



HAL
open science

Etude de l'interface entre deux polymères relation entre le profil de l'interface et l'énergie d'adhésion

Guillaume Bacri

► **To cite this version:**

Guillaume Bacri. Etude de l'interface entre deux polymères relation entre le profil de l'interface et l'énergie d'adhésion. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. Français. NNT : . tel-00232614

HAL Id: tel-00232614

<https://theses.hal.science/tel-00232614>

Submitted on 1 Feb 2008

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.

THESE de DOCTORAT Présentée pour obtenir le titre de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Spécialité Sciences
physiques

Par

Guillaume Bacri

Sujet

**Etude de l'interface entre deux polymères relation
entre le profil de l'interface et l'énergie d'adhésion**

Soutenue le 22 novembre 1999 devant le jury composé de

MM. Tristan BAUMBERGER

Hugh BROWN

François BOUE

Costantino CRETON

Jean-François GÉRARD rapporteur

Elie RAPHAEL rapporteur

Mark GEOGHEGAN invité

François ABEL invité

A Lise

Remerciements

Je remercie Elie Raphaël et Jean-François Gérard d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie Tristan Baumberger d'avoir présidé le jury, et aussi Hugh Brown d'avoir fait parti de ce jury.

J'aimerais également remercier Charles-Henri de Novion et José Texeira de m'avoir accueilli au sein du laboratoire Léon Brillouin et Jean-Pierre Cotton au sein du groupe Petits Angles.

Je remercie François Boué et Costantino Creton de m'avoir guidé et conseillé durant ces trois ans. Je remercie aussi Mark Geoghegan, Alain Menelle et François Abel de leur collaboration et disponibilité.

Je tiens à remercier particulièrement Lay-Theng Lee, qui a toujours su répondre avec patience à toutes mes questions. Je remercie aussi l'aide et les conseils que m'ont apportés Nicolas Passade pour les mesures de mécanique, Vincent Huc pour les mesures d'infrarouges et Gilbert Salzer pour les mesures d'ellipsométrie.

Je n'oublie pas les membres du laboratoire qui ont été toujours prompts à répondre à mes questions et surtout Marie-Hélène Mathon, Serge Dellerue, Bruno Jean, Jean-Marc Zanotti, Emmanuelle Dubois, Olga Vidal, Didier Lairez, Véronique Fourmeau-Demange ainsi que tous les autres « membres » du 3^e étage et le personnel du laboratoire de PSCM à l'ESPCI.

Finalement, je remercie pour leur soutien et leurs encouragements mes parents, mon frère et mes amis, en particulier Hervé Durlaud, Laurent Henriot, Javier Sanchez, Stéphane Pubert, Jean-Marcel et Clarisse Tchéou, et Ludovic Pauchard.

<i>Introduction</i>	3
<i>1 Généralités</i>	11
1.1 Chaîne gaussienne et réseau de chaînes gaussiennes	13
1.2 Dynamique d'une chaîne	23
1.3 Introduction à la mécanique de la fracture	36
1.4 Contexte : les mesures d'adhésion.....	44
<i>2 Méthodes et techniques</i>	61
2.1 Synthèse d'un réseau statistique	62
2.2 Réflectivité de neutrons	75
2.3 Faisceau d'ions	88
2.4 Réalisation des échantillons	97
<i>3 Etablissement de l'interface fondu/réseau</i>	107
3.1 Données de réflectivité de neutrons	109
3.2 Interprétations statique et dynamique de l'interdiffusion	126
<i>4 Mesures d'adhésion de l'interface fondu/réseau</i>	145
4.1 Energie d'adhésion.....	147
4.2 Faisceau d'ions	156
4.3 Interprétation : chemin de la fracture	173
4.4 Discussion de l'énergie d'adhésion.....	181
<i>5 Interface entre deux réseaux</i>	193
5.1 Interface entre deux réseaux	195
<i>Conclusion et perspectives</i>	202
Difficultés et solutions	203
Résultats finaux	205
Améliorations expérimentales possibles	206
<i>Annexes</i>	208
A. Définitions	209
B. Rappels d'élasticité	215
C. Calcul de la ténacité dans le cas d'une double poutre	219
D. Réflectivité de neutrons	225
E. Optimisation d'une fonction- la méthode du simplex	247
F. Autophobicité	250

Introduction

INTRODUCTION

La mise en contact de deux matériaux peut produire, dans la zone de surface concernée, un certain nombre de réarrangements moléculaires, en particulier de part et d'autre de celle-ci : il se créera alors une interface entre les matériaux, qui pourra jouer un rôle important dans les propriétés macroscopiques de contact, en particulier l'adhésion ou la non adhésion, le mélange ou le non mélange. Dans le cas des polymères, ces effets sont particulièrement importants de part la taille des objets (les chaînes) et leurs propriétés mécaniques (viscoélasticité). L'évolution de l'interface peut être spectaculaire dans ses caractéristiques statiques et dans sa dynamique, puisque la dynamique des chaînes polymères est riche des nombreux modes d'une chaîne libre, auxquels s'ajoutent ceux de la reptation pour les chaînes assez longues. D'autre part une fois l'interface créée, cette richesse donne de grandes possibilités de dissipation, qui vont faire qu'il faudra une énergie importante pour séparer les matériaux : une très forte adhésion est une propriété possible bien connue du matériau polymère. D'autre part les alliages de polymères différents mènent aussi à de telles interfaces «en volume », responsables également de la tenue mécanique.

Il y a maintenant de nombreuses années que l'on a cherché à relier ces propriétés d'adhésion, ou de fracture de l'interface, ce qui revient au même avec les propriétés viscoélastiques des matériaux en masse, à la structure microscopique de l'interface (organisation des chaînes).

Il y a une dizaine d'années sont apparues des techniques d'observation aux échelles microscopiques relevantes, soit en particulier celles des chaînes, de la dizaine d'Angströms au dixième de micron. Parmi celles-ci a rapidement émergé la réflectivité de neutrons¹, sensible à des profondeurs interfaciales de quelques Angströms à quelques centaines d'Angströms, en compagnie entre autres des analyses des profils de type spectroscopie de masse ou nucléaire (faisceaux d'ions²) sensibles à des distances plus grandes. De nouvelles techniques optiques, spectroscopiques se développent sans cesse, mais les premières restent utiles.

Pour ce qui est des matériaux étudiés, beaucoup de travaux se sont attachés aux polymères les plus utilisés, qui sont sous la forme de chaînes indépendantes, le plus spécifique étant le cas non cristallisé, appelé « fondu », que les chaînes soient à l'état liquide ou vitreux. En

marquant par le deutérium l'un des polymères, il est alors facile de suivre par réflectivité de neutrons³ le mélange –appelé interdiffusion- qui peut être complet ou très restreint suivant que les polymères sont miscibles ou non.

Il existait cependant un cas peu étudié bien qu'assez fréquent : celui où dans l'un ou bien les deux matériaux, les chaînes sont chimiquement reliées entre elles. Nous nous limiterons au pontage chimique, ou réticulation, qui mènent à des élastomères, largement utilisés en pratique.

La réflectivité de neutrons pouvait se rendre utile, puisque du fait de l'attachement des chaînes entre elles les interfaces restent limitées à de petites tailles dans la bonne fenêtre de longueur d'onde pour les neutrons. Une des difficultés était la fabrication de surfaces d'élastomères suffisamment plates, et suffisamment minces ($\sim 2000 \text{ \AA}$), la réflectivité neutronique fournissant beaucoup plus de renseignements dans ce cas. Une autre était le contrôle raisonnable de la réticulation, déjà difficile en volume, et pouvant être catastrophique en surface. Nous nous sommes donc attachés à ces difficultés avec un certain succès.

De nombreuses études de pénétration d'un réseau plus ou moins serré de chaînes par d'autres chaînes de masse et de nature variables, de l'interpénétration de réseaux étaient alors possibles.

Du point de vue du groupe de physico-chimie du LLB, qui a défini ce travail, un des intérêts était le lien avec des mesures en volume, faites extensivement par Boué et Bastide par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles^{4,5} : ces dernières avaient montré l'hétérogénéité de répartition de chaînes linéaires libres, ou de façon analogue de solvant, expliquée par des hétérogénéités de réticulation. Des théories s'opposaient : certaines prédisaient la diffusion des chaînes dans le réseau ou le contraire (seul le solvant rentrait). Expérimentalement, on observe que le réseau n'accepte qu'une fraction maximale de chaînes, au-delà de laquelle il est trop déformé et les «expulse ». Cette fraction est d'autant plus grande que les chaînes sont petites ou la taille des mailles grande.

Ces études ont montré que l'accord entre les résultats expérimentaux et la théorie n'était pas toujours très bon, en attribuant la différence par la présence de ces hétérogénéités dans le réseau comme par exemple des zones plus ou moins réticulées.

Ces hétérogénéités mènent aussi à des longueurs de corrélation (de fluctuation de concentration) ξ plus grandes que la longueur « naturelle » du réseau, la distance moyenne entre deux jonctions ; on pouvait penser ré-observer cette distance ξ dans la largeur de l'interface, comme c'est le cas pour des solutions semi-diluées (Lee, Guiselin⁶, Farnoux, Jannink) à l'interface liquide-air.

La comparaison avec le cas fondu/fondu était intéressante ici, pour détecter les différences dues au réseau.

Voilà donc quelles étaient les motivations de base au laboratoire LLB.

Cependant, plutôt qu'une exploration systématique nous avons préféré le lien avec, justement, les propriétés mécaniques de l'interface avec un réseau. Il nous est apparu intéressant de coupler nos mesures avec des mesures développées à l'ESPCI par C. Creton, car il semblait possible d'utiliser la même bi-couche. Dans cette technique, popularisée également par H. Brown et E. Kramer⁷ aux Etats-Unis, on applique –souvent à chaud– l'une contre l'autre deux plaques que l'on cherche ensuite à séparer en introduisant une lame de rasoir. Du profil de la fissure, on tire simplement une énergie de fracture, ou en d'autres termes d'adhésion. En introduisant une bicouche⁷ entre les plaques, il semblait possible d'étendre ces mesures à un système caractérisé par réflectivité de neutrons. Cela était possible pour d'autres cas, en particulier fondu/fondu⁸, mais l'intérêt des réseaux semblait être la possibilité d'atteindre une interface limitée aux tailles intéressantes et en même temps à l'équilibre, donc ne devant plus évoluer et bien définie. Pour les fondus, il semblait nécessaire de bloquer le processus de mélange dans ses premiers stades, où il n'est pas facile à séparer de l'évolution macroscopique de l'interface (ondulations, par exemple), à moins d'étudier le cas non miscible, qui impose de bien décrire les effets liés à la différence entre les espèces.

Par rapport aux travaux de ce domaine nous nous trouvons alors face à deux situations interfaciales. La première étudiée par clivage correspond à des interfaces en principe bien définies : par exemple l'interface constituée de deux polymères non-miscibles connectés par une couche de copolymère diblock. On connaît la masse des chaînes du copolymère et on en mesure la densité surfacique. Ces grandeurs contrôlent l'organisation des chaînes à l'interface (monocouche, tricouche, micelles etc ...). Celle-ci joue un rôle important dans le renforcement mécanique de l'interface, qui peut conduire à des énergies d'adhésion élevées (qui seraient faibles en absence de copolymère).

Une deuxième situation comprend les interfaces sur lesquelles nous possédons peu d'informations. Notamment nous ne connaissons pas la densité, à l'interface, des chaînes qui jouent le rôle de connecteurs effectifs.

Nous pouvons citer l'interface constituée de deux polymères non miscibles connectés par un copolymère aléatoire. Nous ne connaissons que la largeur de la couche du copolymère. Pour en savoir plus, il est nécessaire d'effectuer des mesures d'adhésion. A partir de la connaissance des énergies de fracture et de la manière dont se propage la fissure, on peut faire

des hypothèses quant à la structure de la couche. Mais contrairement à la catégorie précédente, on ignore la densité des chaînes en surface.

Une autre interface déjà citée, correspondant aussi à cette situation est celle résultant de l'interdiffusion entre deux polymères miscibles. Elle a été très étudiée pour tester les modèles théoriques de diffusion⁹ : l'étude de la dynamique de formation de l'interface met en évidence l'existence de temps caractéristiques, prédits par le modèle de reptation (temps de Rouse, etc.) et différents régimes de diffusion. Les paramètres connus sont donc les masses des polymères et la variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit. Par analogie avec les travaux précédents, Stamm et al ont étudié⁸ la relation existant entre la largeur de cette interface et son énergie d'adhésion. Celle-ci devient maximale quand la largeur de l'interface est supérieure à la distance entre points d'enchevêtrements.

C'est à cette deuxième situation interfaciale que correspond l'interface fondu/réseau. Nous discutons les résultats en suivant une démarche similaire à celle suivie pour les études portant sur les gels en solution, c'est à dire nous comparons notre système à son analogue fondu/fondu. Cette comparaison s'effectue graduellement.

En premier lieu, nous proposons un modèle décrivant la diffusion d'une chaîne dans un réseau au cours des temps de recuit, modèle que nous avons adapté de celui existant dans le cas de l'interdiffusion entre deux fondus^{9,10,11}. Nous vérifions alors la concordance entre notre modèle et nos résultats de réflectométrie. Ensuite, de ces mêmes résultats, nous calculons les constantes de diffusion des chaînes du fondu, constantes que nous comparons à celles disponibles dans la littérature aussi bien pour des interfaces fondu/réseau que fondu/fondu¹².

Cette première discussion a pour but d'établir des hypothèses sur les mécanismes de diffusion des chaînes du fondu dans le réseau et de bien caractériser l'influence de la taille de maille et de la masse du fondu sur la largeur de l'interface.

Ensuite, indépendamment, nous confrontons les résultats des mesures d'adhésion aux mesures de faisceau d'ions, effectuées sur ces mêmes échantillons après fracture, pour établir les mécanismes de propagation de la fracture mais aussi pour déterminer dans la mesure du possible le chemin que celle-ci emprunte (chemin pouvant être plus ou moins sinueux).

Finalement, à partir de la caractérisation de la largeur de l'interface par réflectométrie et de la détermination des mécanismes mis en œuvre lors de la propagation de la fracture, nous proposons un modèle décrivant l'organisation des chaînes à l'interface. Nous concluons cette discussion sur la structure de l'interface en proposant une méthode pour renforcer celle-ci mécaniquement.

La dernière interface que nous avons étudiée est l'interface entre deux réseaux. Dans ce cas, la largeur de l'interface est très faible mais nous pensons que la présence d'hétérogénéités fortes favorise l'énergie d'adhésion.

En résumé, dans une première partie, nous présentons les concepts utiles à la compréhension du manuscrit. Puis nous décrivons les méthodes et techniques que nous avons utilisées. Une troisième partie traite des résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'interface entre un réseau et un fondu. Nous avons fait varier séparément la masse du fondu et la taille des mailles du réseau. Cette partie est suivie d'une discussion où nous comparons ce système à celui de l'interface entre deux fondus, avant de proposer un modèle d'organisation des chaînes à l'interface, pour conclure sur une méthode pour renforcer mécaniquement cette interface.

Ce mémoire se termine par une étude brève de l'interface entre deux réseaux, que nous avons regroupée en une même partie.

¹ Russel T. P., *Materials Science Reports*, 1990, **5**, 171-271

² Jones R. A. L., in *Polymer Surfaces and Interfaces II*, 1993, edited by Feast, W. J., Monro, H. S., and Richards, R. W. (Wiley, Chichester, 1993), 71-

³ Kausch H. H., Tirrell, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989, **19**, 341-77

⁴ Zielinski F., Buzier M., Lartigue C., Bastide J. and Boué F., *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 1992, **90**, 115-

⁵ Mendes Jr. E., Lindner P., Buzier M., Boué F., Bastide J. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 1595-

⁶ Guiselin O., *Europhysic Letters*, 1992, **17**, 225-30

⁷ Creton C., Kramer E. J., Hui C. Y. and Brown H. R., *Macromolecules* **25** (1992) 3075-3088

⁸ Schnell R., Stamm M., Creton C., *Macromolecules* 1998, **31**, 2284-

⁹ Wool, R. P., O'Connor K. M., *Journal of Polymer Science*, 1982, **20**, 7-16

¹⁰ Stamm M., Hüttenbach S., Reiter G., Springer T., *Europhysic Letters* 1991, **14** (5) , 451-456

¹¹ de Gennes P. G. and Léger L., *Advanced in Physic and Chemistry* 1982, **33**, 49-

¹² Green P. F. and Kramer E. J., *Macromolecules* 1986, **19**, 1108-1114

1 GENERALITES

1.1 Chaîne gaussienne et réseau de chaînes gaussiennes

Nous nous intéressons dans ce chapitre à un réseau de chaînes idéales gaussiennes, en commençant par une description rapide de la chaîne idéale gaussienne sous déformation. Nous avons placé en annexe une description plus détaillée. Nous avons repris ici les notations utilisées par Doi et Edwards¹, qui sont définies en annexe et représentées sur la Figure 1-1.

1.1.1 FORCE EXERCEE PAR UNE SEULE CHAÎNE

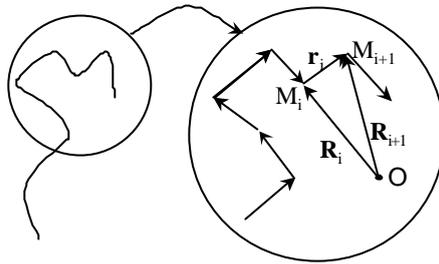


Figure 1-1 : modélisation d'une chaîne de polymère

Chaîne idéale gaussienne

Dans une chaîne gaussienne, la distribution du vecteur $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ suit une loi gaussienne :

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \rangle &= 0 \\ \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle &= |n - m| b^2 \end{aligned} \quad (1-1)$$

En particulier, le vecteur bout à bout carré moyen \mathbf{R}_0^2 est égal à $N \cdot b^2$ pour N grand et le vecteur de giration \mathbf{R}_g qui caractérise la « taille » de la chaîne est tel que $\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{6} N b^2$.

Entropie d'une chaîne gaussienne

L'entropie d'une chaîne de longueur bout à bout fixée à \mathbf{R} vaut :

$$\begin{aligned} S(\mathbf{R}) &= k_B \ln(N_{\text{états}}(\mathbf{R})) = k_B \ln(p(\mathbf{R})) \\ &= -\frac{3}{2} k_B \frac{\mathbf{R}^2}{N b^2} \end{aligned} \quad (1-2)$$

A une constante additive près, puisque la densité de probabilité $p(\mathbf{R})$ de rencontrer une chaîne de vecteur bout à bout \mathbf{R} est égale au rapport du nombre d'états $N_{\text{états}}(\mathbf{R})$ accessibles sur le nombre total d'état, à tout \mathbf{R} .

Force entre les extrémités d'une chaîne gaussienne

L'énergie libre d'une chaîne gaussienne de vecteur bout à bout \mathbf{R} s'écrit donc d'après (1-2) :

$$\begin{aligned} F_{chaîne}(\mathbf{R}) &= F_0 - T.S(\mathbf{R}) \\ &= F_0 + \frac{3}{2}k_B T \frac{\mathbf{R}^2}{\mathbf{R}_0^2} \end{aligned} \quad (1-3)$$

où F_0 est une constante indépendante de \mathbf{R}

Une chaîne de vecteur bout à bout imposé \mathbf{R} exercera à ses extrémités une force de rappel \mathbf{f} égale à l'opposé du gradient de l'énergie libre.

$$\mathbf{f} = -\nabla F_{chaîne}(\mathbf{R}) = -\frac{3k_B T}{\mathbf{R}_0^2} \mathbf{R} \quad (1-4)$$

Cette force de rappel a la même forme que pour un ressort de constante de raideur $2k_B T/\mathbf{R}_0^2$ mais a une origine entropique. On dit donc qu'une chaîne gaussienne est un ressort entropique.

1.1.2 DEFORMATION D'UN RESEAU

On considère² un réseau dont le nombre de segments entre deux points de réticulation successif est N . On notera ν le nombre de chaînes reliant ces points par unité de volume. Le réseau a donc un nombre total de segments égal à $N\nu$. On note f la fonctionnalité du réseau c'est à dire le nombre de branches qui partent d'un point de réticulation. On rappelle qu'une chaîne dans un fondu a un comportement gaussien. On suppose que le réseau a été formé à partir d'un fondu que l'on a réticulé.

Le modèle de Kühn

Le modèle de Kühn³ repose sur trois hypothèses. Les points de réticulation sont fixes (hypothèse 1) : les chaînes s'ignorent entre elles (elles sont « fantômes ») mais la chaîne comprise entre ces deux points garde son caractère gaussien comme en dehors d'un réseau (hypothèse 2). Lorsque l'on déforme macroscopiquement le réseau, la position des points de réticulation se déplace de manière affine (hypothèse 3).

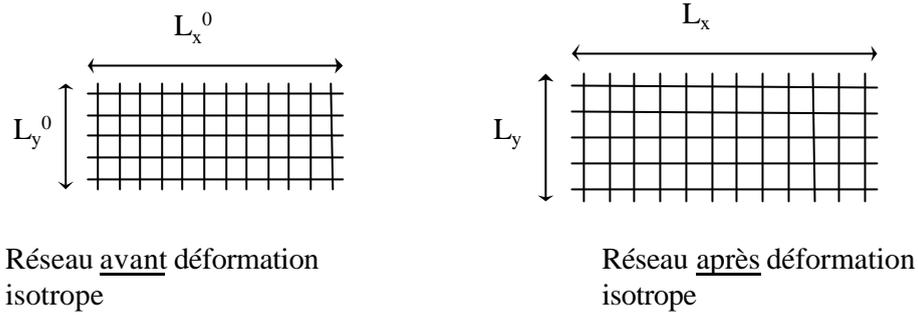


Figure 1-2 : Déplacement homogène des jonctions (le schéma est celui d'une déformation isotrope à deux dimensions)

Le volume initial du réseau avant déformation est $V=L_x^0.L_y^0.L_z^0$. Après déformation, il est toujours égal à $V= L_x.L_y.L_z$. On considère que la déformation est homogène (Figure 1-2) et que donc le même tenseur de déformation :

$$? = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_x & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I}_y & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{I}_z \end{pmatrix} \quad (1-5)$$

$$\text{où } \mathbf{I}_x = \frac{L_x}{L_x^0}, \mathbf{I}_y = \frac{L_y}{L_y^0}, \mathbf{I}_z = \frac{L_z}{L_z^0}$$

relie toute position \mathbf{R}_i d'un point de réticulation à sa position \mathbf{R}_i^0 avant déformation, donc :

$$\mathbf{R}_i = ? . \mathbf{R}_i^0 \quad (1-6)$$

De la même façon, le vecteur bout à bout d'une chaîne relié entre deux jonctions i et j s'écrira donc :

$$\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i = ? . \mathbf{R}_{ij}^0 \quad (1-7)$$

Energie d'un réseau sous déformation

On note \mathbf{R}_n le vecteur bout à bout du segment n du réseau. D'après les hypothèses 1 et 2, les chaînes s'ignorent. L'énergie libre totale est la somme des énergies libres de chaque chaîne :

$$\begin{aligned} F_{\text{réseau}} &= \sum_{n=1}^v F_{\text{chaîne}}(\mathbf{R}_n) \\ &= \frac{3}{2} k_B T \sum_{n=1}^v \frac{\mathbf{R}_n^2}{\mathbf{R}_0^2} = \frac{3}{2} k_B T v \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_{\text{réseau}}}{\mathbf{R}_0^2} \end{aligned} \quad (1-8)$$

puisque le réseau est assez grand pour que le vecteur bout à bout \mathbf{R}_n ait exploré toutes les configurations.

Avant déformation, on a $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 = \mathbf{R}_0^2$, donc l'énergie libre est égale à :

$$F_0 = \frac{3}{2} k_B T n \quad (1-9)$$

Après déformation, l'hypothèse de déformation affine implique :

$$\mathbf{R}^2 = \mathbf{R}_x^2 + \mathbf{R}_y^2 + \mathbf{R}_z^2 = I_x^2 \mathbf{R}_{0,x}^2 + I_y^2 \mathbf{R}_{0,y}^2 + I_z^2 \mathbf{R}_{0,z}^2 \quad (1-10)$$

Soitⁱ :

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2) \frac{\mathbf{R}_0^2}{3} \quad (1-11)$$

Donc, l'équation (1-8) devient :

$$F_{réseau} = \frac{1}{2} k_B T n (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2) \quad (1-12)$$

La variation de l'énergie libre du réseau due à la déformation est :

$$\Delta F_{réseau} = \frac{1}{2} k_B T n (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 - 3) \quad (1-13)$$

Le modèle de Guth⁴, introduit par la suite et repris par la grande majorité des théories, suppose les jonctions mobiles. On obtient des expressions analogues au préfacteur près.

