 D. Sakasegawa and A. Suzuki, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 2009, **47**, 1778.
- 31 P. Cordier, *Supramolecular polymers and elastomers with imidazolidone groups*, Ph.D. Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.
- 32 M. Rubinstein and R. H. Colby, in *Polymer Physics, Chap. 8*, OUP Oxford Ed., 2003, 339.
- 33 A. J. Crosby, K. R. Shull, H. Lakrout and C. Creton, *J. App. Phys.*, 2000, **88**, 2956.
- 34 M. Seshadri, S. Saigal, A. Jagota and S.J. Bennison, *J. App. Phys.*, 2007, **101**, 093504.
- 35 P.G. de Gennes, *Langmuir*, 1996, **12**, 4497.
- 36 N. Arun Kumar, E.B. Stukalin, L. Leibler, L. Cai and M. Rubinstein, *to be published*.
- 37 D. Montarnal, *Hybrid supramolecular networks*, Ph.D. Thesis Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.
- 38 H. Yokoyama, *Mat. Sci. Eng. R*, 2006, **53**, 199.

Auto-réparation d'élastomères supramoléculaires

RESUME: Une recherche active se consacre depuis trente ans au développement de matériaux auto-réparants capables de sentir un dommage et d'y répondre de façon autonome afin de restaurer leurs propriétés d'origine. Nous nous sommes intéressés à l'auto-réparation remarquable d'élastomères supramoléculaires formés par un réseau d'oligomères associés via des liaisons hydrogènes faibles et réversibles. Pour cela, une approche expérimentale a été mise au point afin de caractériser quantitativement l'adhésion entre deux surfaces d'élastomère et notamment de comparer l'auto-adhésion de surfaces vieilles proches de l'équilibre thermodynamique et l'auto-réparation de surfaces de fracture hors-équilibres. Sur une large plage de temps de contact allant de 1s à 17h, nous trouvons que la séparation de surfaces de fracture remises en contact requiert une énergie de près d'un ordre de grandeur supérieure à celle pour des surfaces vieilles. En combinant ces essais à des traitements thermiques, nous avons vérifié qu'un recuit des surfaces de fracture accélère la perte de leur pouvoir auto-réparant. Ces résultats suggèrent fortement que cette désactivation est gouvernée par les mécanismes de reconstruction des surfaces hors-équilibre et que la contamination n'intervient pas significativement. Plus généralement, la mesure des intensités et cinétiques de réparation et de désactivation apportent des éléments nouveaux pour comprendre les mécanismes moléculaires en jeu dans l'auto-réparation de ces matériaux. Dans une dernière partie, notre approche a été utilisée pour caractériser l'auto-adhésion de réseaux époxy hybrides combinant réticulation covalente et liaisons supramoléculaires.

Mots clés : Auto-réparation, Adhésion, Elastomère supramoléculaire.

Self-healing in supramolecular elastomer

ABSTRACT: In the last thirty year, an active research has been devoted to the design of self-healing materials that are able to sense damage and respond autonomously in order to restore their original properties. For this work, we have studied the remarkable self-healing of supramolecular elastomers formed by a network of oligomers associated through weak and reversible hydrogen bonds. An experimental approach has been developed to characterize quantitatively the adhesion between two elastomer surfaces and more precisely to compare the self-adhesion of aged surfaces close to thermal equilibrium to the self-healing of out-of-equilibrium fracture surfaces. Over a wide range of contact times from 1s to 17h, we find that the separation of fracture surfaces that were brought back into contact requires an energy almost one order of magnitude larger than for aged surfaces. Combining these experiments to thermal treatments, we could verify that annealing fracture surfaces prior to contact greatly accelerate the loss of their self-healing power. These results strongly suggest that such a deactivation is governed by the reconstruction process of out-of-equilibrium surfaces and not by some contamination phenomenon. More generally, measuring the intensity and kinetics of healing and deactivation processes provides new data to better understand the molecular mechanisms at stake in the self-healing of these materials. In a last part, our approach has been applied to the characterization of self-adhesion of hybrid epoxy networks combining covalent cross-links and supramolecular bonds.

Keywords : Self-healing, Adhesion, Supramolecular elastomer.