Modèle de Wall-Flory

Finalement, Wall⁵ et Flory⁶ ont introduit un terme logarithmique pour tenir compte du fait qu'il existe plusieurs méthodes pour former un même réseau. L'expression des variations de l'énergie libre étant proche, on peut les regrouper en une même équation :

$$\Delta F_{réseau} = \frac{1}{2} k_B T n (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 - 3) - \frac{2n}{f} k_B T \ln(I_x I_y I_z) \quad (1-14)$$

modèle de Wall : $f=2$

modèle de Flory : f =fonctionnalité du réseau

Bien que ces modèles soient simples et basés sur des hypothèses un peu abusives, ils sont assez bien vérifiés en pratique.

ⁱ Comme le système est invariant par rotation des axes, $\mathbf{R}_{0,x}^2 = \mathbf{R}_{0,y}^2 = \mathbf{R}_{0,z}^2 = \mathbf{R}_0^2/3$. On ne privilégie pas un axe par rapport aux autres

1.1.3 ENERGIE LIBRE D'UN MELANGE DE DEUX POLYMERES

On suppose qu'une chaîne dans un fondu ne subit pas les interactions des autres chaînes. Elle se comporte donc comme si elle était isolée. La statistique que l'on utilise pour la décrire est celle d'une chaîne gaussienne.

Afin de faciliter les calculs, nous supposons que la chaîne de polymère se trouve sur un réseau fictif (modèle du réseau de Flory). Nous considérons indépendamment les polymères A et B, constitués respectivement de N_A et N_B monomères. Ils occupent respectivement une fraction volumique ϕ_A du réseau fictif (de volume total V_T) et une fraction $\phi_B=1-\phi_A$. Nous notons n_A le nombre total de monomères du polymère A. Nous rappelons qu'un monomère occupe un volume b^3 .

En général, les polymères A et B sont de natures chimiques différentes, ce qui tend en général à les séparer et donne au mélange un coût $kT\chi_{A-B}\phi_A\phi_B$, où χ_{A-B} , appelé paramètre de Flory, est positif. L'énergie libre totale du mélange devient donc :

$$f_m(\phi_A, \phi_B) = \frac{F_{mix}}{k_B T} = \frac{n_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{n_B}{N_B} \ln(\phi_B) + \chi_{A-B} n_A \phi_B \quad (1-15)$$

dite énergie de Flory-Huggins. Les deux premiers termes de (1-15) représentent l'entropie de mélange : ils concourent au mélange des deux polymères et sont inversement proportionnels au nombre de monomères. Deux polymères A et B se mélangeront donc si le paramètre χ_{A-B} est suffisamment petit, ce qui est rarement le cas lorsque N_A et N_B sont supérieurs à 1000 ou plus. La valeur de χ_{A-B} dépend, elle, de la température. En modifiant ce paramètre, on influe donc sur la miscibilité de deux polymères.

1.1.4 MELANGE FONDU-RESEAU

La difficulté de ce sous-chapitre est de bien définir les états du système.

Energie libre

L'état initial est un réseau au repos, constitué de v mailles, chaque maille étant constituée de N monomères. Le réseau contient donc au total vN monomères et occupe un volume $vN.a^3$ que l'on note V_0 . L'énergie de l'état initial F_0 s'écrit donc d'après (1-9) :

$$F_0 = \frac{3}{2} k_B T n \quad (1-16)$$

L'état final est constitué par le mélange du même réseau et de n_A segments d'un fondu de chaînes de N_A segments, qui occupent un volume $n_A.a^3$. Le volume final du réseau V_T est donc augmenté de cette valeur :

$$V_T = V_0 + n_A a^3 \quad (1-17)$$

On dit que les chaînes du fondu « gonflent » le réseau ; en supposant que ceci correspond à un étirement dans les trois directions. On peut poser :

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda = \sqrt[3]{V_T/V_0} = \varphi_R^{1/3} \quad (1-18)$$

où $\varphi_R = V_0/V_T = Nv/n_a$ est la fraction volumique du réseau et celle du fondu $\varphi_A = 1 - \varphi_R$.

On fait alors l'hypothèse simpliste que l'énergie libre est la somme d'un terme d'élasticité de déformation du réseau (1-14) et d'un terme d'entropie de mélange dû à la présence du fondu (1-15), le réseau étant un polymère constitué d'une chaîne infinie, de masse infinie et d'entropie nulle :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{k_B T} &= \frac{n_A}{N_A} \ln(\varphi_A) + \chi_{A-R} n_A \cdot \varphi_R + \frac{3}{2} v (\lambda^2 - 1) - \frac{6v}{f} \ln(\lambda) \\ &= v \frac{N}{N_A} \frac{1 - \varphi_R}{\varphi_R} \ln(1 - \varphi_R) + \chi_{A-R} v N (1 - \varphi_R) + \frac{3}{2} v (\varphi_R^{-2/3} - 1) + \frac{2v}{f} \ln(\varphi_R) \end{aligned} \quad (1-19)$$

, expression qui est bien proportionnelle au nombre de mailles v du réseau.

Pression osmotique et gonflement à l'équilibre

On définit la pression osmotique Π à partir de l'énergie libre :

$$\Pi(\mathbf{j}) = \mathbf{j}^2 \frac{\partial(F/\mathbf{j})}{\partial \mathbf{j}} = \mathbf{j} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{j}} - F \quad (1-20)$$

A l'équilibre la pression osmotique du réseau gonflé par le fondu est nulle. Pour qu'un fondu reste dans un réseau, la fraction volumique du réseau à l'équilibre $\varphi_{e,R}$ doit vérifier l'équation :

$$\Pi(\mathbf{j}_{e,R}) = 0 \quad (1-21)$$

C'est la condition d'équilibre. S'il n'existe pas une telle valeur, alors il y a une séparation de phase entre le fondu et le réseau. L'état d'équilibre étant alors un système di-phasique.

L'expression de Π est un peu complexe et s'écrit :

$$\begin{aligned} \Pi(\varphi_R) &= -\frac{N}{N_A} \frac{\varphi_R + (2 - \varphi_R) \ln(1 - \varphi_R)}{\varphi_R} - \chi_{A-R} N (\varphi_R^2 + 1 - \varphi_R) - \left(\frac{5}{2} \varphi_R^{-2/3} - 1 \right) \\ &\quad - \frac{2}{f} (\varphi_R - \ln \varphi_R) \end{aligned} \quad (1-22)$$

On a représenté sur la Figure 1-3 les variations de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique du réseau pour le cas où $N=235$ monomères ($M_c=23500$) pour deux fondus dont N_A est égal respectivement à 90 monomères ($M_w=90000$ g/mol pour le

polystyrène) et 1370 monomères ($M_w=137000$ g/mol). La valeur de χ_{A-R} est prise égale à $2 \cdot 10^{-4}$ qui correspond à l'interaction entre deux monomères hydrogéné (H) et deutérié (D).

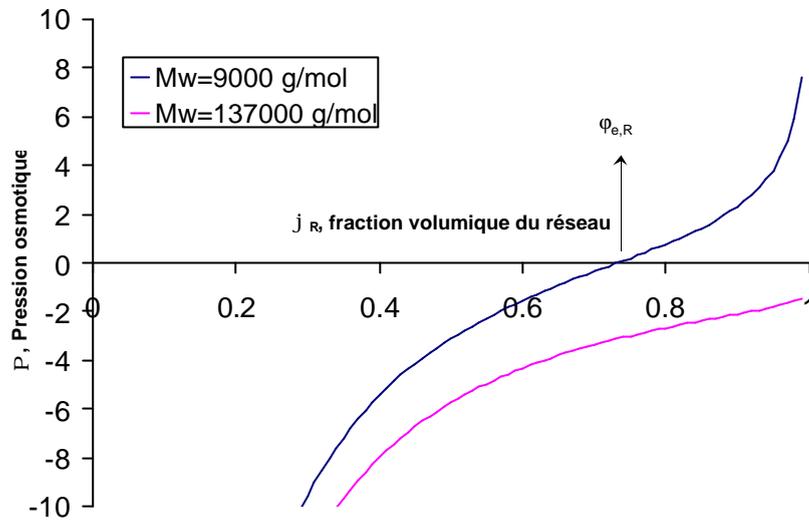


Figure 1-3 : Pression osmotique pour un réseau $N=235$ et détermination du gonflement à l'équilibre pour des fondus de masses respectives $M_w=9000$ g/mol et $M_w=137000$ g/mol.

Pour $M_w=9000$ g/mol, on obtient un gonflement à l'équilibre de 72%, soit 28% de petites chaînes. Pour $M_w=137000$ g/mol, il semble sur le graphe que le gonflement n'atteint pas une valeur à l'équilibre. Mais comme la pression osmotique tend vers $-\infty$ quand ϕ tend vers 0 et vers $+\infty$ quand ϕ tend vers 1, il existe toujours une valeur de ϕ_e vérifiant l'égalité (1-21).

Pour $\chi_{A-R} \sim 0$, cette valeur s'approche rapidement de 1 pour des masses supérieures à M_c ($N_A > N$). Ceci est tracé en Figure 1-4, pour $N=235$ pour $\chi=0$ et $\chi=\chi_{H-D}=2 \cdot 10^{-4}$ (qui correspond à la situation que nous étudions), qui illustre en pratique pourquoi le paramètre d'interaction χ_{H-D} peut être négligé. Nous traçons sur la même figure le cas $N=50$ étudié précédemment dans le groupe, et $N=1000$ ⁱⁱ.

ⁱⁱ pour une telle valeur de N , le réseau est difficile à synthétiser.

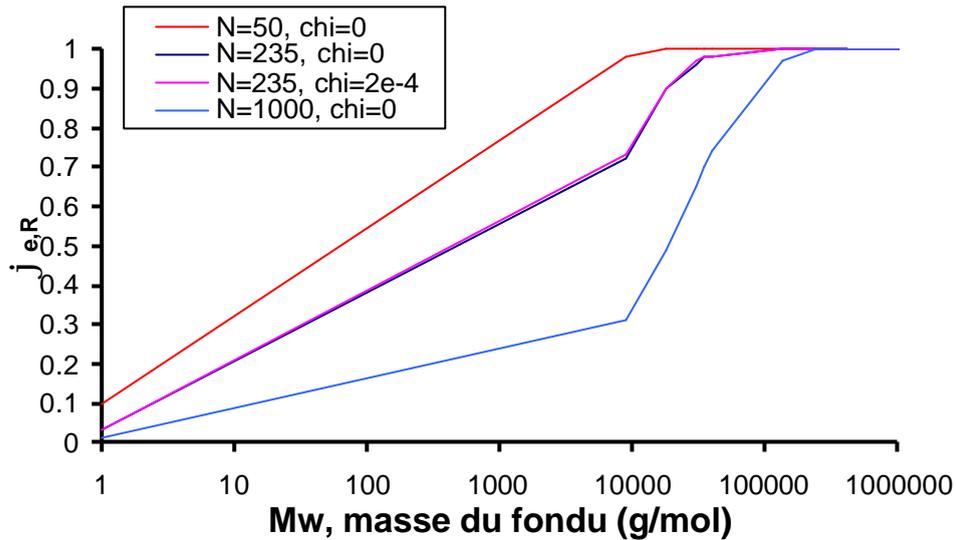


Figure 1-4 : Fraction volumique à l'équilibre du réseau en fonction de la masse pour différentes mailles $N=50, 235, 1000$

Influence du paramètre d'interaction (Figure 1-5)

Nous voyons donc que pour perméer le réseau par des grandes masses, il ne reste que la solution d'inverser le sens de χ , en rendant les interactions réseau/polymère attractives. C'est ce qui est mis en relief en Figure 1-5. De tels couples existent (par exemple polystyrène (PS)-polyphényloxyde(PPO)).

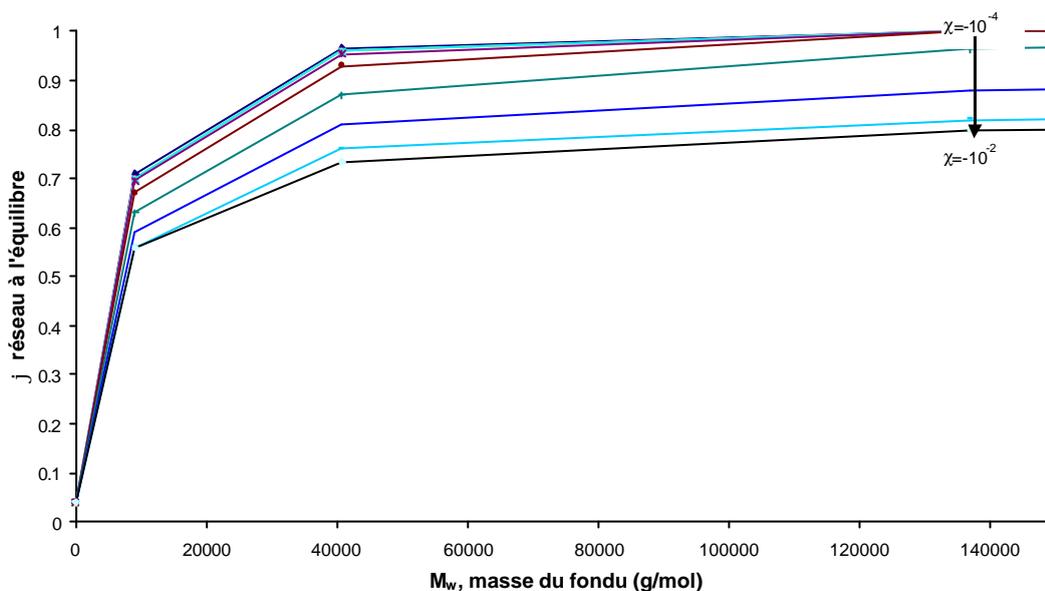


Figure 1-5 : Influence du chi sur un mélange réseau ($N=235$)/Fondu

Influence de l'état de préparation du réseau

Le gonflement dépend de l'état de préparation. Ainsi, F. Zielinski trouve des taux de gonflement important mais la préparation du réseau est différente : la réaction de réticulation se fait en solution dans un solvant qui n'est évaporé que par la suite.

Notons avant de terminer sur ce sujet que la déformation λ due au gonflement par des chaînes est faible au contraire du cas du solvant ($N_A=1$).

Autres modèles

Ce modèle est très simplifié. Des versions plus élaborées sont dues à Brochard et de Gennes d'un e part et à Leibler/bastide d'autre part qui diffèrent par la prise en compte du terme logarithmique. Enfin, plus récemment, des théories «quadratiques » ont été envisagées par H. R. Brown par exemple. Elles consistent à considérer le réseau en équilibre de gonflement avec son propre volume. Un gonflement supplémentaire se fait au voisinage de l'équilibre, d'où des contributions⁷ à F en ϕ^2 .

¹ Doi M. et Edwards S. F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications

² Bastide J., thèse de doctorat, 1985

³ W. Khün, Kolloid Zitschrift, **76**, 258 (1936)

⁴ H. James, E. Guth , Journal of Chemical Physics, **15**, 669 (1947)

⁵ F. T. Wall, Journal of Chemical Physics, **10**, 132 (1942)

⁶ P. J. Flory , J. Rehner Jr., Journal of Chemical Physics, **11**, 521 (1943)

⁷ E. Raphaël, communication privée

1.2 Dynamique d'une chaîne

1.2.1 DYNAMIQUE D'UNE CHAÎNE EN SOLUTION DILUÉE, MODÈLE DE ROUSE

Dans le cas de la chaîne idéale, nous avons modélisé un polymère comme une chaîne de N monomères. Les interactions entre monomères sont des interactions à courte distance sur la chaîne. Le modèle de Rouse repose sur les hypothèses que ces monomères ont un comportement brownien et que la chaîne est gaussienne. Il a été calculé à l'origine dans le cas des solutions diluées. Mais il décrit bien la dynamique d'une chaîne dans un réseau ou un fondu pour des grandes échelles de temps. Car on néglige les interactions entre la chaîne et le solvant, c'est à dire les effets de volume exclu.

Mouvement brownien d'une particule dans un potentiel d'interaction

On considère une particule soumise à un potentiel d'interaction $U(\mathbf{r})$, qui varie lentement, à des forces de collision de résultante aléatoire $\mathbf{f}(t)$, et à un freinage par le milieu de viscosité ζ . Pour les polymères, le temps de relaxation m/ζ ($\sim 10^{-10}$ s), très inférieur aux autres échelles de temps considérées sera pris égal à zéro. On peut alors écrire l'équation du mouvement de la particule, dite de Langevin :

$$\zeta \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -\nabla U + \mathbf{f}(t) \quad (1-23)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}(t) \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{f}(t)\mathbf{f}(t') \rangle &= 2\zeta k_B T \delta(t-t') \end{aligned} \quad (1-24)$$

Dans le cas d'une particule libre ($U=0$), on peut intégrer l'équation (1-23), ce qui donne :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \frac{1}{\zeta} \int_0^t \mathbf{f}(t') dt' \quad (1-25)$$

Comme la distribution de $\mathbf{f}(t)$ est gaussienne, la distribution $\psi(t)$ de $\mathbf{r}(t)$ est également gaussienne (car c'est une somme de gaussienne) et :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}(t) \rangle &= \mathbf{r}(0) \\ \langle (\mathbf{r}(t) - \langle \mathbf{r}(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle \\ &= 2 \frac{k_B T}{\zeta} t = 2D t \text{ à une dimension} \\ &= 6D t \text{ à trois dimensions} \end{aligned} \quad (1-26)$$

On reconnaît la relation d'Einsteinⁱ, ce qui permet d'introduire le coefficient de diffusion D .

Mouvement brownien d'une particule (Rouse)

Bien qu'un monomère soit une molécule brownienne, elle est soumise aux interactions des monomères voisins (contrairement au cas précédent, elle n'est pas libre). On considère la chaîne comme étant un ensemble de vecteurs positions $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2 \dots, \mathbf{R}_N)$. On peut alors appliquer à chaque monomère l'équation de Langevin :

$$\mathbf{z} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \sum_m \mathbf{H}_{nm} \cdot \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} + \mathbf{f}_n(t) \right) + \frac{1}{2} k_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_m} \cdot \mathbf{H}_{nm} \quad (1-27)$$

où :

le tenseur de mobilité $\mathbf{H}_{nm} = \frac{1}{\zeta} \delta_{nm}$

le potentiel d'interaction $U = \frac{k}{2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2$, avec $k = \frac{3k_B T}{b^2}$

Celle-ci se simplifie pour aboutir à :

$$\mathbf{z} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = -k(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{f}_n(t) \quad (1-28)$$

Les deux conditions aux limites imposées par la taille finie de la chaîne :

$$\begin{cases} \mathbf{z} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_1(t) = -k(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \mathbf{f}_1(t) \\ \mathbf{z} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_N(t) = -k(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + \mathbf{f}_N(t) \end{cases} \quad (1-29)$$

La force aléatoire $\mathbf{f}_n(t)$ est définie de manière analogue au cas d'une particule libre :

$$\begin{cases} \langle \mathbf{f}_n(t) \rangle = 0 \\ \langle f_{na}(t) f_{nb}(t') \rangle = 2\mathbf{z} k_B T \mathbf{d}_{nm} \mathbf{d}_{ab} \mathbf{d}(t-t') \end{cases} \quad (1-30)$$

où $\{\alpha, \beta\} = \{x, y, z\}$

On peut écrire les équations (1-28) et (1-29) en considérant la chaîne comme étant une succession continue de monomères. Cette approximation est justifiée dans la mesure où le nombre de monomères est grand. On pose $\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1$ et $\mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N$ et on obtient alors en passant à un milieu continu :

ⁱ la relation d'Einstein est $D = \frac{k_B T}{\zeta}$, où D est le coefficient de diffusion.

$$z \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + \mathbf{f}_n(t) \quad (1-31)$$

$$\text{avec } \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0 \text{ et } \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0$$

On résout cette équation en introduisant les coordonnées normales de \mathbf{R}_n définis par :

$$\begin{cases} \mathbf{R}_n = \mathbf{X}_0 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \\ \mathbf{X}_p = \frac{1}{N} \int_0^N \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \mathbf{R}_n dn \end{cases} \quad (1-32)$$

Cette transformation revient à effectuer la transformée en cosinus de \mathbf{R}_n (qui est pour une fonction réelle la partie entière de la transformée de Fourier) et effectuer une décomposition en modes normaux.

En considérant toujours la chaîne comme un continuum, l'expression du centre de masse de la chaîneⁱⁱ est celle du mode zéro \mathbf{X}_0 :

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \int_0^N \mathbf{R}_n dn \quad (1-33)$$

Pour avoir des informations sur la dynamique de la chaîne, on calcule la moyenne du carré du déplacement du centre de masse :

$$\langle (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))^2 \rangle = 6 \frac{k_B T}{Nz} t \quad (1-34)$$

On obtient bien un facteur 6 au lieu d'un facteur 2 pour une particule à 3 dimensions (car on moyenne sur les trois axes). La constante d'auto-diffusion du centre de masse est définie par :

$$D_G = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))^2 \rangle = \frac{k_B T}{Nz} \quad (1-35)$$

Chaque mode normal \mathbf{X}_p de la chaîne donne une exponentielle décroissante de constante de temps τ_p donnée par :

$$\tau_p = \frac{1}{p^2} \frac{zN^2 b^2}{3p^2 k_B T} \text{ pour } p > 0 \quad (1-36)$$

ⁱⁱ Nous rappelons la définition de \mathbf{R}_G donnée en annexe : $\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i$

Le mode 1 est caractéristique de la relaxation du vecteur bout à bout, et mène au plus long temps de relaxation, le temps de Rouse τ_R , égal à τ_1 :

$$\tau_R = \tau_1 = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 k_B T} \quad (1-37)$$

et proportionnel à N^2 .

Plus généralement, le mode \mathbf{X}_p est caractéristique des déplacements des groupes de N/p monomères de la chaîne sur une distance de l'ordre de $(Nb^2/p)^{1/2}$.

Notons également que pendant un temps τ_R , la chaîne a relaxé sur une distance $N^{1/2}b$; à cause de l'aspect aléatoire, son centre de gravité s'est déplacé en moyenne sur une même distance.

1.2.2 DYNAMIQUE D'UNE CHAÎNE DANS UN FONDU OU DANS UN RESEAU, MODELE DE REPTATION

Notion d'enchevêtrement

Nous avons vu que le modèle de Rouse ne tient compte que des interactions intramoléculaires. Il concerne en particulier une chaîne unique, libre. Il est bien vérifié jusqu'à des longueurs de chaîne surprenamment longues. On observe au-delà d'une certaine masse notée M_e , dépendant du polymère, des changements dans les propriétés dynamiques de la chaîne :

la viscosité et la constante de diffusion sont plus fortement dépendantes de la masse si les temps courts de relaxation (correspondant aux modes rapides) obéissent toujours à un modèle de Rouse, les temps longs sont plus grands que prévus. Les modes lents sont ralentis.

La masse M_e , appelée masse d'enchevêtrement, varie de 1000 à 500 000 selon les polymères. Elle est égale à 18000 g/mol pour le polystyrène. Les explications les plus convaincantes font référence à un encombrement stérique. Au-dessous d'une certaine taille, la conformation de marche au hasard impose à la chaîne une densité élevée : elle n'a donc pas de contact avec d'autres chaînes.

Edwards a proposé que les enchevêtrements aient comme conséquence de confiner les chaînes à l'intérieur d'un tube. La chaîne garde un comportement de chaîne de Rouse dans le tube pour des courtes échelles de temps mais a un nouveau comportement pour des échelles plus grandes. La chaîne a alors une dynamique de reptation.

Notion de tube

Historiquement, la notion de tube a été introduite pour expliquer la dynamique des chaînes dans un réseau. Nous considérons une chaîne du réseau dont les extrémités A et B sont des points de réticulation. Nous considérons celles-ci comme fixes. Les monomères de la chaîne compris entre ces deux points fixes sont soumis à un mouvement brownien (Figure 1-6). Au cours du temps, la chaîne A-B a différentes configurations. Le nombre de celles-ci est réduit comparé au cas d'une même chaîne A-B entièrement libre. Les mouvements de la chaîne A-B sont alors confinés dans un tube, dont le diamètre se relie à la distance entre deux jonctions. Dans le modèle de réseau fantôme (James & Guth), ces jonctions sont, elles aussi, mobiles sur la même distance moyenne. L'axe de ce tube est le chemin le plus court entre les points A et B, que l'on appelle chemin primitif.

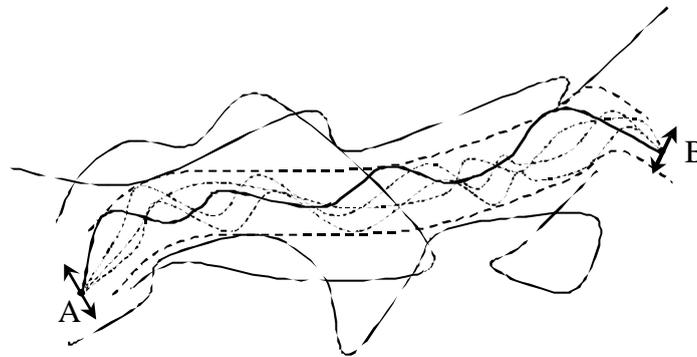


Figure 1-6 : On a représenté une chaîne dans son tube (en pointillés) entourée de ses voisines. Les différentes configurations de la chaîne dans le tube sont représentées également en pointillés.

Le cas d'une chaîne dans un fondu suffisamment enchevêtré n'est pas si éloigné. En effet, on peut se ramener au cas d'un réseau en disant que les nœuds d'enchevêtrement sont des points de réticulation temporaires. Dans un réseau, les autres chaînes peuvent aussi induire des enchevêtrements piégés.

Mouvement de reptation

Nous considérons une chaîne A-B plongée dans un réseau, et donc soumise aux contraintes topologiques dues aux nœuds. A l'instant $t=0$, l'ensemble des obstacles donne à la chaîne primitive une certaine configuration initiale. Sa longueur de contour a une longueur L . La chaîne a N monomères, la taille du monomère est b , mais le pas de la chaîne primitive, qui est gaussienne, est a : c'est à dire que pour deux points de la chaîne primitive d'abscisses curvilignes s et s' suffisamment éloignés, on a :

$$\langle (\mathbf{R}(s) - \mathbf{R}(s'))^2 \rangle = a|s - s'| \text{ pour } |s - s'| \gg a \quad (1-38)$$

L'ordre de grandeur de a est le diamètre du tube : la taille de la maille pour un réseau très réticulé, ou bien, comme dans un fondu, le vecteur bout à bout d'une chaîne de masse égale à la masse d'enchevêtrement.

Un cas particulier de l'équation (1-38) est l'expression du carré moyen du vecteur bout à bout de la chaîne primitive égale celui de la chaîne réelle, d'après **Erreur! Source du renvoi introuvable.** :

$$La = Nb^2 \quad (1-39)$$

La chaîne diffuse dans son tube suivant une dynamique de Rouse. Le coefficient de diffusion de son centre de masse le long de son tube est D_{Rouse} qui s'écrit d'après l'équation (1-35) :

$$D_{Rouse} = \frac{k_B T}{Nz} \quad (1-40)$$

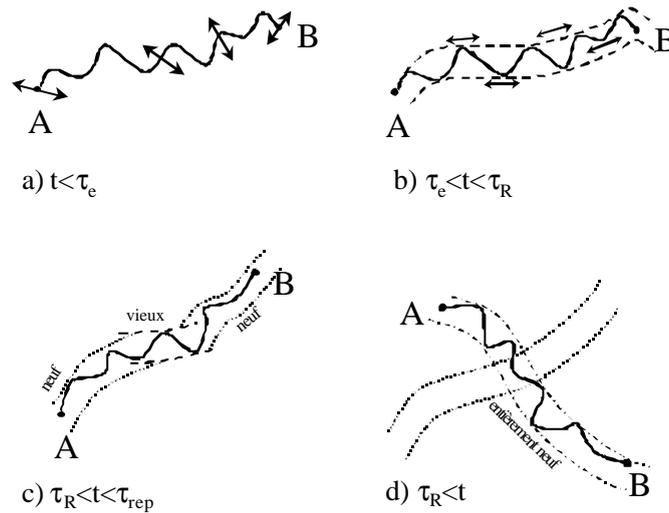


Figure 1-7 : Modèle de reptation

A l'instant $t=0$, la chaîne est dans son tube initial (Figure 1-7). Au cours du temps, la chaîne diffuse au sein et le long du tube, avec un mouvement de Rouse à une dimension : elle va progressivement le quitter. Au bout d'un temps τ_{rep} appelé temps de reptation, la chaîne a complètement quitté son tube initial. Comme il s'agit de la chaîne, on applique¹ une dynamique de Rouse (diffusion brownienne à **une dimension**) :

$$L^2 = 2D_{Rouse} t_{rep} \quad (1-41)$$

$$\Leftrightarrow t_{rep} = \frac{1}{2} \frac{zN^3 b^4}{k_B T a^2}$$

τ_{rep} est proportionnel à N^3 (contrairement à $\tau_R \sim N^2$).

Le coefficient de diffusion de reptation D_{rep} est défini en considérant que le centre de masse de la chaîne pendant un temps τ_{rep} a diffusé en un mouvement à **trois dimensions** sur une distance \mathbf{R}_g :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_g^2 &= 6D_{Rep} \mathbf{t}_{rep} & (1-42) \\ \Leftrightarrow D_{rep} &= \frac{1}{6} \frac{\mathbf{R}_g^2}{\mathbf{t}_{rep}} \end{aligned}$$

Un calcul similaire à celui pratiqué dans le modèle de Rouse² appliqué au cas d'une chaîne dans un tube de longueur L conduit à l'existence de modes propres (sous forme d'exponentielles) de constantes de temps de relaxation τ_{ij} définies par :

$$\mathbf{t}_{ij} = \frac{2\mathbf{t}_{rep}}{\mathbf{p}^2 j^2} \text{ pour } j \text{ impair} \quad (1-43)$$

Le tube dans lequel la chaîne évolue, comme décrit ci-dessus, peut avoir sa propre dynamique, à des temps éventuellement plus longs. Différentes échelles de temps sont résumées dans le paragraphe suivant¹.

Le modèle de reptation est couramment admis. Dans le cas de fondus suffisamment enchevêtrés, on en vérifie une partie des prédictions⁴, comme $D \sim N^{-2}$. A une échelle plus près de celle de la chaîne, le modèle du tube a pour conséquence que la chaîne commence à diffuser par ses extrémités et que ces dernières sont plus rapides en conséquence. Ceci est vérifié en géométrie d'interface plane par K.A. Welp et collaborateurs³. Ces derniers ont étudié par réflectivité l'interdiffusion de chaînes de masses identiques mais de marquages isotopiques différents : les chaînes sont deutériées soit sur une partie centrale, soit sur les extrémités. Les mesures sont donc sensibles à la diffusion des extrémités, et on constate alors qu'effectivement les extrémités diffusent plus vite que le reste de la chaîne.

Différentes échelles de temps

Doi et Edwards² ont étudié la dynamique d'un segment de Rouse dans un réseau en introduisant la moyenne du carré du déplacement d'un segment de Rouse :

$$\mathbf{j}_n(t) = \left\langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \right\rangle \quad (1-44)$$

Ils ont évalué son expression pour les différentes échelles de temps et introduit un temps supplémentaire τ_e , inférieur au temps de Rouse, qui est le temps que met un segment pour parcourir une distance de l'ordre de a :

$$t_e \cong a^4 \frac{V}{k_B T b^2} \quad (1-45)$$

φ_n s'écrit comme une fonction monomiale du temps t à une puissance α . Nous avons alors reporté les différentes expressions de φ_n en fonction du temps, ainsi que le coefficient α .

Intervalle de temps	$J_n(t) = \langle (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle \sim t^\alpha$	Description du comportement de la chaîne
$t < \tau_e$	$Nb^2(t/\tau_R)^{1/2} \sim t^{1/2}$	La chaîne a une dynamique de Rouse. Les monomères ne sentent pas les contraintes du tube.
$\tau_e < t < \tau_R$	$Nb^2(9t/\tau_{rep}^2 \tau_R)^{1/4} \sim t^{1/4}$	La chaîne commence à sentir les contraintes du tube. On a un mouvement de Rouse unidimensionnel. Comme celui-ci suit également une marche au hasard, la dynamique de la chaîne est une dynamique de Rouse ralentie.
$\tau_R < t < \tau_{rep}$	$Nb^2(t/\tau_{rep})^{1/2} \sim t^{1/2}$	On n'est plus sensible aux conformations locales de la chaîne. Celle-ci se dégage progressivement du tube par reptation.
$\tau_{rep} < t$	$Nb^2(t/\tau_{rep}) \sim t$	Tous les monomères bougent de façon analogue au centre de masse.

1.2.3 INTERDIFFUSION DE DEUX FONDUS

Nous venons de définir plusieurs coefficients théoriques de diffusion pour une chaîne seule, dont le plus global est D_{rep} . Lors de l'interdiffusion, on peut s'intéresser suivant la méthode de mesure à différents coefficients.

Le coefficient d'auto-diffusion, noté D_s est le coefficient de diffusion d'une molécule dans un milieu de nature identique. En notant $\mathbf{G}(t)$ la position du centre de masse à un instant t , on définit D_s comme suit¹ :

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (G(t+t_0) - G(t_0))^2 \rangle}{6t} \quad (1-46)$$

Pour des temps courts, D_s fournit des informations sur les modes internes de la chaîne. Aux temps longs, elle correspond à la constante de diffusion de la chaîne entière. Si le modèle de reptation s'applique :

$$D_s = D_{rep} \quad (1-47)$$

Par d'autres méthodes, on peut mesurer le coefficient de diffusion d'un marqueur, défini comme par (1-46) su sein d'un milieu d'espèces différentes. Il est noté \tilde{D} . La concentration du traceur doit être suffisamment faible.

Enfin, le coefficient de diffusion mutuelle noté D_M (ou coefficients d'interdiffusion, de diffusion coopérative ou de diffusion collective) dépend des propriétés de mélange des deux espèces. Il caractérise la disparition d'un gradient de concentration dans une solution

hétérogène qui s'homogénéise. Il est défini d'après la loi de Fick qui relie le courant de particules J_i de l'espèce i à son gradient de concentration c_i :

$$J_i = -D_M \nabla c_i \quad (1-48)$$

Le coefficient de diffusion mutuelle tient compte non seulement des coefficients de friction entre molécules et du type dynamique (Rouse, reptation etc...) mais aussi des propriétés thermodynamiques du mélange. Dans le cas de solutions thermodynamiquement instables, D_M peut même être négatif (les hétérogénéités croissant plus vite qu'elles ne disparaissent).

Régimes d'interdiffusion

Les différents régimes peuvent être observés en particulier par réflectivité de neutrons ou faisceau d'ions, à partir de l'évolution d'un empilement de deux couches. P. F. Green et E. J. Kramer⁴ ont étudié la diffusion d'un fondu de masse moléculaire M dans un fondu de masse moléculaire P appelé matrice. Ils ont observé trois régimes. Pour une masse P de la matrice supérieure à une valeur $P^*(M)$, le coefficient de diffusion du fonduⁱⁱⁱ de masse M est indépendant de la masse P . C'est caractéristique d'un mouvement de reptation. Pour une masse P compris entre $M_c (=2*M_e)$ et $P^*(M)$, il faut ajouter au terme de diffusion de reptation un terme qui est dû aux libérations de contraintes par un mouvement des chaînes P dans la matrice. Pour une matrice non enchevêtrée ($P < M_c$), la matrice se comporte comme un milieu visqueux de viscosité $\eta \sim P$, ce qui mène à une dépendance beaucoup plus faible que dans le régime précédent.

En résumé, la constante de diffusion d'un fondu dans une matrice diminue quand le poids des chaînes de la matrice augmente jusqu'à une valeur critique, au-delà de laquelle elle devient constante. C'est le plateau de reptation.

Pour donner des ordres de grandeur, à une température de 125°C, les valeurs du coefficient de diffusion sont comprises entre 10^{-14} et 10^{-17} cm²/s. Ils sont très faibles en comparaison à d'autres systèmes. D'où l'apport expérimental des faisceaux d'ions et de la réflectométrie neutronique, mais la RMN à écho de spin en gradient de champ a été très utile⁵.

ⁱⁱⁱ Il s'agit d'un coefficient de diffusion de marqueur que l'on devrait noter D^* (en toute rigueur)

Profil de l'interface

Cas symétrique unidimensionnel

A l'instant initial ($t=0$), on suppose⁶ que toutes les particules considérées sont contenues dans un demi-plan d'abscisses x' comprises entre $-\infty$ et h . A instant t supérieur à zéro, ces particules diffusent avec un coefficient de diffusion égal à D . La densité de probabilité $\psi_{x'}(x,t)$ de trouver à un instant t et à une abscisse x une particule qui se trouvait à l'instant initial en x' est donnée par une fonction gaussienne centrée en x' . Pour calculer le nombre total $n(x,t)$ de particules se trouvant en x à l'instant t , il faut tenir compte du fait qu'elles se trouvaient chacune, à l'instant initial, à une abscisse x' différente. L'expression de $n(x,t)$ s'écrit donc :

$$\begin{aligned} n(x,t) &= \int_{x'=-\infty}^{x'=h} \psi_{x'}(x,t) dx' & (1-49) \\ &= (4\pi Dt)^{-1/2} \int_{x'=-\infty}^{x'=h} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) dx' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{u=\frac{x-h}{\sqrt{4Dt}}}^{u=+\infty} \exp(-u^2) du \end{aligned}$$

soit l'expression intégrale^{iv} d'une fonction erreur :

$$n(x,t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x-h}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (1-50)$$

tracée en Figure 1-8. En fait ce sera aussi le profil obtenu entre deux couches, l'une de molécules marquées, l'autre pas, mais de molécules identiques, capables de remplacer les molécules qui ont diffusé dans la couche d'abscisse positive.

^{iv} On rappelle $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$, $\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z)$, $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$ et $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$

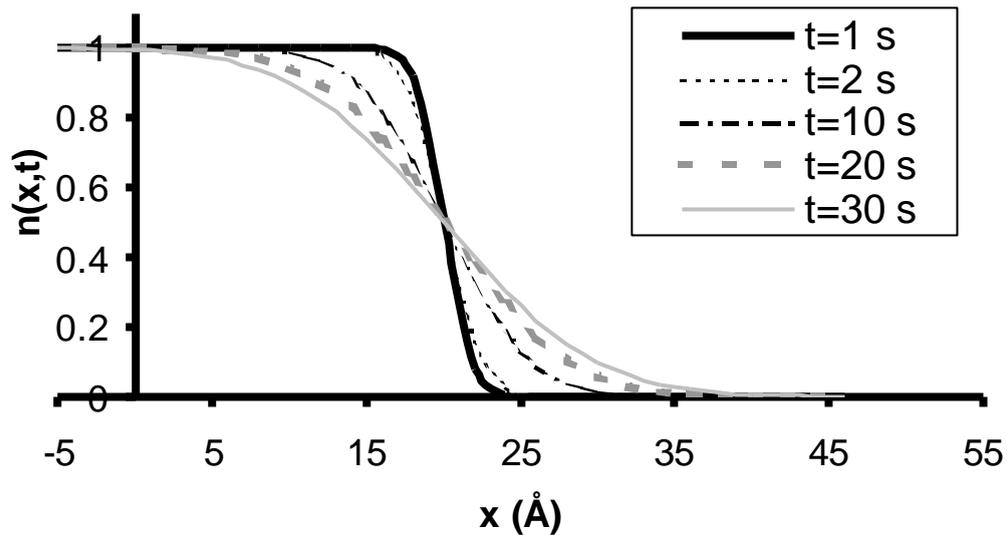


Figure 1-8 : variation du profil de concentration $n(x,t)$ en fonction du temps pour une constante de diffusion $D=1 \text{ \AA}^2/\text{s}$ (profil symétrique)

Cas asymétrique

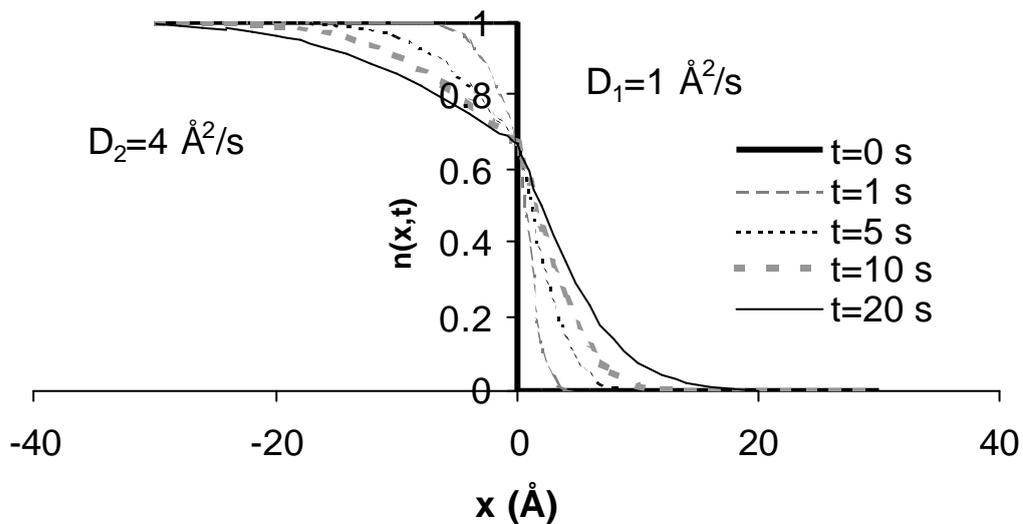


Figure 1-9 : variation du profil de concentration asymétrique en fonction du temps pour une constante de diffusion $D_1=1 \text{ \AA}^2/\text{s}$ et $D_2=4 \text{ \AA}^2/\text{s}$ (profil asymétrique)

Dans le cas de deux couches d'espèces différentes, si on veut perfectionner le modèle, on peut introduire deux constantes de diffusion D_1 et D_2 différentes de part et d'autre de l'interface.

Donc, on considère deux milieux de coefficients différents D_1 et D_2 , définis comme suit :

$x > 0$, coefficient de diffusion D_1 , concentration c_1 ($c_1 = C_0$ à $t < 0$)

$x < 0$, coefficient de diffusion D_2 , concentration c_2 ($c_2 = 0$ à $t < 0$)

Les conditions aux limites ($\forall t > 0$) en $x=0$ sont :

$$\begin{aligned} c_2/c_1 &= k, \text{ en } x=0 \\ D_1 \partial c_1 / \partial x &= D_2 \partial c_2 / \partial x, \text{ en } x=0 \end{aligned} \quad (1-51)$$

k est le rapport des concentrations uniformes dans les régions $x < 0$ et $x > 0$ quant on a atteint l'équilibre final. Alors en tenant compte des conditions initiales et aux limites (équation(1-51)), on obtient :

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{C_0}{1 + k(D_2/D_1)^{1/2}} \left\{ 1 + k(D_2/D_1)^{1/2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}} \right) \right\} \\ c_2 &= \frac{k C_0}{1 + k(D_2/D_1)^{1/2}} \operatorname{erfc} \frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}} \end{aligned} \quad (1-52)$$

A priori, on considère que la concentration est continue de part et d'autre de l'interface, donc $k=1$. Mais il existe des cas où l'on peut rencontrer une discontinuité. Sur la Figure 1-9, nous avons représenté le profil de concentration à un temps t pour $k=1$.

1.2.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DYNAMIQUE DES CHAINES

Cette dépendance en température s'applique aux propriétés visco-élastiques. La viscosité ζ_0 d'un fondu de polymère suit une loi (équation de Vogel) qui est :

$$\ln(\zeta_0) = A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (1-53)$$

où $B=710^\circ\text{K}$ et $T_\infty=322^\circ\text{K}$

pour le polystyrène

Dans le cas du modèle de Rouse (équation (1-40)), la constante de diffusion se met sous la forme suivante :

$$\frac{D_{Rouse}}{T} = \frac{k_B}{N} \frac{1}{z(T)} = f(M_w) \frac{1}{z(T)} \quad (1-54)$$

où la fonction f dépend de la masse du polymère et est indépendant de la température

Dans le modèle de reptation (équations (1-41) et (1-42)), on peut décomposer D_{rep} de la même manière. Plus généralement⁷, la constante de diffusion D^* d'un marqueur suit une loi analogue :

$$\frac{D^*}{T} \sim \frac{1}{z(T)} \quad (1-55)$$

$$\ln\left(\frac{D^*}{T}\right) = A' - \frac{B}{T - T_\infty}$$

où $B=710^\circ\text{K}$ et $T_\infty=322^\circ\text{K}$

Pour un fondu de polystyrène de masse 255 000 g/mol, on trouve $A'=9.789^{3,4}$. En mesurant $D^*(T_1)$ à une température T_1 , de l'équation (1-55) on déduit sa valeur $D^*(T_2)$ à une température T_2 :

$$\ln\left(\frac{D^*(T_2)}{T_2}\right) = \ln\left(\frac{D^*(T_1)}{T_1}\right) + B\left(\frac{1}{T_1 - T_\infty} - \frac{1}{T_2 - T_\infty}\right) \quad (1-56)$$

où $B=710^\circ\text{K}$ et $T_\infty=322^\circ\text{K}$

¹ Kausch H.H., Tirell M., Annu. Rev. Mater. Sci., **1989**, 19, 341-377

² Doi M. et Edwards S. F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications

³ K.A. Welp, Wool R. P., Satija S. K., Pispas S., Mays J., Macromolecules **1998**, 31, 4915-4925

⁴ P.F. Green and E. J. Kramer, Macromolecules **1986**, 19, 1108-1114

⁵ Callaghan, P. T., Pinder D. N., Macromolecules **1981**, 14, 1334-1340

⁶ J. Crank, the Mathematics of diffusion, 2nd ed. (Oxford University, Oxford, UK, 1975)

⁷ Green P. F. and Kramer E.J., J. Mater. Res., **1** (1986), 202-204

1.3 Introduction à la mécanique de la fracture

En élasticité, on utilise la loi de Hooke (petite déformation), qui exprime le tenseur des déformations \mathbf{u}_{ij} en fonction du tenseur des contraintes \mathbf{S}_{ij} :

$$\mathbf{u}_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \mathbf{S}_{ij} - \frac{\nu}{E} \mathbf{S}_{kk} \delta_{ij} \quad (1-57)$$

où ν est le coefficient de Poisson et E le module de Young du matériau considéré.

1.3.1 REPRESENTATION D'UNE FISSURE

Une fissure est une séparation plane à l'intérieur du matériau dont la frontière est le front de fissure (« tip »)¹. Sur la Figure 1-10, nous avons représenté le plan de fissure (qui est le plan Oxy et l'axe Oz est tangent au front de fissure). Un point M en amont de la fissure est repéré en coordonnées polaires (r, θ) :

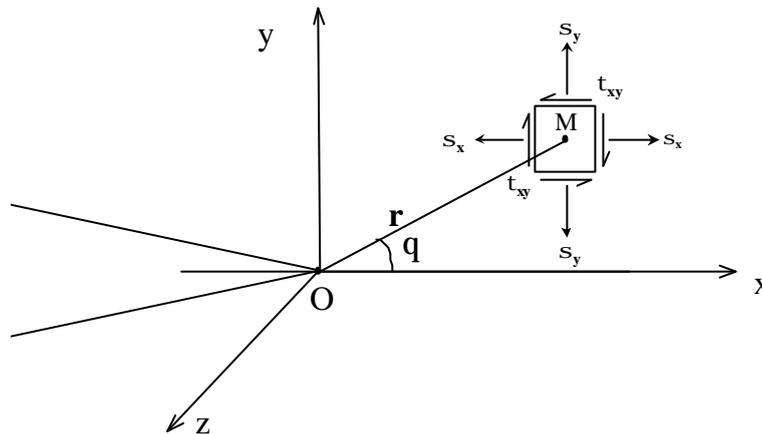


Figure 1-10 : Figure 1: description point, champ de contrainte , tête de fissure en O

Irwin a montré que le déplacement des surfaces d'une fissure se décomposait en la combinaison de trois modes indépendants (Figure 1-11) : ouverture (mode I), cisaillement plan (mode II) et cisaillement antiplan (mode III) :

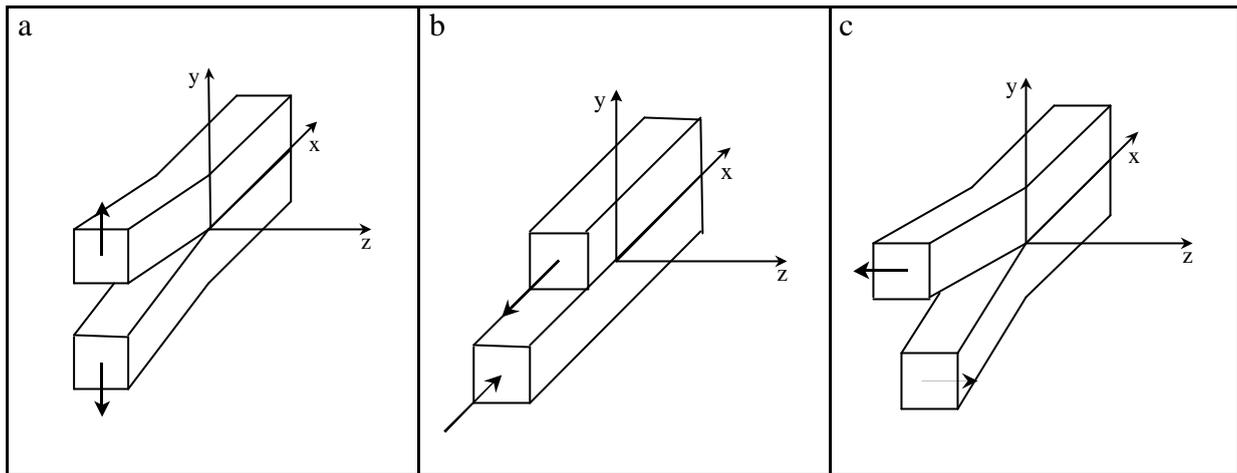


Figure 1-11 : Modes de déplacement des surfaces de fissures : (a) mode d'ouverture (mode I), (b) mode de cisaillement plan (mode II), (c) mode de cisaillement antiplan (mode III)

On associe à ces modes des champs de contrainte et de déformation. En modes I ou II, on peut avoir soit un état de contrainte plane ($\sigma_{zz}=0$), soit un état de déformation plane ($u_z=0$). En mode III, on n'a que l'état de déformation plane. Nous nous placerons par la suite dans le cas du mode I.

1.3.2 TAUX DE RESTITUTION D'ÉNERGIE D'UNE FRACTURE

Quand on fournit de l'énergie à un système, nous avons une compétition entre le stockage de cette énergie dans le matériau sous forme de déformation élastique et la dissipation de cette énergie pour créer une surface². Cette dissipation d'énergie est localisée dans une zone en amont du front de fissure qui est souvent une zone de déformation plastique, dont les dimensions sont petites devant la surface de la fissure. Cette dernière condition nous permet de considérer notre matériau comme entièrement élastique.

Nous appelons W le travail des forces extérieures au système, $U_{\text{élas}}$ l'énergie élastique stockée dans l'échantillon et $\partial A=b\partial a$ l'augmentation de surface correspondant à une avancée sur une longueur ∂a de la fracture de largeur b . Par définition, le taux de restitution de l'énergie élastique s'écrit :

$$G = \frac{\partial W}{\partial A} - \frac{\partial U_{\text{élas}}}{\partial A} \quad (1-58)$$

L'énergie totale de notre système est la somme de trois termes :

$U_{\text{élas}}$, l'énergie élastique stockée (déjà vue plus haut)

U_{plas} , l'énergie dissipée dans la zone plastiqueⁱ

E_c , l'énergie cinétique de la fracture

A l'équilibre, la variation de l'énergie totale est égale au travail des forces extérieures et s'écrit :

$$d U_{\text{élas}} + d U_{\text{plas}} + d E_c = d W \quad (1-59)$$

ce qui est équivalent d'après (1-58) à :

$$G = \frac{d U_{\text{plas}}}{dA} + \frac{d E_c}{dA} \quad (1-60)$$

A l'équilibre, au repos, nous avons $dE_c=0$, (1-60) devient :

$$G = G_c = \frac{dU_{\text{plas}}}{dA} \quad (1-61)$$

Si G est supérieur à G_c , la fracture se propage.

Remarque :

La grandeur G est toujours mesurable et dépend de la géométrie de l'échantillon et du chargement appliqué. La grandeur G_c est une propriété intrinsèque du matériau que nous appelons ténacité, et que nous mesurons.

Facteur d'intensité des contraintes

Distribution de la contrainte en tête de fissure

Nous considérons le cas d'une entaille semi-elliptique. La contrainte de tension maximale en mode I, normal au plan de fissure, σ_{yy} , représenté en Figure 1-10 s'écrit :

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2px}} \quad (1-62)$$

La contrainte a un point singulier à l'origine. Le facteur K_I est appelé facteur d'intensité des contraintes en mode I et dépend du chargement extérieur. La relation entre le chargement extérieur (K_I) et la contrainte en tête de fissure (σ_{yy}) représente l'effet de la charge extérieure sur le champ de contrainte.

ⁱ **Dans le cas particulier** où les mécanismes de dissipation ne font intervenir que des ruptures de chaînes, $U_{\text{plas}}=(S+2A)\gamma_s$, qui représente l'énergie de surface où S est la surface *externe* de notre échantillon et A l'aire de la fissure

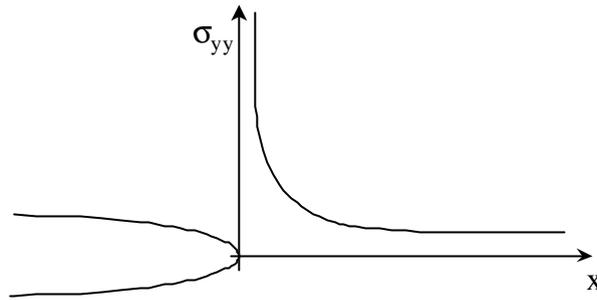


Figure 1-12 : Contrainte normale σ_{yy} en fonction de la distance au front de fissure

Zone plastique de Dugdale

L'équation (1-62) prédit que la distribution des contraintes à proximité du front de fissure devient singulière, ce qui n'a pas de signification physique. En réalité, le matériau ne possède un comportement élastique que dans une certaine gamme de contrainte. Au delà d'une valeur critique de la contrainte σ_y (*yield stress*), la déformation n'est plus élastique et devient plastique. Le front de fissure est donc précédé par une zone plastique.

Pour les polymères, généralement, cette zone est longue et fine. Dugdale a modélisé³ cette zone plastique dans le cas d'une contrainte plane (modèle de Dugdale-Barenblatt). Il considère une plaque plane infinie dans laquelle une fissure de longueur $2a$ est soumise à une contrainte σ . Il suppose que la zone plastique est localisée au voisinage du plan de la fracture sur une longueur l de part et d'autre de la fracture (Figure 1-13). Le raisonnement de Dugdale consiste à considérer qu'il s'exerce sur la zone plastique une force de fermeture qui est égale à la limite d'écoulement dans la zone plastique. On peut alors exprimer l et l'épaisseur maximale de la zone plastique $2h$ en fonction du module élastique, de la contrainte d'écoulement plastique du matériau et du facteur d'intensité des contraintes K_I :

$$l = \frac{\mathbf{p}}{8} \left[\frac{K_I}{\mathbf{s}_{pl}} \right]^2 \quad (1-63)$$

$$2h = \frac{K_I^2}{E\mathbf{s}_{pl}} \left(\frac{1}{1-1/I} \right)$$

où λ est le taux d'étirement de la zone plastique. Dans le cas de polymères vitreux, cette zone plastique est constituée de fibrilles avec $3 < \lambda < 6$, qui supportent la contrainte σ_{pl} . Cette zone fibrillaire possède une structure spécifique que nous décrivons plus loin : c'est la zone de craquelure, observée historiquement par Kambour⁴ et Kramer⁵, et décrite d'un point de vue mécanique par H.R. Brown⁶.

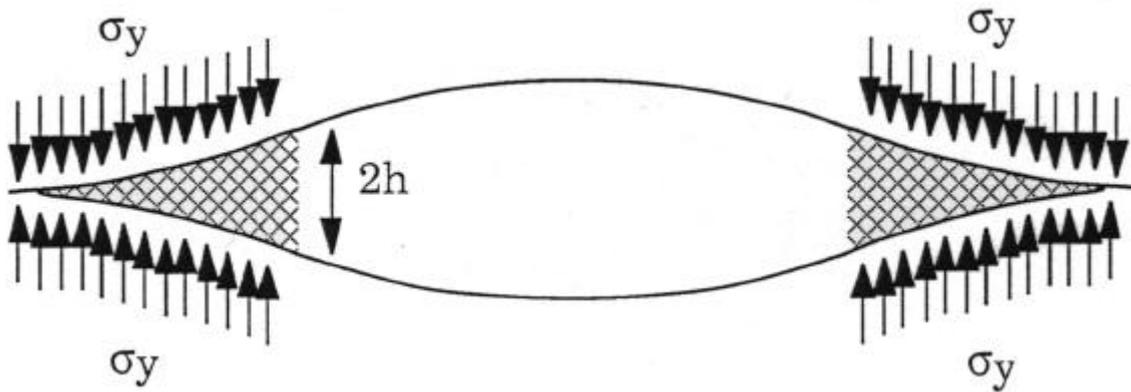


Figure 1-13 : schéma de la zone plastique de Dugdale dans un matériau homogène (d'après C. Creton, J'Adh 99) $\sigma_y = \sigma_{pl}$

Relation entre G et K

K_I et G sont reliés par l'expression :

$$G = \frac{K_I^2}{E'} \quad (1-64)$$

avec $E' = E/(1-\nu^2)$ dans le cas d'une déformation plane et $E' = E$ dans le cas d'une contrainte plane.

Plus généralement si on tient compte des autres modes de déplacement des surfaces :

$$G = \frac{K_I^2}{E'} + \frac{K_{II}^2}{E'} + \frac{K_{III}^2}{2m} \quad (1-65)$$

Critère de rupture

Nous avons vu qu'il y a rupture quand G atteint sa valeur critique G_c . A ce critère d'énergie, on fait correspondre le critère de contrainte suivant : il y a rupture quand K atteint la valeur critique K_c . Ces deux critères sont équivalents.

Le but du chapitre suivant est d'établir l'expression du taux de restitution de la contrainte G ou du facteur d'intensité des contraintes K_I . Pour notre géométrie, M.F. Kanninen⁷ a fourni une méthode simple de résolution du problème de la propagation d'une fracture en mode I, basée sur le modèle des deux poutres (Asymmetric Double Cantilever Beam test ou ADCB test).

1.3.3 CAS D'UNE DOUBLE POUTRE

Géométrie étudiée

Les échantillons que nous utilisons sont constitués de deux plaques homogènes identiques d'épaisseur h que nous pressons l'une sur l'autre (Figure 1-14). La longueur des plaques est L et leur largeur b (avec $b \ll L$). La longueur de la fracture a est prise à partir d'une extrémité et c est la distance entre le front de fissure et l'autre extrémité ($L=a+c$). On appelle déflexion $w(x)$ la distance qui correspond au déplacement d'un point d'abscisse x de l'axe (Ox) après propagation de la fissure.

Modèle de la double poutre symétrique

L'intérêt du test de la double poutre est que sa modélisation se ramène à l'étude de la déformation d'une poutre mince, dont une extrémité est libre et l'autre est supportée par un appui élastique. La deuxième poutre agit sur la première via l'appui élastique. Il existe différents types d'appuis. Kanninen⁷ s'est placé dans le cas simple de l'appui de Winkler⁸. Le choix de cet appui est vérifié a posteriori en comparant les résultats numériques aux résultats expérimentaux. Les détails du calcul sont donnés en annexe.

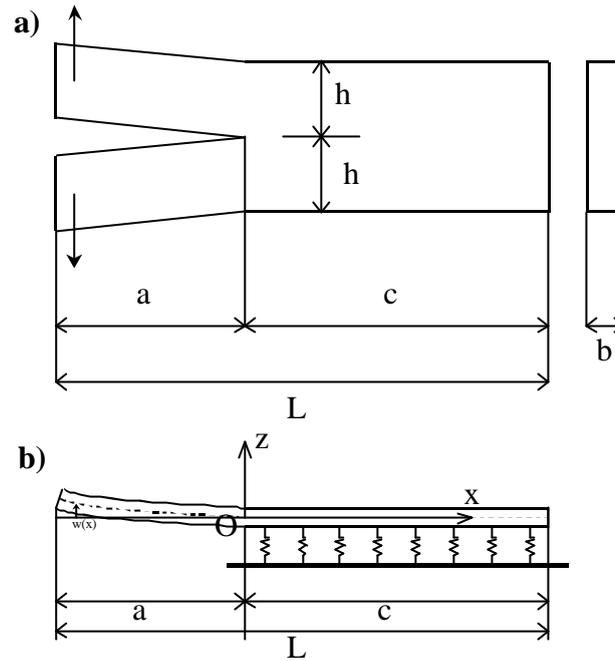


Figure 1-14 : test de la double poutre, (a) géométrie de l'échantillon, (b) modélisation dans le cadre de l'appui de Winkler

Cas de la double poutre asymétrique

L'expression du taux de restitution de l'énergie se généralise au cas où l'on a deux demi-poutres de natures et d'épaisseurs différentes⁹ (Figure 1-15) :

$$G = \frac{3\Delta^2 E_1 h_1^3 E_2 h_2^3}{8a^4} \left[\frac{E_1 h_1^3 C_2^2 + E_2 h_2^3 C_1^2}{[E_1 h_1^3 C_2^3 + E_2 h_2^3 C_1^3]^2} \right] \quad (1-66)$$

$$\text{où } C_i = 1 + 0.64h_i/a$$

E_i , h_i sont respectivement le module de Young et l'épaisseur du matériau i . a est la longueur de la fracture, Δ l'écartement total.

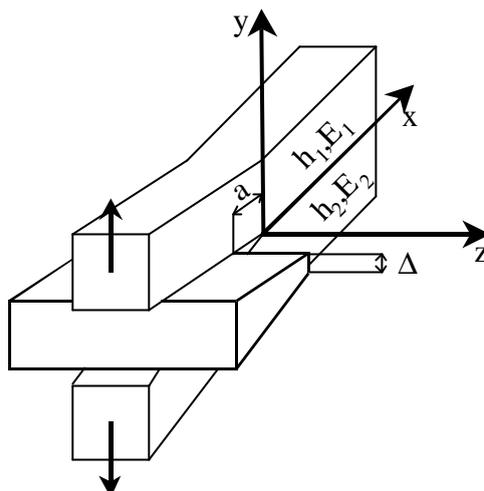


Figure 1-15 : ADCB test ; introduction d'une lame d'épaisseur D et propagation d'une fracture de longueur a , h_i, E_i étant respectivement l'épaisseur et le module de Young de la poutre en matériau i

L'expression (1-66) est utilisée expérimentalement, du fait de sa simplicité de mise en œuvre : il suffit de mesurer la longueur de la fracture a , dans le cas d'échantillons transparents. En pratique, on suppose que le système atteint rapidement son état d'équilibre.

¹ D. P. Miannay, mécanique de la rupture, les éditions de physique

² François D., Pineau A., Zaoui A., Comportement mécanique des matériaux, **1993**, Ed. Hermès

³ Dugdale D. S., Yielding in steel sheets containing slits ; J. Appl. Mech. Phy. Sol. **8**, 1960, 100-104, pas lu

⁴ Kambour, Polymer 1964, **5**, 143-

⁵ Kramer E. J., Advanced Polymer Science **1983**, 52/53,1

⁶ Brown H. R., Macromolecules 1991, **24**, 2752-2756

⁷ Kanninen M.F., Int. Journ. Of Fracture, **9** (1973) 83-92

⁸ Kerr A. D., Journal of Applied Mechanics 1964, **31**, 491-498

⁹ Creton C., Kramer E. J., Hui C-Y., Brown H., Macromolecules 1992, **25**, 3075-3088

1.4 Contexte : les mesures d'adhésion

Les mesures d'adhésion ont été développées historiquement pour résoudre des problèmes industriels. Ces problèmes industriels soulèvent des questions de physique plus fondamentales. Des mesures d'adhésion dans le substrat ont été réalisées pour comprendre les processus de formation d'une interface. Et plus récemment les mécanismes de renforcement mécanique de l'interface.

1.4.1 ENERGIE D'ADHESION DANS UN SUBSTRAT ET FORMATION D'UNE INTERFACE

Les énergies de fracture d'un polymère vitreux ont des valeurs élevées¹. Par exemple, dans le polystyrène (de masse 250000 g/mol), on mesure des énergies de l'ordre de 300 J/m² et pour le polyméthacrylate de méthyle 200 J/m². Pour la majorité des polymères fragiles, les énergies sont comprises entre 500 et 1000 J/m². Nous décrivons quelques techniques courantes de test avant de présenter rapidement les mécanismes de formation d'une interface dans un fondu.

Tests de mesure d'énergies d'adhésion élevées

Il existe différentes méthodes. Nous en présentons deux² : le test de l'entaille et le test de clivage.

méthode de l'entaille unique² (SEN¹)

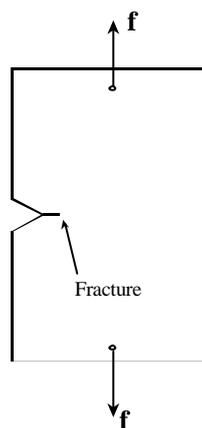


Figure 1-16 : méthode de l'entaille : l'entaille est faite avec une lame de rasoir puis on exerce un chargement vertical (force f) pour propager la fracture.

On effectue une entaille avec une lame de rasoir dans l'échantillon. Pour cela, on peut pousser lentement la lame (*Slow Razor Notches* en anglais), utiliser une guillotine (*Impact*

¹ Single-Edge-Notch

Razor Notches, en anglais), ou faire apparaître des entailles après avoir fatigué le matériau (*Fatigued Notches* en anglais). Ensuite, on exerce une force f , normale au plan de fracture sur l'échantillon (Figure 1-16) et on étudie la propagation de la fracture sous chargement constant, par exemple. Ce test est réservé au cas où on veut mesurer la ténacité d'une fracture dans un polymère dur, vitreux ou semicristallin.

Test de Clivage³

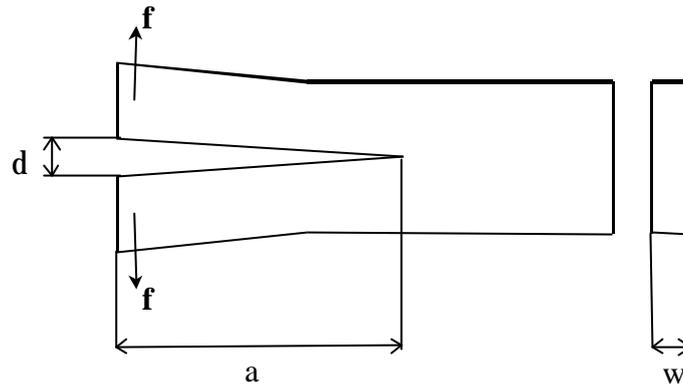


Figure 1-17 : échantillon de la méthode du clivage

L'échantillon est une poutre dans laquelle on effectue une fente sur la moitié de sa longueur. En maintenant fixe l'extrémité non tranchée, on exerce sur les deux bras formant l'autre extrémité une force f (Figure 1-17). En mesurant les différents paramètres comme la longueur de la fracture a , sa largeur w , la déflexion des poutres δ et la force f , on en déduit l'énergie d'adhésion, dans le cas d'une rupture fragile :

$$\frac{fd}{w} = \frac{4g}{n} a \quad (1-67)$$

Où n est un exposant obtenu facilement à partir des données expérimentales. Ce test est réservé pour les échantillons qui possèdent un point faible (comme une interface).

Une variante de ce test remplace la force f en introduisant une lame de rasoir : ce sont les tests de la double poutre symétrique, (Double-Cantilever Beam test ou DCB) ou asymétrique (Asymmetric DCB), que nous avons utilisés et décrits ci-dessus.

1.4.2 PROCESSUS DE CICATRISATION (OU HEALING PROCESS)¹

La cicatrization d'une fracture est le processus étudié dans les expériences dites de soudure (ou *welding*). Leur principe est le suivant. On considère un matériau dans son état initial⁴. On connaît ses propriétés mécaniques comme l'énergie de fracture E_∞ , la contrainte minimale qu'il faut exercer pour propager une fracture σ_∞ , l'élongation pour casser le matériau ϵ_∞ ,

etc... Le matériau est alors endommagé. Par exemple, il est soumis à une série de contraintes qui le fatigue. Cela se traduit par la formation de craquelures, d'inclusions de vides, de zones de craquellement. Dans le cas du polystyrène, on peut créer des zones de craquellement en propageant une fracture.

L'échantillon endommagé est alors « réparé » : il est chauffé à une température T_h , pendant un temps t_h sous une pression P_h . On mesure les nouvelles caractéristiques mécaniques du matériau E , σ , ε , etc... que l'on compare à ses propriétés d'origine. Le processus de cicatrisation se décompose en cinq étapes⁵ :

réarrangement des surfaces

mise en contact des surfaces et mouillage des chaînes

interdiffusion partielle des chaînes

interdiffusion totale et homogène des chaînes

La description théorique de ces processus est basée sur le modèle de reptation⁶. Y. A. Kim et R. P. Wool introduisent le concept de chaîne mineure (*minor chains*). Ils considèrent que les deux surfaces sont en contact et ne regardent que le comportement des chaînes d'un côté. Ils supposent qu'à l'instant initial $t=0$ (Figure 1-18), le système se trouve dans l'état initial suivant : les chaînes ne traversent pas l'interface. A cause de ce mur infranchissable, elles ne se trouvent pas dans un état d'équilibre et la distribution de leur conformation n'est pas gaussienne. L'état final a lieu après un temps supérieur au temps de reptation t_{rep} (Figure 1-18) : les chaînes ont traversé l'interface et se trouvent dans un état d'équilibre, la distribution de leur conformation étant redevenue gaussienne. Entre temps, l'interface s'est formée suivant le processus suivant.

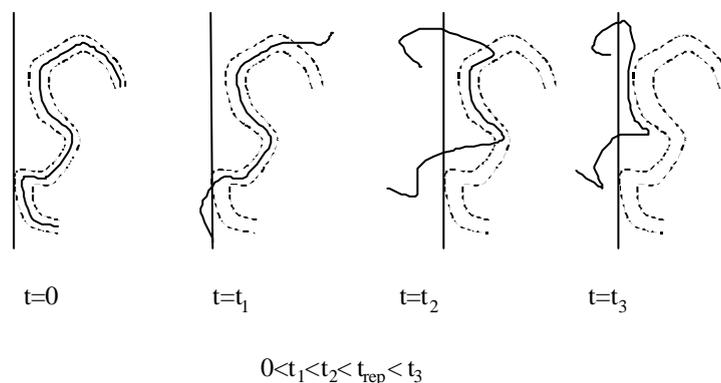


Figure 1-18 : diffusion des chaînes mineures à travers l'interface

Pour Y. A. Kim et al., les chaînes ont toutes la même longueur. La diffusion des tubes est négligeable et ceux-ci sont donc considérés comme fixes. A l'instant initial, les chaînes se

trouvent dans leur tube (Figure 1-18). Comme elles ne se trouvent pas dans un état d'équilibre, elles commencent à quitter le tube par les extrémités. Les bouts des chaînes à l'extérieur du tube initial sont alors appelés chaînes mineures et ont une longueur $l(t)$ qui augmentent avec le temps (Figure 1-18). Elles seules peuvent traverser l'interface (par définition) et ne rencontrent aucun obstacle. Y. A. Kim et al. font l'hypothèse qu'elles ont une conformation gaussienne. Lorsque $t=t_{rep}$, la chaîne a quitté son tube primitif et $l(t)$ est égal à la longueur de ce tube. On a alors atteint l'état final.

Ce modèle de la formation de l'interface a été validé expérimentalement par R. P. Wool et K. M. O'Connor⁴.

1.4.3 MODES DE PROPAGATION D'UNE FRACTURE

Contrairement à d'autres matériaux (les métaux), les polymères possèdent des caractéristiques viscoélastiques. Leur comportement mécanique sous déformation dépend non seulement de la température mais aussi de la masse des chaînes. Celle-ci est caractérisée non pas par la grandeur M_w mais par M_n . Dans le cas de polymères monodisperses (ou homopolymères), on peut confondre ces deux grandeurs.

Outre la masse des chaînes à l'interface, une autre grandeur peut-être un paramètre pertinent d'étude : la densité surfacique des chaînes à l'interface, Σ . Dans le cas de l'interface entre deux polymères non-miscibles, Σ sera la densité des chaînes du copolymère diblock qui auront été ajoutées comme connecteurs pour renforcer l'interface.

Une configuration très étudiée est une interface constituée de deux polymères A et B non (ou partiellement) miscibles, connectés par un copolymère diblock A-B compatible avec les deux polymères. On peut influencer sur les caractéristiques mécaniques de l'interface en modifiant :

- la masse des polymères

- la masse du diblock et sa densité surfacique Σ

Un tel système simple à mettre en œuvre fait l'objet d'une littérature abondante. Un autre système qui a priori est simple à réaliser est le moulage tête-bêche de deux plaques de polymères miscibles à une température supérieure à la température de transition vitreuse T_g pendant un temps court⁷. Les paramètres pertinents seront alors :

- la masse des polymères

- la largeur de l'interface (qui dépend de la durée et de la température du moulage)

En tête de fissure, les chaînes du polymère subissent une contrainte σ , qui se traduit par un allongement. Leur comportement (qui dépend des propriétés viscoélastiques) va déterminer

les modes de propagation de la fracture. On rencontrera alors en faisant varier ces paramètres différents types de propagation de fracture : les chaînes vont s'extraire de l'interface ou encore se scinder en deux.

On rencontre des modes supplémentaires spécifiques aux polymères quand la zone de déformation plastique en amont du front de fissure (si elle existe) correspond à une zone de déformation sous cisaillement des chaînes ou à une zone de fibrillation des chaînes.

Propagation par extraction

Lors de la propagation d'une fracture, le mode de propagation le plus simple à mettre en œuvre est le mode de propagation par extraction⁸. Les chaînes à l'interface subissent une contrainte σ qui se traduit par un étirement (Figure 1-19). Les chaînes étirées vont alors s'extraire de l'interface pour retrouver une conformation à l'équilibre. Les forces de frottement entre chaînes s'opposent à ce mécanisme. Elles sont égales à $f^* = N_A f_{\text{mono}}$, où f_{mono} est la force de friction pour un monomère et N_A le nombre de monomères par chaîne (la contrainte σ^* étant alors égale à $N_A f_{\text{mono}} \Sigma$ où Σ est la densité des chaînes connectrices à l'interface). Ce mode de propagation intervient quand la force appliquée sur une chaîne est supérieure à f^* et se rencontre dans les cas suivants :

la masse des chaînes est petite ($M_n < M_e$)

la densité des chaînes connectrices Σ est faible

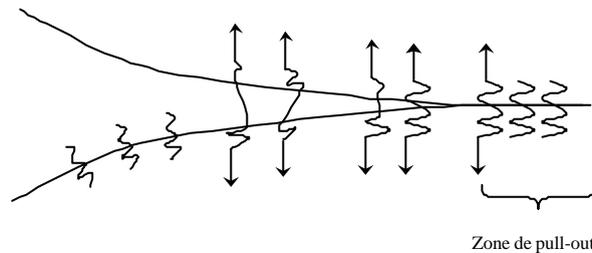


Figure 1-19 : mode de propagation par extraction ou pull-out

Les énergies rencontrées sont inférieures à 10 J/m^2 . Ce mode de propagation a été très étudié dans le cas de diblocs de petites masses^{9,10,11}. La zone de déformation en amont de la fissure est purement élastique. Il arrive que dans certains cas particulier, on observe une transition vers un mode de propagation par extraction, précédé en amont d'une petite zone plastique de fibrillation⁹.

Propagation par rupture

La force appliquée f^* sur une chaîne pour l'extraire peut être supérieureⁱⁱ à la force f_b nécessaire pour rompre une liaison entre deux monomères de cette chaîne. Dans le cas où la masse des chaînes connectrices augmente mais que leur densité surfacique Σ reste faible, on observe alors une propagation par rupture des chaînes. La contrainte est égale à Σf_b .

La propagation par rupture de chaîne n'est pas non plus précédée par une zone de déformation plastique.

Propagation précédée d'une zone de cisaillement (M_e petit)

Pour les polymères de masse $M > M_e$ ou pour une densité surfacique de chaînes moyenne, une zone de déformation plastique se forme en amont du front de fissure. Dans le cas où la longueur de contour entre deux enchevêtrements est faible (PC, PPO) et l'échantillon mince (contrainte plane), les chaînes de la zone plastique subissent une déformation par bande de cisaillement. Lorsque la masse des chaînes est de masse moyenne, inférieure à $4 M_e$, le mécanisme prédominant de la fracture de la zone plastique est le désenchevêtrement. Quand la masse augmente, un mécanisme supplémentaire, la rupture des chaînes apparaît. Pour des masses élevées, ce dernier mécanisme est prédominant. L'énergie ainsi dissipée peut-être assez élevée (de 10 à quelques centaines de J/m^2) et dépend de la densité des chaînes connectrices présentes à l'interface et susceptibles de rompre.

En augmentant la masse d'enchevêtrement M_e du polymère, la température au voisinage de la température de transition vitreuse ou en prenant un échantillon épais, on observe une transition vers un autre mode de déformation de la zone plastique qui se caractérise par une fibrillation^{12,13}.

Plus généralement, on observe une zone de cisaillement pour une zone plastique grande devant les dimensions de l'échantillon, ce qui est le cas pour des films minces. Pour des géométries différentes où la zone plastique est plus petite que les dimensions de l'échantillon, on observe une fibrillation du matériau qui conduit à la formation de craquelures. C'est le sujet du chapitre suivant. Cette zone de craquelure est traitée dans le paragraphe suivant.

ⁱⁱ L'augmentation du taux d'enchevêtrement entre chaînes avec la masse (pour $M_w \gg M_e$) sont à l'origine d'une augmentation importante de la valeur de f^* .

Propagation par craquèlement (M_e grand)

Ce mode de propagation est spécifique aux polymères de masse supérieure à M_e dont la longueur de contour entre deux enchevêtrements est grande (PS, PTBS), c'est à dire lorsque la densité surfacique des chaînes connectrices n'est pas faible. Il intervient quand la contrainte σ en tête de fracture est supérieure à une contrainte seuil appelée σ_{craze} . Nous avons alors formation en tête de fissure d'une zone plastiqueⁱⁱⁱ. Nous allons d'abord décrire les mécanismes mis en œuvre dans la formation des fibrilles et la propagation de la fracture par craquèlement. Ensuite, nous présenterons un modèle micro-mécanique proposé par H. R. Brown¹⁷.

Pour une meilleure compréhension, on définit le taux d'extension maximal d'une chaîne I_{max} comme étant le rapport entre l_e , la longueur de contour des chaînes entre enchevêtrements et d , la racine du carré moyen de la distance bout à bout d'une chaîne de masse M_e :

$$I_{\text{max}} = \frac{l_e}{d} \quad (1-68)$$

Les mécanismes de propagation du front de fissure comprennent plusieurs étapes. Tout d'abord, dans la zone plastique loin du front de fissure on a formation d'une zone appelée zone active. La largeur de la zone active est de l'ordre de grandeur du diamètre des fibrilles mais inférieure à l'espace entre les fibrilles.

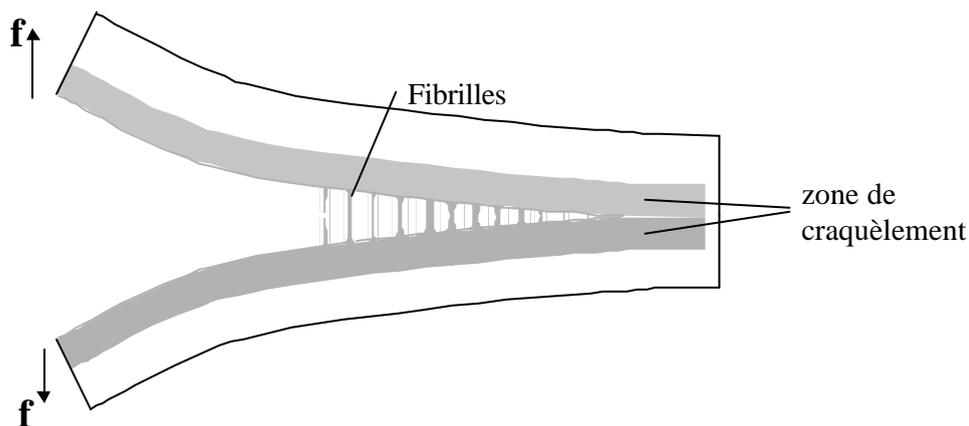


Figure 1-20 : propagation par craquèlement ou craze, nucléation des cavités

Dans cette zone active, on observe la nucléation de micro-cavités de vide (Figure 1-20) qui a pour conséquence la formation de fibrilles. Une fibrille est constituée de chaînes qui sont

ⁱⁱⁱ Pour ce mode de propagation, la zone plastique est alors appelée par la suite zone de craquelure

extraites de la zone active par un phénomène de « suction »^{14,15,16}. Les chaînes sont alors étirées dans la fibrille (Figure 1-21, a). Elles atteignent un taux d'extension I_{craze} , constant, voisin ou égal à λ_{max} suivant le type de matériau¹³. Cette elongation s'accompagne d'une perte des points d'enchevêtrement de 50 %, essentiellement par scission des chaînes (et non par désenchevêtrement par cisaillement). La zone de fibrillation atteint un état d'équilibre stable. La distance entre les fibrilles est typiquement de l'ordre de 300 Å.

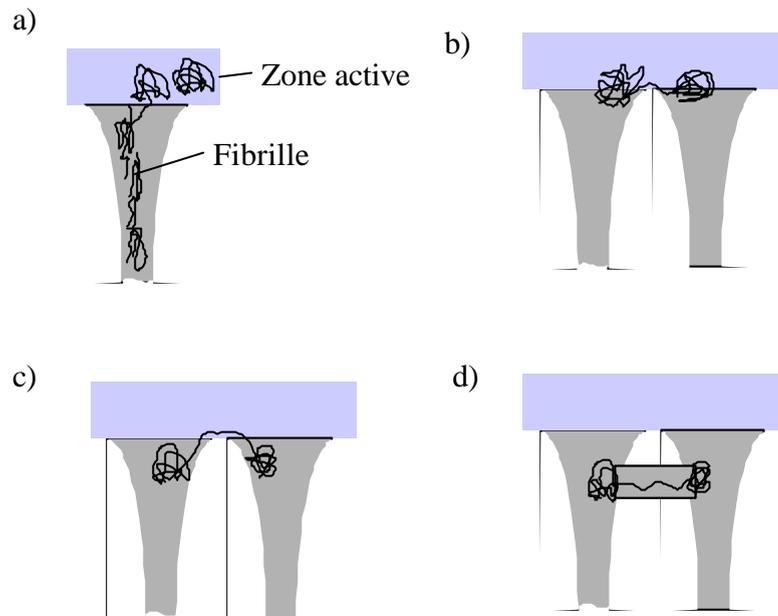


Figure 1-21 : (a) structure d'une fibrille, (b), (c) et (d) formation d'une microfibrille

Plus on se place près du front de fissure, plus la contrainte dans la zone plastique augmente. Parallèlement à l'extension des fibrilles, on observe la croissance des cavités de vide. Ces cavités ne sont pas sphériques mais plutôt allongées, ce qui confère aux fibrilles une structure mécanique fortement anisotrope. Au-delà d'une certaine taille critique, on observe alors une rupture des fibrilles : la fibrillation devient instable. Ces cavités vont croître en cassant d'autres fibrilles. On parle alors de propagation de fractures sous-critiques. Ces fractures atteignant une taille critique, on assiste à une propagation rapide de la fracture proprement dite.

Le phénomène de propagation de la fracture est relié aux mécanismes de rupture de la fibrille, c'est à dire à son instabilité mécanique. Chaque fibrille est soumise à une contrainte. Au-delà d'une contrainte critique σ_f , la fibrille rompt.

Si on se limite à ce modèle simple (la rupture d'une fibrille), les valeurs mécaniques calculées et mesurées ne concordent pas. Plusieurs observations de microscopie électronique ont montré qu'il existe tout un réseau de microfibrilles qui interconnecte les fibrilles entre

elles. Ces microfibrilles ont un rôle important dans le phénomène de rupture de la zone de fibrillation car elles permettent un transfert de force entre fibrilles (même en aval de la tête de fissure). L'énergie de déformation se dissipe ainsi plus efficacement dans la zone plastique.

La formation de ces interconnexions est expliquée par le processus suivant :

Considérons le cas d'une chaîne qui est trop enchevêtrée à deux fibrilles pour s'écouler dans une seule fibrille. On peut imaginer un scénario plausible : la chaîne casse pour ne pas interrompre la formation des fibrilles. Mais un tel scénario est coûteux en énergie. Le système physique lui préfère une solution beaucoup moins coûteuse : la chaîne est déplacée pour former une microfibrille¹⁶ (Figure 1-21 **b, c et d**). On assiste alors à une interconnexion des fibrilles par des microfibrilles (Figure 1-22). Lors de la rupture d'une fibrille, une telle structure empêche la fibrille rompue de se contracter complètement. L'énergie de déformation ainsi restituée est dissipée aux autres fibrilles. Cette déformation supplémentaire peut être à l'origine de la rupture d'autres fibrilles¹⁷.

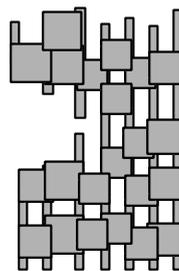


Figure 1-22 : zone de fibrilles connectées par des microfibrilles

Brown¹⁷ et Hui¹⁸ ont proposé des modèles mécaniques tenant compte de la formation de ces micro-fibrilles. On trouve alors une bonne concordance avec les expériences. Nous détaillons dans le paragraphe suivant le modèle de H. R. Brown qui établit une relation entre la ténacité du matériau et la micro-structure des craquelures.

Lorsque les masses sont faibles, le mécanisme prédominant de rupture de la fibrille est le désenchevêtrement des chaînes. Quand la masse du polymère augmente, on observe l'apparition d'un mécanisme supplémentaire qui est la scission des chaînes. Celui-ci devient vite prédominant quand la masse augmente.

Modèle micro-mécanique de Brown de la zone de craquelure

Macroscopiquement, la ténacité du polymère considéré, G_c dépend de la contrainte critique de craquellement (σ_{craze}) et de l'épaisseur maximale h de la zone de craquelure. H. R. Brown a décrit d'un point de vue mécanique la structure de la zone de craquelure pour relier la

structure micro-mécanique (h) à l'énergie d'adhésion (G_c). Le domaine de validité de ce calcul est restreint, comme nous allons le voir.

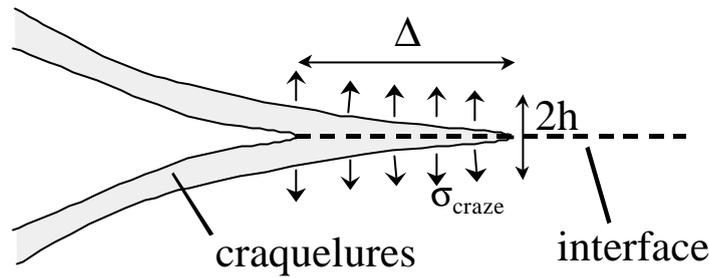


Figure 1-23 : Représentation schématique de la tête de fissure avec la zone de craquelures (en gris) de longueur Δ et d'épaisseur $2h$. Nous n'avons pas représenté l'échantillon dont les dimensions sont plus grandes que l'échelle du schéma.

La zone de craquelure en tête de fracture de longueur Δ et d'épaisseur $2h$ avec $\Delta \gg h$ a des dimensions petites devant les dimensions de l'échantillon (Figure 1-23). Les chaînes dans la zone de craquelure sont étirées d'une extension λ . Le déplacement de l'ouverture de la fracture δ est donc égal à :

$$d = h(1 - 1/\lambda) \quad (1-69)$$

Le rapport $1/\lambda$ représente la fraction volumique des fibrilles dans la zone de craquelure^{12,13}. La contrainte à l'interface entre la craquelure et le substrat, σ_{craze} est constante. Nous avons alors :

$$G_c = s_{craze} d \quad (1-70)$$

Nous allons maintenant expliciter h en fonction des propriétés mécaniques locales en tête de fissure. Pour cela, nous avons besoin de décrire le champ de contrainte en ces points. Expérimentalement, l'ouverture de la fracture a une forme parabolique. Nous considérons que la zone de craquelure est une bande de faible module élastique située entre deux frontières rigides, comme dans le cas d'un élastomère. En tête de fissure, on a alors un cisaillement pur et une force motrice locale dont l'expression est :

$$g = h W \quad (1-71)$$

où W est la densité d'énergie élastique dans la zone de craquelure étirée. On suppose qu'en tête de fissure, la contrainte appliquée est différente de celle appliquée plus en amont et en aval du front.

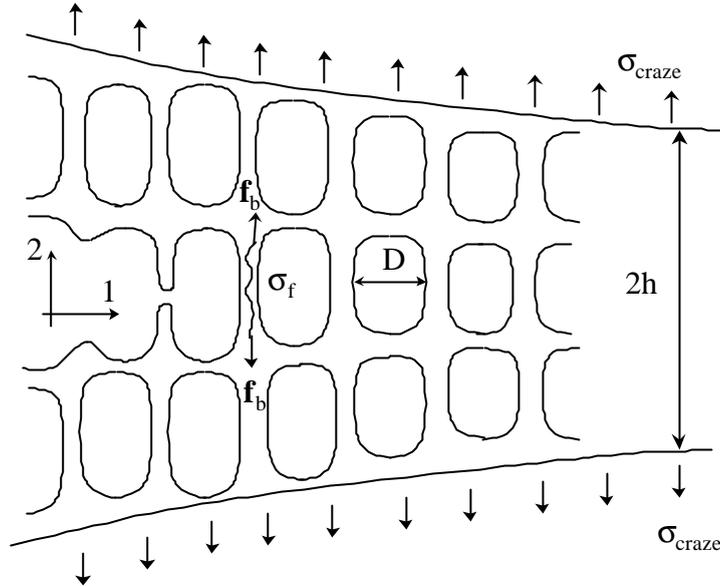


Figure 1-24 : représentation schématique de la zone de craquelure en tête de fissure. Seules quelques fibrilles et cavités ont été représentées pour ne pas nuire à la compréhension et mettre en évidence la rupture de la fibrille en tête de fissure. Dans la réalité, la bande de craquelures en contient un nombre plus important. f_b représente la force pour rompre une chaîne (cf. propagation par rupture)

La zone de craquelure a une structure anisotrope (Figure 1-24). Comme elle est plus rigide dans la direction parallèle à la fibrille (direction 2) que la direction normale (direction 1), nous avons la relation suivante entre g et le facteur d'intensité des contraintes locales k_1 :

$$g = \frac{k_1^2}{\sqrt{E_1 E_2}} \quad (1-72)$$

Comme $W = \mathbf{s}_{craze}^2 / 2E_2$, nous déduisons des équations (1-71) et (1-72) une relation entre k_1 et h :

$$k_1 = \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{h}{2}} \mathbf{s}_{craze} \quad (1-73)$$

On observe que la zone plastique a une forme proche de celle décrite par Dugdale, ce qui permet d'écrire :

$$\sigma_{22} = \frac{k_1}{\sqrt{2\pi r}} \quad (1-74)$$

Cette expression est valable dans un matériau continu qui a les mêmes propriétés élastiques en moyenne que la zone de craquelures. Dans la direction parallèle à la fibrille, la contrainte est plus grande d'un facteur multiplicatif λ . La contrainte moyenne sur la fibrille la plus proche du front de fissure se situe à une distance $D/2$, D étant une longueur dont la valeur est

comprise entre la distance entre deux fibrilles et la largeur d'une fibrille. La contrainte maximale est alors :

$$\sigma_f = \lambda \frac{k_1}{\sqrt{2\pi D/2}} \quad (1-75)$$

En remplaçant dans (1-75) k_1 par l'expression donnée en (1-73), on obtient :

$$s_f = I s_{craze} \sqrt{\frac{h}{2pD}} \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{1/4} \quad (1-76)$$

Nous obtenons alors la relation entre G_c et la contrainte maximale que peut supporter une fibrille σ_f qui est :

$$G_c = \left(s_f^2 \frac{2pD}{s_{craze} I^2} \right) \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \left(1 - \frac{1}{I} \right) \quad (1-77)$$

Si à l'interface, nous notons Σ_{eff} la densité surfacique des chaînes enchevêtrées dans une fibrille ($\Sigma_{eff} < \Sigma$ si des scissions de chaînes interviennent lors de la formation de la fibrille) et f_b la force pour rompre une chaîne, alors nous avons $s_f = I \Sigma_{eff} f_b$ et l'expression de G_c devient :

$$G_c = \left(\Sigma_{eff}^2 f_b^2 \frac{2pD}{s_{craze}} \right) \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \left(1 - \frac{1}{I} \right) \quad (1-78)$$

Nous avons obtenu une relation entre d'une part la ténacité du matériau et d'autre part la densité des chaînes enchevêtrées à l'interface et la force pour rompre une chaîne. Celle-ci n'est vraie que pour des valeurs de ténacité supérieures à 50 J/m². Pour des valeurs inférieures, l'approximation asymptotique que constitue l'équation (1-74) n'est plus valable. De plus ce modèle ne décrit pas le comportement de G_c à la transition entre les propagations par extraction et par craquèlement.

Transition entre les modes de propagation

En pratique, nous pouvons rencontrer successivement les différents modes de propagation et observer des transitions en augmentant par exemple la masse de la chaîne ou la densité Σ à l'interface des chaînes connectrices. Nous avons représenté sur la Figure 1-25 les modes de propagation par scissions de chaîne (I), par extraction (II) et par craquèlement (dès que $\sigma > \sigma_{craze}$). Dans le cas où les chaînes connectrices sont des diblocs, on observe une transition de l'extraction¹⁹ vers le craquèlement quand $\Sigma > \Sigma_{sat}$. Dans le cas particulier des diblocs où les chaînes du copolymère sont petites, il est possible de ne pas observer pour $\Sigma < \Sigma_{sat}$ de transition

de l'extraction vers le craquèlement¹⁹. Il faut alors modifier la Figure 1-25 et ajouter un mode de propagation supplémentaire.

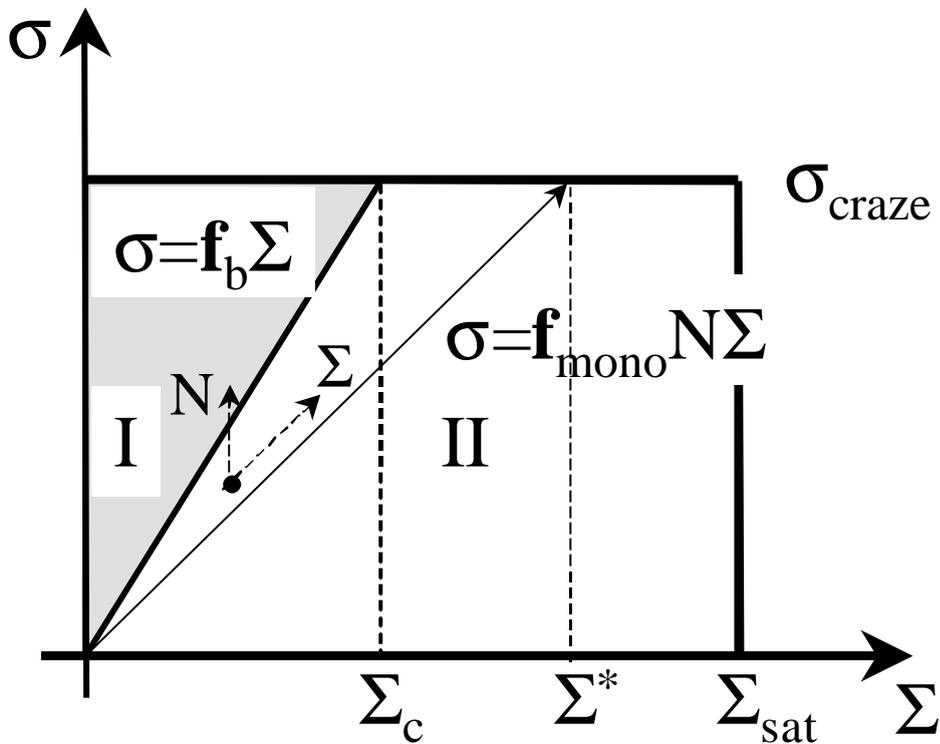


Figure 1-25 : diagramme des mécanismes de fracture, propagation par scission de chaînes (I), par extraction (II) et par craquèlement ($\sigma > \sigma_{\text{craze}}$ et/ou $\Sigma > \Sigma_{\text{sat}}$ (dans le cas de diblocs)). Les flèches en pointillé représentent les transitions possibles dans les modes de propagation en faisant varier un paramètre tout en gardant les autres constants (ici, par exemple, N et Σ).

D'après la Figure 1-25, si nous considérons le cas où les chaînes connectrices sont de petite masse et sa densité surfacique faible, nous devrions observer un mode de propagation par extraction. Si on augmente la masse (c'est à dire N) en gardant Σ constant, on se déplace dans le diagramme suivant l'axe des ordonnées. On devrait alors observer une transition vers une propagation par scission et ensuite, pour $\sigma > \sigma_{\text{craze}}$, par craquèlement.

Nous venons de voir qu'en modifiant les caractéristiques de chaînes connectrices (N , Σ mais aussi σ_{craze} par exemple), nous pouvons observer des transitions entre les différents modes de propagation. Le paragraphe suivant regroupe quelques exemples expérimentaux où ces différents mécanismes ont été observés.

1.4.4 CONSEQUENCES SUR LE RENFORCEMENT D'INTERFACE MECANIQUEMENT FAIBLE

L'énergie d'adhésion entre deux polymères non miscibles est généralement faible mais augmente considérablement par l'ajout de copolymères

Interface renforcée par des copolymères dibloc²⁰

Nous avons choisi l'exemple de l'interface PS/PMMA avec un copolymère PS-PMMA²¹. Dans ce cas, l'interface est renforcée significativement si la longueur des copolymères diblocs est supérieure à la longueur entre enchevêtrements. Une augmentation de la densité des chaînes du copolymère Σ à l'interface favorise aussi l'adhésion jusqu'à une valeur seuil au delà de laquelle l'énergie d'adhésion sature. De plus, H. R. Brown et al.²¹ montrent qu'un temps long et/ou une température élevée pour le pressage pour constituer l'échantillon favorisent l'organisation des chaînes du copolymère à l'interface mais ont pour effet d'en diminuer la résistance mécanique. Ils ont ainsi montré que la structure de la couche du copolymère jouait un rôle dans les mécanismes d'adhésion. Dans le cas du couple de polymère PPO/PMMA²² renforcé par du PS-PMMA, les mécanismes d'organisation sont beaucoup plus rapides à cause d'une attraction préférentielle entre le PPO et le PS ; et on observe des énergies d'adhésion plus faibles.

Interface renforcée par des copolymères statistiques

Pour renforcer une interface entre deux polymères non miscibles A et B, on peut aussi utiliser un copolymère statistique A-r-B²³²⁴ dont chaque unité est miscible avec le polymère de même nature chimique. Celui-ci effectuera donc des aller-retours entre les deux interfaces. Comme le nombre de connections par chaîne augmente avec la masse du copolymère, on peut efficacement renforcer une interface.

Un autre intérêt de ces copolymères est l'utilisation comme couche épaisse entre deux polymères A et B. On aura alors la création de deux interfaces (A/A-r-B) et (A-r-B/B) dont les largeurs dépendent de l'interpénétration des chaînes du copolymère respectivement dans les polymères A et B. Dans le cas des polymères PS et PVP, la composition du copolymère optimale pour l'adhésion est de 50% pour chaque unité²⁵.

Interface entre deux fondus

Ce type d'interface a été très utilisé lors des études portant par exemple sur les mécanismes de cicatrisation. R. Schnell et collaborateurs²⁶ ont tenté de relier la largeur de l'interface (mesurée par réflectométrie) à l'énergie d'adhésion. Ils mettent en évidence (Figure 1-26) que

pour des largeurs σ inférieures à 100 Å, l'énergie d'adhésion G_c augmente avec σ . Ils observent également une transition brutale de G_c vers une valeur de 600 J/m² qui est proche de la valeur de l'énergie «d'adhésion» que l'on mesurerait dans un matériau homogène. En conclusion, pour $\sigma > 100$ Å, le système fondu/fondu est mécaniquement homogène sans avoir atteint son état d'équilibre (mélange homogène).

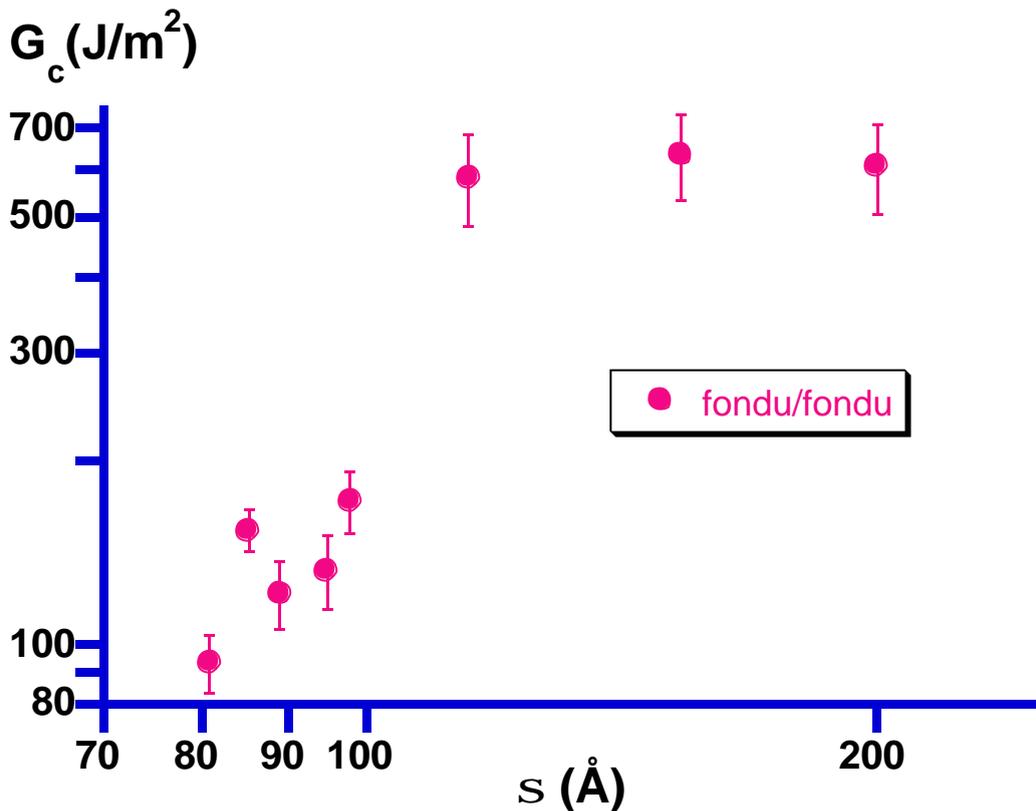


Figure 1-26 : variation de l'énergie d'adhésion G_c d'une interface fondu/fondu en fonction de sa largeur S (d'après R. Schnell et al.²⁶)

1.4.5 CONCLUSION

Dans cette thèse, nous étudions l'interface entre un réseau et un fondu. Grâce aux mesures de réflectométrie, nous connaissons la largeur de cette interface mais nous ignorons la densité surfacique des chaînes connectrices. Notre système se rapproche donc plutôt de celui composé d'un copolymère aléatoire. De plus, nous contrôlons la largeur de l'interface. Il nous est donc possible de tracer un diagramme analogue à celui représenté en Figure 1-25 où la variable pertinente n'est plus Σ mais la largeur de l'interface. Un autre système très proche mécaniquement est celui constitué de l'interface entre deux fondus²⁶. Du fait de la nature de cette interface, il est difficile d'étudier comment augmente G_c pour des valeurs de σ

comprises entre 0 et 70 Å (croissance continue ou transition brutale). Un autre avantage de notre système est de permettre une telle étude.

- ¹ H-H. Kausch, Polymer Fracture, 2^{ème} édition, Springer-Verlag
- ² G. P. Marshall, L.E. Culver, J.G. Williams, Int. Journ. Of Fracture, 1973, 9, 295-309
- ³ J. P. Berry, J. Appl. Phys., 1963, 34, 62-68
- ⁴ R. P. Wool, K. M. O'Connor, J. Appl. Phys., 1981, 52, 5953-5963
- ⁵ R. P. Wool, K. M. O'Connor, J. of Polymer Science, 1982, 20, 7-16
- ⁶ Y. H. Kim, R. P. Wool, Macromolecules, 1982, 16, 1115-20
- ⁷ Schnell R., Stamm M., Creton C., Macromolecules **1998**, 31, 2284-2292
- ⁸ Xu D.-B., Hui C. Y., Kramer E. J., Creton C., Mechanics of Materials **11** (1991), 257-268
- ⁹ Creton C., Kramer E. J., Hui C. Y. and Brown H. R., Macromolecules **25** (1992) 3075-3088
- ¹⁰ K. Char, H. R. Brown, V.R. Deline, Macromolecules 1993, **26**, 4164-4171
- ¹¹ Dai C.-A., Kramer E. J., Washiyama J., Hui C.-Y., Macromolecules **29** (1996) 7536-7543
- ¹² Donald A.M., Kramer E. J., Journal of materials science 17, (1982) 1871-1879
- ¹³ Donald A. M., Kramer E. J., Polymer 23, (1982) 461-465
- ¹⁴ de Gennes P. G., Europhys. Lett., 15, (1991)191-196
- ¹⁵ Arnold C.-M., Kramer E. J., Kuo C. K., Phoenix S. L., Macromolecules, **19**, (1986) 2010-2019
- ¹⁶ Kramer E. and Berger L., Adv. Polym. Sci., 91-92, (1990) 1-68
- ¹⁷ H.R. Brown, Macromolecules **24**, (1991) 2752-2756
- ¹⁸ Hui C. Y., Ruina, A., Creton C., Kramer E. J., Macromolecules 25, **1992**, 3948-3955
- ¹⁹ Washiyama J., Kramer E. J., Hui C-Y, Macromolecules **1993**, 26, 2928-2934
- ²⁰ H. R. Brown, Annu. Rev. Mater. Sci. 1991, 21, 463-89
- ²¹ H.R. Brown, K. Char, V. R. Deline, Macromolecules 1993, 26,4155-4163
- ²² K. Char, H. R. Brown, V.R. Deline, Macromolecules 1993, 26, 4164-4171
- ²³ C. Creton, Polymer Surfaces and interfaces III, edited by R W Richards and S K Peace (John Wiley and Son, Chichester, 1999)
- ²⁴ Kulasekere,R., Kaiser H., Anker J. F., Russel, T.P., Brown H. R., Hawker, C. J. , Mayes, A.M., Macromolecules, **29**, 5493 (1996)
- ²⁵ Dai. C. A., Osuji, C. O., Jandt, K. D. Dair, B. J., Ober, C. K. and Kramer E. J., Macromolecules , **30**, 6727 (1997)
- ²⁶ Schnell R., Stamm M., Creton C., Macromolecules, **31**, 2284 (1998)

2 METHODES ET TECHNIQUES

2.1 Synthèse d'un réseau statistique

Nous avons choisi cette méthode pour former un réseau à partir du polystyrène, car celle-ci est bien adaptée à la préparation de couches de polymère par enduction (ou spin-coating). Elle se déroule en deux grandes étapes. Tout d'abord, nous fonctionnalisons une partie des monomères du polystyrène. Puis nous formons par l'ajout d'un agent réticulant des ponts chimiques (réaction de pontage).

L'ensemble des réactions chimiques correspondent en fait à trois étapes :

les deux premières étapes constituent la synthèse du polystyrène amino-éthylé

La réaction de phtalimidation : synthèse du polymère modifié **A**

La réaction d'hydrazination : synthèse du polymère modifié **B** amino-éthylé, précurseur du réseau

la troisième étape est la réaction de réticulation.

2.1.1 SYNTHÈSE DU POLYSTYRÈNE AMINO-ÉTHYLÉ, DITE DE MERRIFIELD

La synthèse utilisée est inspirée de la synthèse de Gabriel¹ (Figure 2-1). Merrifield² a adapté celle-ci au polystyrène pour synthétiser des résines de polystyrène aminométhylé comme substrat de la synthèse de peptide en phase solide³.

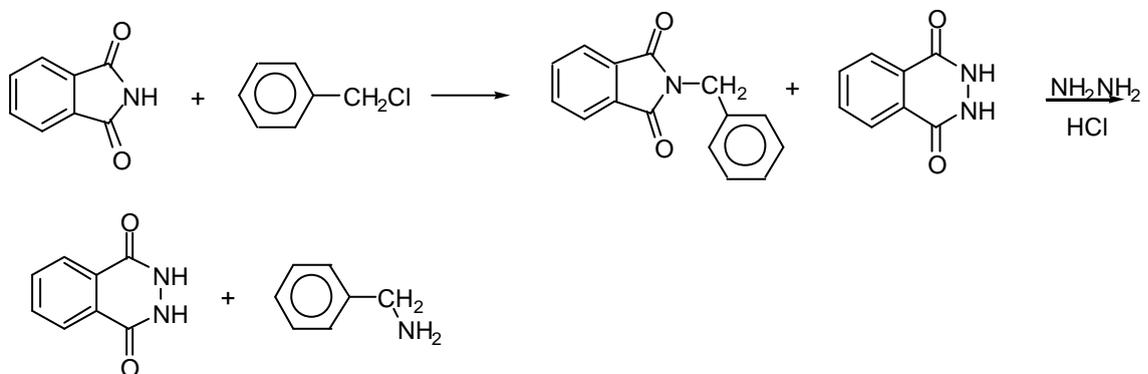


Figure 2-1 : Synthèse de Gabriel du benzylamine

L' amino-éthylation du polystyrène se déroule en deux étapes : la phtalimidation et l'hydrazination.

La phtalimidation

La réaction de Phtalimidation est une réaction de type Friedel-Craft dont le catalyseur est le Tétrachlorure d'étain (SnCl_4). Le N-chlorométhylphthalimide en solution dans le dichlorométhane est ionisé par ajout du catalyseur et se fixe sur le noyau benzénique du

polystyrène en position para pour des raisons d'encombrement stérique (Figure 2-2). Il en résulte un dégagement d'acide chlorhydrique.

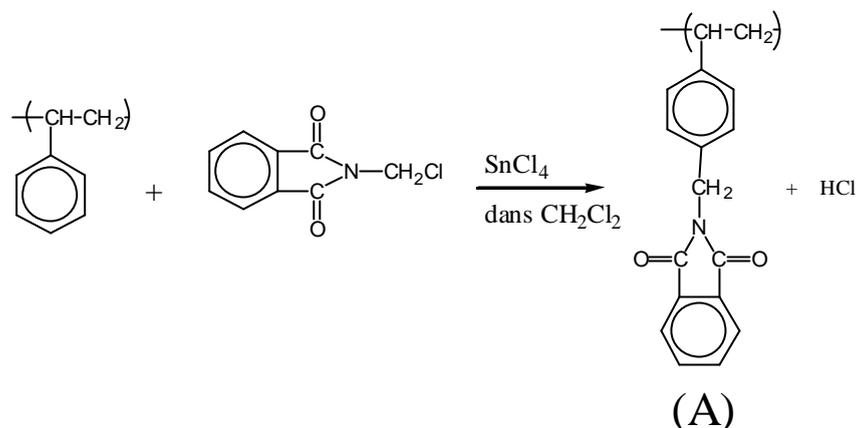


Figure 2-2 Réaction de Phtalimidation

Comme le SnCl_4 est très réactif à l'eau (dégagement d'acide chlorhydrique et formation de cristaux d'oxyde d'étain), les produits utilisés doivent autant que possible être secs. Toutefois, une quantité minimale d'eau est nécessaire pour une utilisation optimale du catalyseur. La réactivité du SnCl_4 nécessite de travailler sous atmosphère anhydre. En l'occurrence, nous utilisons une boîte à gants sous balayage d'argon dans laquelle nous plaçons du P_2O_5 qui est un agent séchant efficace.

Avant toute chose, il est nécessaire de distiller le dichlorométhane sous argon afin d'éliminer les agents stabilisants et la majeure partie de l'eau. Avant de procéder à la distillation, on met sous agitation le dichlorométhane avec un agent séchant pendant au moins 24H00. L'agent séchant est soit du sodium, soit du di-phosphore pentaoxyde (P_2O_5). La verrerie est placée pendant une nuit dans une étuve à 90°C pour éliminer une partie de l'eau adsorbée le long des parois. Finalement, avant de lancer la distillation, on balaie le montage d'argon pendant au moins 30 minutes, toute la distillation se faisant sous argon. Par précaution, on peut mettre à sécher au dessiccateur le polystyrène ainsi que le N-chlorométhylphthalimide (ce dernier se présentant sous forme de poudre à l'état sec). Le SnCl_4 demeure en permanence dans la boîte à gants sous forme liquide dans un flacon, afin de réduire l'adsorption de quantité d'eau. Celle-ci se traduit par la formation de cristaux blancs sur le flacon et en solution (qui précipitent au fond). Pour ce qui est de l'atmosphère de la boîte à gant, s'il y reste trop d'eau, on assiste à l'ouverture du flacon de SnCl_4 à la formation d'une vapeur blanchâtre (acide chlorhydrique gazeux). On doit donc être attentif au fait que le catalyseur peut vieillir : son efficacité en serait amoindrie. Toutefois, nous n'avons pas rencontré de problèmes particuliers liés au vieillissement du SnCl_4 : le taux d'eau restant dans

les produits le facteur limitant le plus important de la réaction. Comme les cristaux d'étain précipitent au fond du flacon et l'acide chlorhydrique s'évapore en grande partie, le vieillissement dû à l'eau n'a pas une grande incidence sur la qualité du catalyseur.

Mode opératoire

Toutes les étapes opératoires de la réaction de phtalimidation sont effectuées dans la boîte à gants. Le dichlorométhane (CH_2Cl_2) une fois distillé reste conservé dans une atmosphère sous Argon, en légère surpression. Il n'est pas conservé au delà de quelques jours.

On agite pendant au moins une nuit une solution de polystyrène à 10 % (g/ml) dans du CH_2Cl_2 , précédemment distillé sous argon. On peut ajouter le N-chlorométhylphtalimide soit au polymère avant dissolution (hors boîte à gants), soit après dissolution (dans la boîte à gants). Nous n'avons pas observé de différences.

La quantité de N-chlorométhylphtalimideⁱ est choisie en fonction du taux de réticulation désiré ainsi que de la durée de la réaction. En effet, elle a une influence sur la cinétique de la réaction.

Dans la boîte à gants, à la solution préparée auparavant on ajoute 1 mmol de SnCl_4 (soit 0.117 mlⁱⁱ) par gramme de polystyrène. La solution prend alors une coloration jaune/orangée et devient turbide. La coloration s'accroît pour les hautes concentrations en N-chlorométhylphtalimide nécessaires aux taux de réticulation élevés.

Il semblerait d'après les études cinétiques conduites par F. Zielinski que la constante de temps de la réaction est comprise entre 2.5 et 4 heures. La cinétique de la réaction ressemble à une cinétique du premier ordre. Le temps de réaction devient donc un paramètre supplémentaire. Le plus simple est de s'en soustraire en laissant la réaction se dérouler suffisamment longtemps (au moins 4 heures, voire pendant 24 heures). Avant d'arrêter la réaction, on dilue la solution avec du CH_2Cl_2 distillé pour obtenir une solution à 5% (g/ml) de polymère. Puis on arrête la réaction par ajout de quelques gouttes de THF (toujours sous argon) : la solution devient limpide et s'éclaircit en perdant de sa couleur. On procède dans la boîte à gants car sinon, à l'air libre on a un dégagement d'acide chlorhydrique.

Ensuite hors de la boîte à gants, on verse doucement la solution dans du méthanol ce qui provoque la précipitation du polymère modifié A. Le volume de méthanol est dix fois plus

ⁱ Masse moléculaire $M=195.01$ g/mol

ⁱⁱ Le protocole de Merifield spécifie 1 mmol de SnCl_4 par g de PS, alors que F. Zielinski spécifie 0.2 ml de SnCl_4 / g de PS.

important que celui de la solution de polymère. Après séchage, on remet en solution le polymère **A** dans du CH_2Cl_2 pour obtenir une solution à 7% (g/ml) de polymère et on le reprécipite dans du méthanol. On agit ainsi afin de nettoyer le polymère d'impuretés solubles dans le solvant organique. On lave abondamment le polymère **A** au méthanol. En même temps, on mesure au papier pH l'acidité de la «solution» pour s'assurer que l'on a éliminé l'acide chlorhydrique, éventuellement resté dissout au cours de la réaction. On le sèche pendant une nuit sous vide.

L'hydrazination

Pour obtenir à partir du polymère phtalimidé modifié **A** le polystyrène amino-méthylé **B**, on pourrait hydrolyser le phtalimide par catalyse acide ou basique mais la réaction est lente. Notre synthèse utilise la méthode de Ing-Manske proposé par March, qui est une réaction d'échange (Figure 2-3) : les deux amines de l'hydrazine et l'amine du phtalimide s'échangent dans une solution alcoolique pour former l'amine désirée et du phtalihydrizide insoluble.

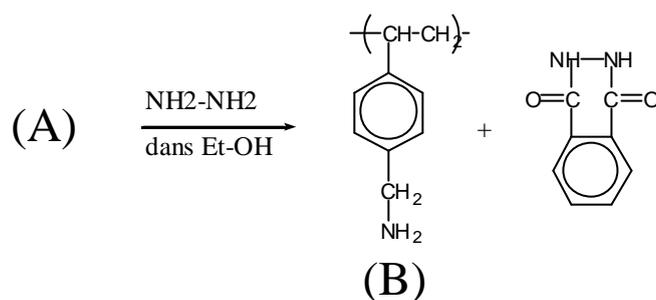


Figure 2-3 : Réaction d'hydrazination

Le mode opératoire

On prélève une petite quantité de polymère **A** sec pour des mesures infrarouges (~10 mg, cf. §2.1.2). Le polymère **A** restant est dissout dans du THF afin d'obtenir une solution à 5% (g/ml). On y ajoute une solution d'éthanol contenant 5% d'hydrazine (4 ml/g de PS). L'hydrazine est ajoutée en excès. On observe l'apparition d'un précipité (poudre blanche en suspension). Celui-ci est constitué d'une part du polymère **A** qui précipite à cause de l'éthanol et d'autre part du chlorhydrate d'hydrazine insoluble, résultant d'une réaction entre l'hydrazine et l'acide chlorhydrique présent dans le milieu. Cet acide est un produit de la première réaction ainsi que de la neutralisation du SnCl_4 par le THF (qui contient de l'eau). C'est pourquoi il est particulièrement important de bien laver le polymère modifié **A**. Si malgré tout, le précipité est important, on peut rajouter de l'hydrazine.

On chauffe la solution obtenue dans un bain d'huile (vaseline) à reflux pendant une nuit à une température de 75 °C sous forte agitation. Cette agitation est nécessaire pour limiter la formation d'une croûte. On doit aussi pour la même raison s'assurer que le niveau du bain demeure en dessous de celui de la solution. On prélève quelques gouttes de la solution que l'on fait sécher en la déposant sur une plaque de verre. Le polymère récupéré **B** est analysé par infrarouge. Cette analyse permet de savoir si la réaction d'hydrazination a eu lieu totalement ou s'il faut poursuivre le reflux. Dans ce dernier cas, on rajoute de nouveau une solution éthylique contenant de l'hydrazine et on procède comme précédemment. Au cours du reflux, il est préférable d'ajouter une quantité supplémentaire de solution éthanoïque d'hydrazine, et du THF (car une petite partie du solvant s'échappe du dispositif).

Lors du reflux, on peut observer la formation d'une croûte sur la paroi du ballon, en général à cause d'une agitation insuffisante ou non homogène. La croûte est composée des polymères **A** et **B**. A température ambiante, elle ne se dissout ni dans les solvants du polystyrène ni dans de l'éthanol. Par contre elle gonfle dans les solvants du polystyrène. Le gonflement semble être plus important dans un mélange THF et éthanol. Si on prolonge le reflux en ajoutant de l'éthanol et de l'hydrazine, on arrive à redissoudre cette croûte partiellement ou totalement, mais ce n'est pas systématique.

Il est possible que les composés **A** et **B** forment entre eux un gel physique. Le composé **B** a une amine qui est très réactive. Une liaison hydrogène entre les composés **A** et **B** pourrait s'établir. Une redissolution par chauffage irait en ce sens. F. Zielinski écrit dans sa thèse que la quantité de croûte augmente quand la quantité d'éthanol diminue et quand la concentration de phtalimide ou la durée de la réaction augmente. L'éthanol joue un rôle important dans la réaction d'hydrazination. En diminuer la quantité en réduit l'efficacité. De plus l'éthanol empêcherait la formation de liaisons hydrogènes entre le phtalimide greffé et l'amine. L'augmentation du temps de la réaction de phtalimidation ou de la quantité de phtalimide va également dans le sens d'un déficit de la quantité d'éthanol et d'hydrazide. Il est probable qu'il faille plutôt augmenter la quantité d'éthanol dans le cas de fort taux de réticulation. Nous avons repris le protocole de F. Zielinski. Dans celui-ci, le volume de la solution éthanol/hydrazine est fonction de la masse de polystyrène. Ce protocole devrait être modifié pour prendre en compte des taux de réticulation différents.

Une fois que la réaction d'hydrazination a eu lieu, il faut précipiter l'hydrazine qui n'a pas réagi. Pour cela, on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique et on remet à reflux pendant une heure.

Finalement, on élimine le précipité par centrifugation. *On ajoute un excès de soude afin de rendre la solution alcaline (forme amine)* On précipite la solution incolore obtenue dans du méthanol contenant 0.25 g/l de tertbutoxyde de potassium (pKa~35). Le but étant d'obtenir l'amine sous sa forme basique. On remet à dissoudre dans du THF le polymère récupéré et on le précipite dans du méthanol afin d'obtenir le polystyrène amino-éthylé sous sa forme amine, lavé du tertbutoxyde de potassium.

La conservation du polystyrène amino-éthylé est délicate, comme celle de tout composé avec une fonction amine. Il faut conserver le produit à l'abri de l'humidité (soit sous vide soit sous argon) et de la lumière. On peut congeler le produit pour ralentir le vieillissement de l'amine par hydratation, mais dans ce cas, il faut s'assurer que le flacon contenant le polymère est bien hermétique, l'ouverture et la fermeture étant effectuées à température ambiante. Un mauvais conditionnement entraîne une modification des caractéristiques du polymère. On observe ainsi lors de la mise en solution de l'apparition de petits bouts de gel au mieux. Au pire, le polymère gonfle au lieu de se dissoudre dans le solvant. Le polymère amino-éthylé s'est transformé en gel physique, probablement à cause de l'hydratation des amines. J'attire l'attention du lecteur sur le caractère important du séchage final avant conditionnement du polymère amino-éthylé. Celui-ci doit-être d'autant plus important que le taux d'amine greffée est important.

La réaction de réticulation

Pour synthétiser le réseau, nous avons besoin d'un agent réticulant difonctionnel qui va relier deux à deux les groupements amines par un pont chimique covalent (Figure 2-4). Pour cela, les diacides seraient plus simples mais ils gélifient instantanément la solution. On fait donc réagir un aldéhyde avec une amine moins violent afin de former une imine. Pour constituer le pont chimique, on utilise comme réactif du téréphthaldaldéhydeⁱⁱⁱ qui possède deux fonctions aldéhydes.

ⁱⁱⁱ Masse molaire : M=134.13 g/mol

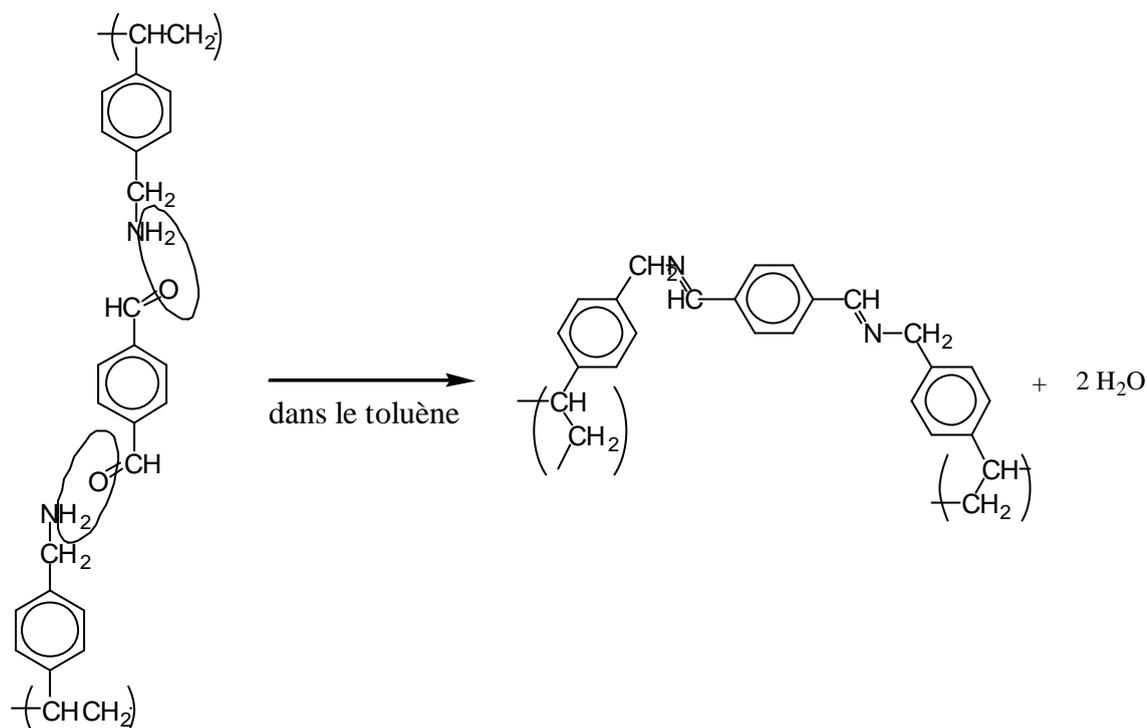


Figure 2-4 : Réaction de réticulation

Mode opératoire

Le polymère modifié **B** est mis en solution dans le toluène à une concentration de 2% (g/ml). Le téréphtaldialdéhyde est mis en solution dans du toluène (on améliore la dissolution en chauffant). On en utilise environ 10 μ l par ml de la solution de polymère.

Les produits sont utilisés en quantités stœchiométriques : on ajoute 55% de molécules de téréphtaldialdéhyde par rapport aux nombres de groupement amines. Si on ajoute un plus grand excès d'agent réticulant, on bloque des sites en n'effectuant pas le pont complet. Si on n'en ajoute en défaut, tous les sites ne sont pas reliés. Il est donc important de bien connaître le nombre de groupements amines.

Pour cela, il aura fallu doser le taux de joints de réticulation. On caractérise le taux d'amines greffées par un dosage acido-basique, comme dans les travaux précédents⁴. Pour les taux de greffage élevés ($N < 30$), on peut effectuer des mesures de RMN du proton (grâce au CH_2NH_2 qui est en para). On peut également connaître la quantité d'azote en effectuant une analyse élémentaire, mais comme pour la RMN, le taux de réticulation doit être très élevé.

Comme en pratique, dans cette étude, le taux de réticulation est moyen ou faible ($N > 20$), nous avons introduit une mesure par spectrométrie infrarouge qui donne un bon ordre de grandeur et possède aussi d'autres avantages.

2.1.2 METHODES DE CARACTERISATION

La spectrométrie infrarouge

Nous avons utilisé un spectromètre à infrarouge FTIR ... parcourant la gamme 400-4000 nm (à vérifier) à température ambiante. Pour constituer les échantillons, on broie le produit que l'on veut analyser et on l'incorpore à du KBr anhydre (conservé dans une étuve à 110°C). A partir de cette poudre ainsi obtenue, on presse dans un moule (à température ambiante) des pastilles. Généralement, deux milligrammes de produit suffisent pour obtenir un spectre.

Principe

De manière générale, les groupements chimiques (noyau benzénique,...) d'une molécule absorberont les infrarouges à des fréquences caractéristiques. En traçant le diagramme d'absorption d'une molécule et en se référant à des tables, il est possible d'obtenir des informations sur le degré de substitution d'un noyau benzénique ou de l'existence de doubles liaisons.

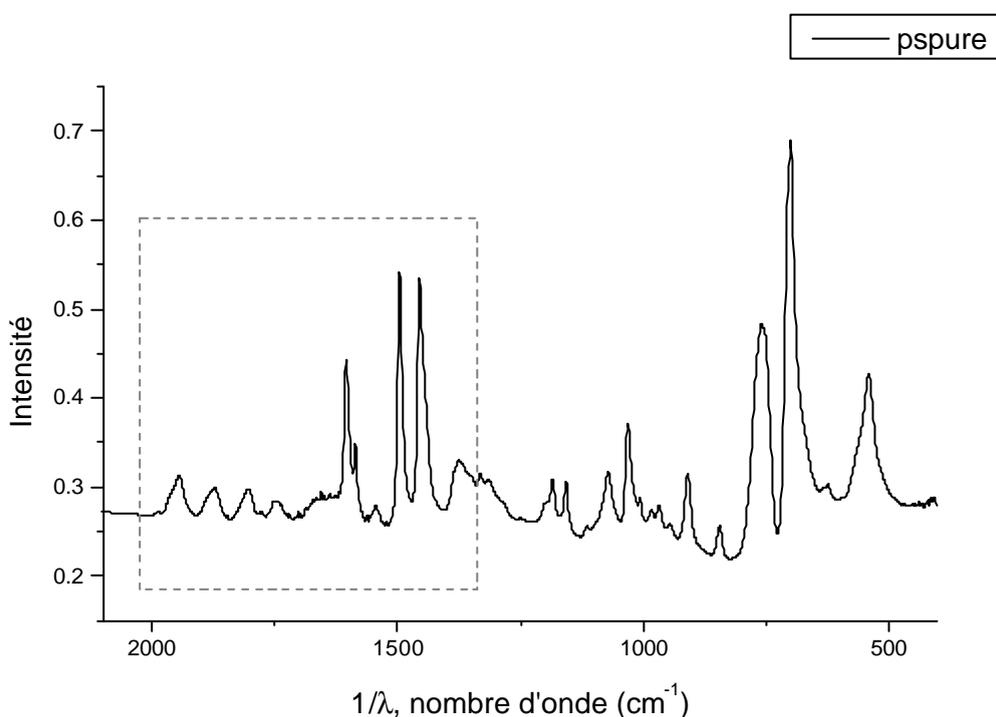


Figure 2-5 Spectre infrarouge du polystyrène pur

En greffant un phtalimide ou une amine sur le noyau benzénique du polystyrène, on modifie le spectre infra rouge du polymère. Les spectres infrarouges des composés **A** (Figure

2-6 et Figure 2-7) et du **B** (Figure 2-8) sont à comparer au spectre du polystyrène pur donné en Figure 2-5. Les spectres sont très voisins. Cela est dû au fait que le taux de substitution est faible. Les spectres du polystyrène pur et du composé **B** sont presque identiques, car les modes de vibration d'une liaison amine C-N et d'une liaison C-H sont voisins. Par contre, on observe pour le composé **A** l'apparition d'un pic dû à la présence du phtalimide greffé. Ce pic est assez important pour que l'on puisse effectuer des mesures même pour un taux de greffage plutôt faible (ici, nous avons pris le cas d'une amine pour 235 monomères). L'intensité de ce pic situé en 1720 cm^{-1} est proportionnel au taux de greffage (et à la quantité de polystyrène utilisé pour la mesure).

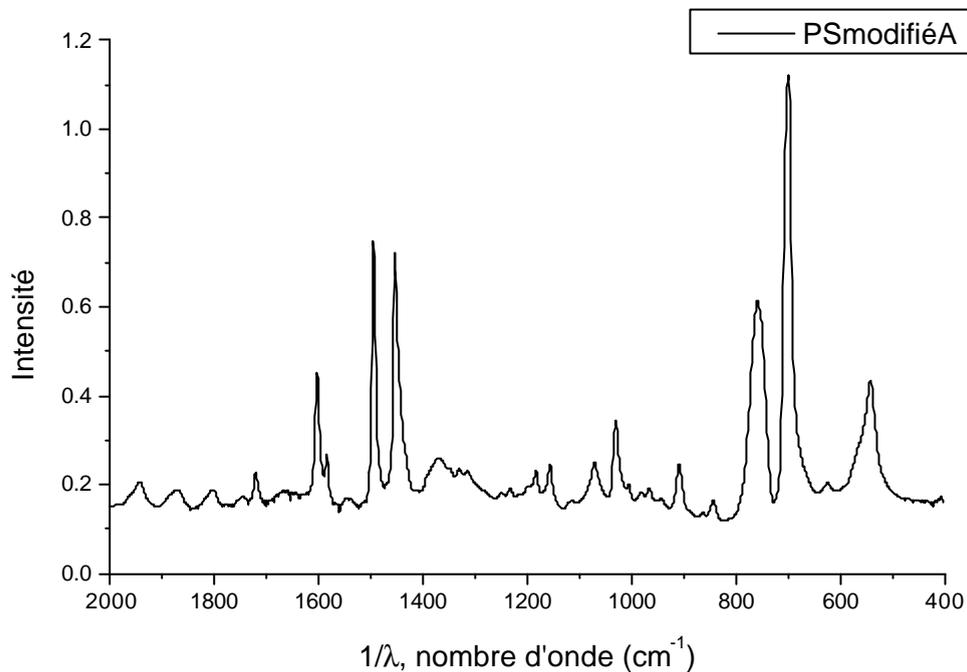


Figure 2-6 : Spectre du PS modifié A

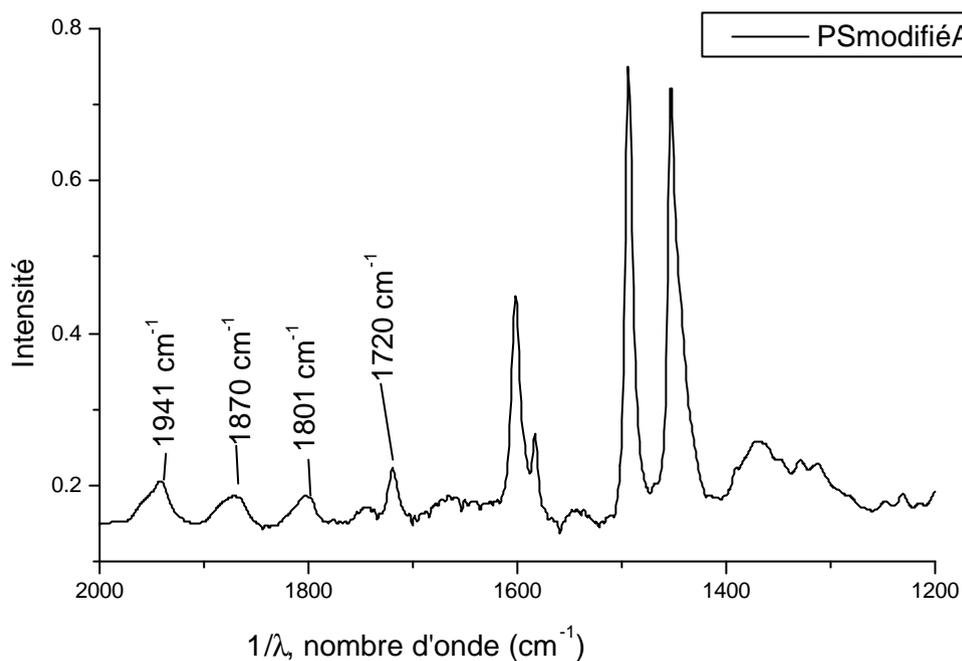


Figure 2-7 : Spectre du composé modifié A, zoom

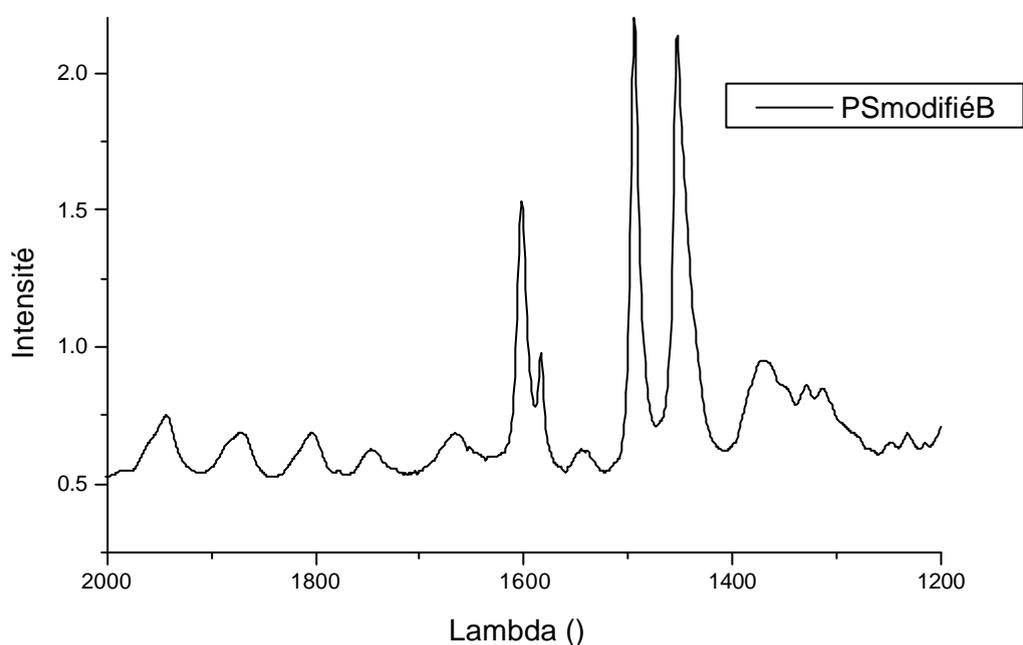


Figure 2-8 Spectre du composé modifié B

En spectrométrie infra-rouge, la hauteur des pics dépend de la quantité de produit, mais le rapport de la hauteur des pics (ou de la surface des pics) deux à deux est caractéristique de l'échantillon. Si on possède un spectre comme référence, on peut effectuer des mesures

quantitatives d'un composé quelconque. Par exemple, nous connaissons précisément le taux de réticulation d'un polymère amino-éthylé que nous prenons comme référence. Nous avons mesuré sur le spectre infrarouge de l'intermédiaire réactionnel A_{ref} la surface de quelques pics caractéristiques du polystyrène (1941 cm^{-1} , 1870 cm^{-1} , 1801 cm^{-1})^{iv} et du phtalimide (1720 cm^{-1}) qui sont représentés en Figure 2-7. On calcule le rapport des surfaces deux à deux. Ces rapports ne dépendent pas de la quantité de produit et caractérisent mon produit référence. On procède de même à partir du spectre d'un composé **A** quelconque. Seul va être modifié le rapport de la surface des pics par la surface du pic 1720 cm^{-1} qui est proportionnel au taux de substitution du phtalimide. En effectuant une règle de trois, on fixe la constante de proportionnalité. On obtient alors une mesure quantitative du taux de substitution du composé **A**. Cette mesure fournit un bon ordre de grandeur tout à fait satisfaisant.

Effectuer des mesures infrarouges permet de suivre la réaction durant les différentes étapes. Grâce aux mesures effectuées sur le composé **A**, on a un contrôle de l'avancement de la première réaction. De plus, comme le pic en 1720 cm^{-1} disparaît après l'hydrazination, on peut aussi contrôler si cette étape s'est bien déroulée.

Ainsi la mesure infrarouge s'avère un bon outil de contrôle, mais pour effectuer la réaction de réticulation, on a besoin d'une méthode précise de caractérisation du composé final **B** : le dosage-acido basique.

Le dosage acido-basique

Nous avons utilisé une électrode à pH-mètre en platine. Nous suivons le protocole de F. Zielinski.

Tout d'abord, on met à dissoudre 100 mg de polymère amino-éthylé **B** (pesé avec précision) dans 25 ml de THF (bon solvant). Après dissolution, on ajoute à cette solution une solution constituée de 2 ml de THF et de 3 ml de H_2O ^v(non solvant). Si la solution n'est pas limpide (une partie du polymère **B** peut avoir précipité dans ce mauvais solvant), on peut ajouter quelques gouttes de THF jusqu'à dissolution totale du polymère. On dose la solution avec une solution acide de THF. Pour la réaliser, on ajoute à une solution de THF une quantité

^{iv} La mesure de la surface des pics conduit à des résultats plus précis que la mesure de la hauteur de ces mêmes pics.

^v Soit au final 100 mg de polymère B dissout dans 30 ml de THF contenant 10% d'eau

d'HCl dont la normalité^{vi} de la solution finale dépend du taux de substitution ($N < 50$: $[HCl] = 10^{-2}$ mol/l, $50 < N < 300$: $[HCl] = 10^{-3}$ mol/l).

Avant le dosage, on plonge l'électrode dans la solution à doser et on attend environ 15 minutes que le potentiel se soit stabilisé. Ce dosage est assez délicat car le système peut mettre un temps important pour atteindre l'équilibre. Peut-être est-ce dû à la faible quantité d'eau présente dans le milieu ?

On établit alors une courbe $pH=f(V)$ représenté sur la Figure2-9. On peut ainsi définir un pK_a du couple acide/base NH_3^+/NH_2 en milieu non aqueux. Nous avons tracé sur la même figure la dérivée première du pH. Sa valeur est faible sauf au voisinage de l'équivalence acido-basique où elle devient très grande. On mesure ainsi le volume équivalent V_e . On n'en déduit le nombre de molécules nécessaire à la neutralisation de la solution à doser, donc le nombre de mol d'amine. On en déduit alors le taux de réticulation du polystyrène amino-éthylé.

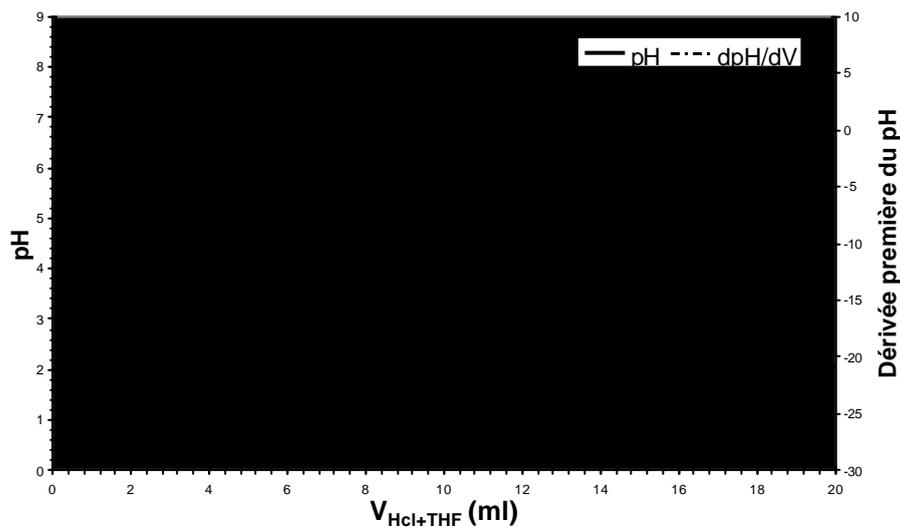


Figure2-9 : Dosage pH métrique

Caractérisation par RMN

Françoise Ziéliniski a effectué des mesures de RMN du proton : « les produits aminoéthylés sont dissous dans du toluène deutérié (concentration ~0.5 mol/l) ». L'intensité du pic observé est assez faible, ce qui réserve cette technique à la caractérisation de taux de réticulation élevé

^{vi} On met à dissoudre une solution aqueuse de HCl ($[HCl] = 10^{-1}$ mol/l) dans un volume de THF choisi. Pour obtenir une solution de HCl ($[HCl] = 10^{-3}$ mol/l), on dissout 1 ml de HCl aqueux dans 100 ml de THF.

($N < 30$). Nous reproduisons en Figure 2-10 le spectre RMN enregistré pour un polymère aminoéthylé dont le taux de réticulation est égal à $N=25$ (d'après le dosage HCl). Nous avons fait une mesure pour $N \sim 50$ qui nous a confirmé que nous n'avions pas de signal suffisant pour effectuer une mesure quantitative.

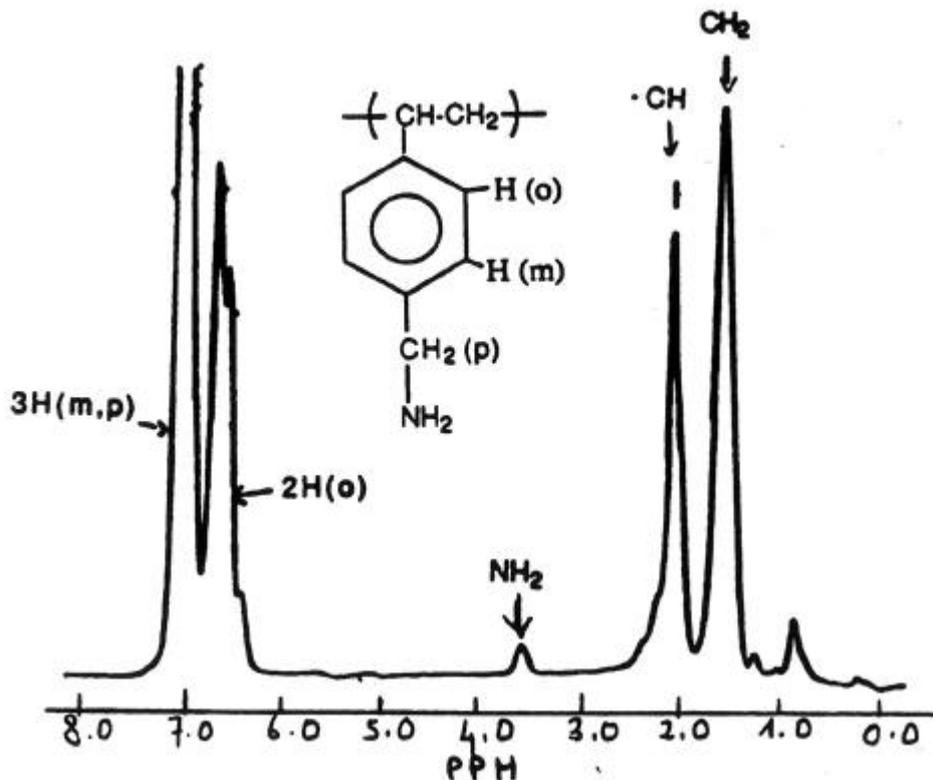


Figure 2-10 : spectre R.M.N. ^1H d'un polymère aminométhylé $N=25$ (0.5 mol/l), dissous dans du toluène deutérié (d'après F. Ziélnski⁴).

¹ Vogel's, III 193-194, textbook of practical organic chemistry, Longman Scientific & Technical

² A.R. Mitchell, S.B.H. Kent, B.W. Erickson and R.B. Merrifield, Tetrahedron Letters, 42, 3795-3798, 1976

³ R.B. Merrifield, Biochemistry, 3, 9, 1385-1390, 1964

⁴ F. Ziélnski, thèse, Orsay 1991

2.2 Réflectivité de neutrons

2.2.1 INTRODUCTION

Une onde en se réfléchissant sur une surface interagit avec elle. Pour une lumière incidente polarisée, en analysant par exemple la polarisation de l'onde lumineuse réfléchie, on peut mesurer l'épaisseur d'une couche et son indice optique (ellipsométrie). De même pour les rayons X, qui sont des ondes électro-magnétiques (comme la lumière), on définit un indice optique. Nous allons voir ci-dessous que nous pouvons effectuer la même analogie pour les neutrons. Le but de ce chapitre est de fournir les éléments utiles à la *compréhension* d'une courbe de réflectivité. Pour une étude plus détaillée, on peut se référer à l'annexe.

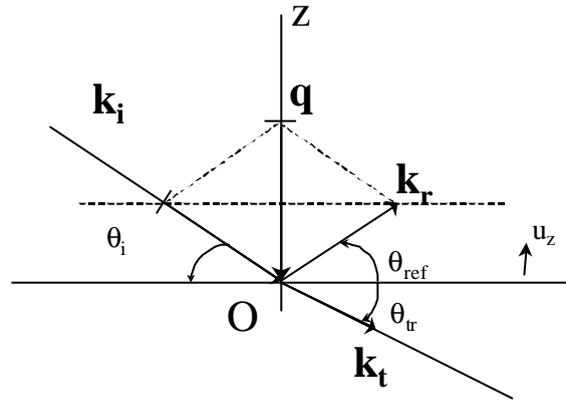


Figure 2-11 : réflectivité, définition des vecteurs

En premier lieu, nous considérons un faisceau incident de neutrons de vecteur d'onde \mathbf{k}_i se réfléchit sur une surface plane avec un angle incident θ_i (Figure 2-11). On définit \mathbf{k}_{ref} , θ_{ref} , \mathbf{k}_{tr} , θ_{tr} respectivement comme le vecteur d'onde et l'angle par rapport à la surface des faisceaux réfléchi et transmis. En pratique, on mesure le vecteur de diffusion \mathbf{q} , défini comme suit :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{ref} - \mathbf{k}_i \quad (2-1)$$

$$\mathbf{q} = \frac{4p}{l} \sin q_i \mathbf{u}_z = 2k_{i,z} \mathbf{u}_z$$

$k_{i,z}$ est la projetée de \mathbf{k}_i sur l'axe (Oz) normal à la surface, de vecteur unitaire \mathbf{u}_z (figure). Le vecteur de diffusion \mathbf{q} est égal au double du projeté du vecteur incident sur l'axe (Oz). On a $\theta_i = -\theta_{ref}$.

2.2.2 DEFINITIONS

Dans le vide, un neutron a une énergie E et un vecteur d'onde associé \mathbf{k}_0 dont l'expression est :

$$\mathbf{k}_0^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2-2)$$

Dans la matière, le neutron interagit avec le noyau des atomes. Pour caractériser cette interaction, on introduit la longueur de diffusion d'un atome b . Pour tenir compte des phénomènes d'absorption, on introduit une partie imaginaire b'' qui dépend de la section efficace d'absorption σ_a du noyau :

$$\begin{cases} b = b' - ib'' \\ b'' = \frac{k \sigma_a}{4p} \end{cases} \quad (2-3)$$

De plus, on rencontre des isotopes à l'état naturel. Ceux-ci sont à l'origine d'une diffusion incohérente, que l'on peut négliger, sauf dans le cas de l'hydrogène. Dans ce cas, celle-ci est prise en compte dans la partie imaginaire de la longueur de diffusion (en première approximation).

La valeur du vecteur d'onde du neutron est alors modifiée pour tenir compte de l'environnement atomique (via b_n) et de la densité volumique atomique ρ :

$$k_{n,z}^2 = k_0^2 - 4pb_n \rho \quad (2-4)$$

où $k_{n,z}$ est le projeté sur l'axe (Oz) du vecteur d'onde \mathbf{k}_n . Par analogie avec l'optique, on définit l'indice n de réfraction du milieu par la relation :

$$n = \frac{k_{n,z}}{k_0} \Leftrightarrow n^2 = 1 - \frac{4\pi b_n \rho}{k_0^2} = 1 - \frac{b'_n \rho}{\pi} \lambda^2 + i \frac{\sigma_a \rho}{2\pi} \lambda \quad (2-5)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger (voire en annexe) et en utilisant le formalisme de l'optique, on retrouve les équations de Fresnel et les lois de Descartes. En particulier la relation suivante entre l'angle incident θ_i et l'angle transmis θ_{tr} à l'interface entre l'air et un milieu d'indice n :

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_{tr} \quad (2-6)$$

Une autre particularité de l'indice n est qu'il est inférieur à 1. En incidence rasante, on aura réflexion totale pour les angles θ_i inférieurs à un angle critique θ_c défini par :

$$\cos \theta_c = n \quad (2-7)$$

Comme n est proche de 1, θ_c reste toujours petit. On peut donc développer l'équation (2-7) au deuxième ordre en θ :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho b_n}{\pi}} \lambda \quad (2-8)$$

Le vecteur d'onde critique $\mathbf{k}_{c,n}$ est donné par :

$$k_{c,n} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_c = \sqrt{4\pi\rho b_n} \quad (2-9)$$

Il ne dépend que des propriétés intrinsèques au matériau (longueur de diffusion nucléaire et densité atomique). En remplaçant l'égalité (2-9) dans (2-4), on obtient pour un milieu d'indice n la condition soit en vecteur d'onde soit en vecteur de diffusion :

$$\begin{cases} k_{z,n}^2 = k_{z,0}^2 - k_{c,n}^2, \text{ en vecteur d'onde} \\ q_n^2 = q_0^2 - q_{c,n}^2, \text{ en vecteur de diffusion} \end{cases} \quad (2-10)$$

$k_{c,n}$ et $q_{c,n}$ sont respectivement les vecteurs d'onde et de diffusion critiques pour un milieu d'indice n . $k_{z,0}$ et q_0 sont respectivement les vecteurs d'onde et de diffusion dans le vide (ou l'air).

Pour les vecteurs d'onde dont la norme est inférieure à celle de \mathbf{k}_c , la réflexion est totale. Dans le cas contraire, l'onde incidente est partiellement réfléchie à l'interface. Nous définissons le coefficient de réflectivité R qui est le rapport des intensités de l'onde réfléchie et de l'onde incidente. D'après ce que nous venons de dire, pour $k < k_c$, $R=1$ et pour $k > k_c$, $R < 1$, R est alors une fonction décroissante de k .

La surface idéale

Il s'agit du cas particulier où l'on n'a que l'air d'indice $n=0$ et un milieu infini d'indice s (le substrat). Le vecteur d'onde incident s'écrit k_0 (où le zéro représente la valeur de l'indice de l'air). Le coefficient de réflexion (en intensité) s'écrit¹ :

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{k_{c,s}^2}{k_0^2}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{k_{c,s}^2}{k_0^2}}} \right)^2 \quad (2-11)$$

où $k_{c,s}$ est le vecteur d'onde critique dans le substrat. La fonction R de k_0 est monotone décroissante pour $k_0 > k_{c,s}$. Elle n'est pas définie pour $k_0 < k_{c,s}$ car il y a réflexion totale. R est alors égal à 1, et on retrouve pour $R=1$ les lois de Descartes (équation (2-7)).

On appelle $R=f(k_0)$ la courbe de Fresnel du système (substrat seul). Nous l'avons représentée sur la Figure 2-12 pour un substrat de Si à un angle de 1.4° .

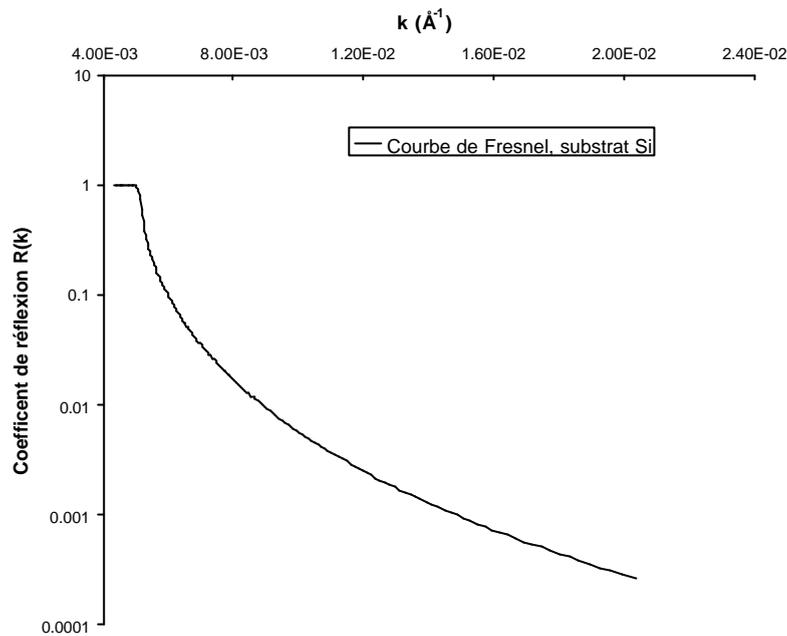


Figure 2-12 : Courbe de Fresnel d'un substrat de Si à un angle $q=1.4^\circ$

On peut calculer la limite du produit $R(k_0).k_0^4$ pour k_0 grand :

$$\lim_{k_0 \rightarrow \infty} R(k_0).k_0^4 = \frac{1}{4} k_c^4 \quad (2-12)$$

Cette limite est une constante proportionnelle à k_c^4 . Ce résultat a une portée plus générale, c'est la loi de Porod que l'on retrouve également en diffusion aux petits angles de neutrons.

Système complexe

La surface idéale est un cas simple. Pour un empilement de couches homogènes, R n'est plus une fonction monotone décroissante en k . Des oscillations apparaissent, dites franges de Kiessig. Elles ont pour origine les interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples du faisceau de neutrons se réfléchissant aux différentes interfaces (air/couche 1, couche 1/couche 2 ..., couche n/substrat). Pour chaque couche, nous définissons un coefficient de réflexion et de transmission. Par récurrence, en supposant que l'onde n'est pas transmise dans le substrat, nous calculerons le coefficient global de réflexion de notre système. Nous en avons détaillé le principe en annexe.

Dans la réalité, nous sommes confrontés à des situations plus complexes. Nous décomposerons alors notre système en un empilement de couches d'indice constant. Les interfaces entre ces couches ne sont plus alors bien définies et ont une rugosité dont il faut tenir compte. Ce sera le sujet du paragraphe suivant.

2.2.3 LA SURFACE REELLE

La résolution des mesures de réflectométrie est de l'ordre de la longueur d'onde du neutron. Celle-ci est de quelques Angströms. Dans ces conditions, toutes surfaces, aussi lisses soient-elles apparaissent comme rugueuses. Le faisceau de neutrons n'est pas ponctuel mais a une section finie et éclaire une surface en général très grande (de l'ordre de $3 \times 5 \text{ cm}^2$). La mesure de réflectométrie est en fait une mesure moyenne sur cette surface. Nous nous attacherons donc à une description statistique des surfaces.

Description statistique d'une surface rugueuse

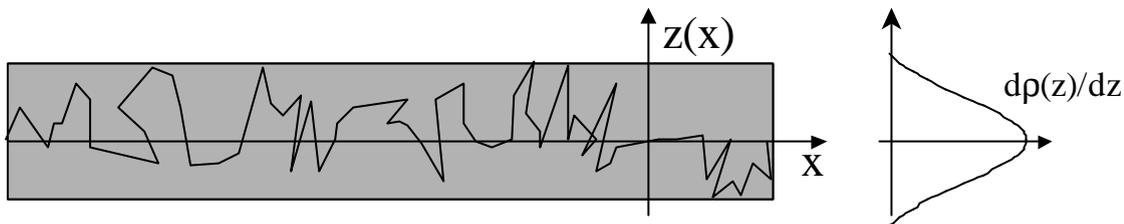


Figure 2-13 : Représentation de la rugosité d'une couche et approximation gaussienne

On considère le plan (xOy) . Chaque point $M(x,y)$ de la surface est caractérisé par son altitude $z(x,y)$. Nous avons représenté le cas à deux dimensionsⁱ sur la Figure 2-13. On s'intéresse alors aux caractéristiques statistiques comme la moyenne (sur le plan xOy) et la variance de l'altitude z des points M :

$$\bar{z} = \langle z(x, y) \rangle_{x,y} \quad (2-13)$$

$$s^2 = \langle (z(x, y) - \bar{z})^2 \rangle_{x,y}$$

Toutes les moyennes sont prises sous-entendues sur le plan xOy . Si ce n'est pas le cas, c'est alors précisé.

On appelle rugosité la racine carrée σ de la variance. La rugosité a comme dimension une longueur. Par la suite, on choisira l'origine O pour que la moyenne de la distribution de l'altitude soit nulle.

On suppose que la surface est stationnaire, c'est à dire que la moyenne du carré des hauteurs ne dépend pas du point considéré :

$$\langle z^2(x, y) \rangle = \langle z^2(x + X, y + Y) \rangle = \sigma^2 \quad (2-14)$$

ⁱ Dans ce cas, la surface d'altitude $z(x,y)$ devient une courbe d'ordonnée $z(x)$

Conséquence de la rugosité sur la réflectivité

Tenir compte de la rugosité (cf. annexe) revient à multiplier le coefficient de réflectivité en intensité à l'interface entre deux couches d'indices n et $n+1$, $r_{n,n+1}$ par la quantité :

$$e^{-2k_{n+1,z} \cdot k_n \cdot z_n^2} \quad (2-15)$$

qui est analogue à un facteur de Debye-Waller. Ce facteur est plus important aux grands vecteurs d'onde.

Nous avons représenté sur la Figure 2-14 le cas de deux couches, l'une deutériée d'épaisseur 1000 Å, l'autre hydrogénée d'épaisseur 1500 Å sur un substrat de Si, pour une rugosité entre les deux couches de 100 Å.

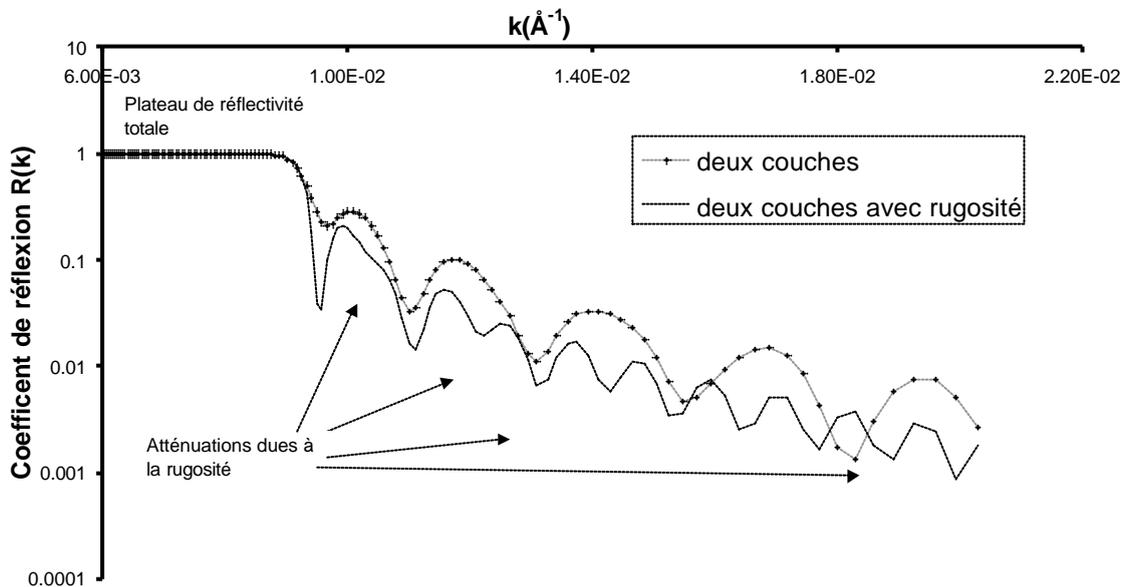


Figure 2-14 : effets de la rugosité, courbe de réflectivité de deux couches, l'une hydrogénée (1500 Å) sur une couche deutériée (1000 Å), pour un angle $q=1.4^\circ$ dans les cas : (1) sans rugosité ; (2) avec une rugosité de 100 Å à l'interface entre les deux couches

Limitation du modèle

Nous avons effectué une description statistique d'une interface. Nous ne considérons que les deux premiers moments de la distribution des points $M(x,y)$ de l'interface que nous supposons donc être gaussienne. Dans notre description, nous ne faisons pas de différences entre une interface douce (interdiffusion entre deux couches, Figure 2-15) et une accidentée.

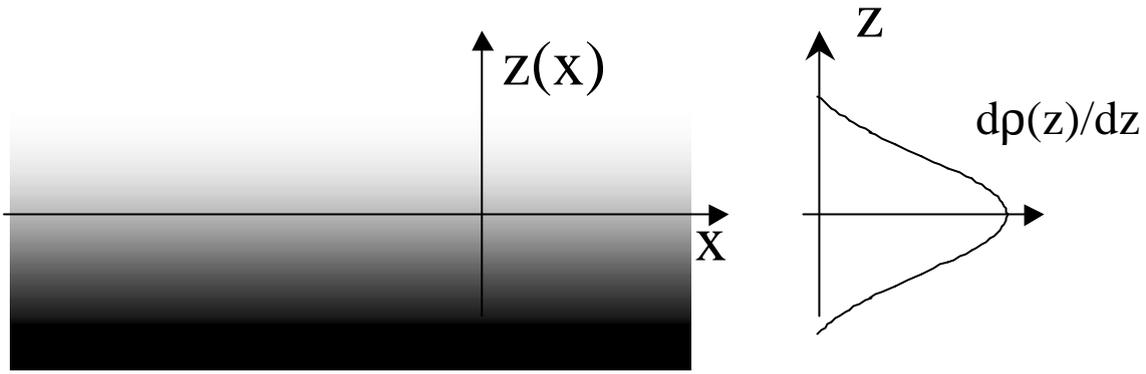


Figure 2-15 : Cas de l'interdiffusion : une interface rugueuse douce

Nous avons représenté sur la Figure 2-16 quelques cas de rugosité, équivalents en réflectométrie de neutrons.

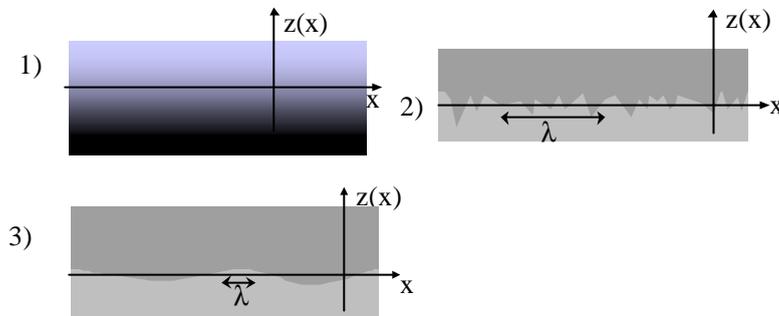


Figure 2-16 : Représentation de différents cas de rugosité : interface diffuse (1), interface rugueuse localement (2), interface rugueuse à grande échelle (3)

Rugosité gaussienne et fonction erreur

Il est important de noter qu'il est équivalent de considérer le cas de deux couches avec une rugosité σ_n à l'interface d'altitude z_n et celui de deux couches avec comme profil de concentration à l'interface une fonction erreur $\text{erf}\left(\frac{(z - z_n)}{s_n \sqrt{2}}\right)$, comme nous allons le voir.

En se situant suffisamment loin de l'interface entre les couches n et $(n-1)$, les concentrations atomiques par unité de volume sont considérées comme constante (que l'on notera ρ_{n-1} et ρ_n respectivement pour les couches $(n-1)$ et n). On note $\Delta\rho = \rho_n - \rho_{n-1}$.

Nous avons fait l'approximation que $\delta z_n(x,y)$ est une variable aléatoire gaussienne d'écart type σ_n . Ceci revient à convoluer une interface infiniment étroite située en $\frac{z}{4}$ (c. à d. une

fonction créneau) avec une fonction gaussienne². On en déduit alors la dérivée du profil de concentration $\rho(z)$:

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial z} = \frac{\Delta \mathbf{r}}{\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}} e^{-\frac{(z-z_n)^2}{2\mathbf{s}^2}} \quad (2-16)$$

On considère un profil de concentration normalisé, compris entre 0 et 1 afin de ne pas alourdir l'écriture. En prenant comme condition $\rho(z_n) = (\rho_{n-1} + \rho_n)/2$, on peut calculer le profil $\rho(z)$ en intégrantⁱⁱ l'équation ci-dessus :

$$\mathbf{r}(z) - \mathbf{r}(z_n) = \int_{z_n}^z \frac{\partial \mathbf{r}(u)}{\partial u} du = \frac{\Delta \mathbf{r}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_n)}{\mathbf{s}\sqrt{2}} \right) \quad (2-17)$$

ce qui est bien équivalent à un profil « fonction erreur » :

$$\mathbf{r}(z) = \frac{\Delta \mathbf{r}}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_n)}{\mathbf{s}\sqrt{2}} \right) \right) + \mathbf{r}_{(n-1)}$$

Définition de la largeur de l'interface

On trace la tangente passante par le point $M(z_n, \rho(z_n)=1/2)$. La dérivée en ce point est égale à $\Delta \mathbf{r}/\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}$. Cette tangente coupe les deux droites asymptotes $y = \rho_{n-1}$ et $y = \rho_n$ en deux points d'abscisses respectives $z_n - \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{2}}\mathbf{s}$ et $z_n + \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{2}}\mathbf{s}$. Par définition, la largeur de l'interface est prise égale à la quantité $\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}$. Nous avons représenté sur la Figure 2-17 la variation de la densité atomique $\rho(z)$ de deutérium en fonction de z pour le système formé d'un empilement de deux couches (l'une hydrogénée d'épaisseur 1500 Å sur une couche deutériée d'épaisseur 1000 Å) sur un substrat en Silicium. La rugosité de l'interface est prise égale à $\sigma = 100$ Å.

ⁱⁱ les intermédiaires de calculs se trouvent en annexe

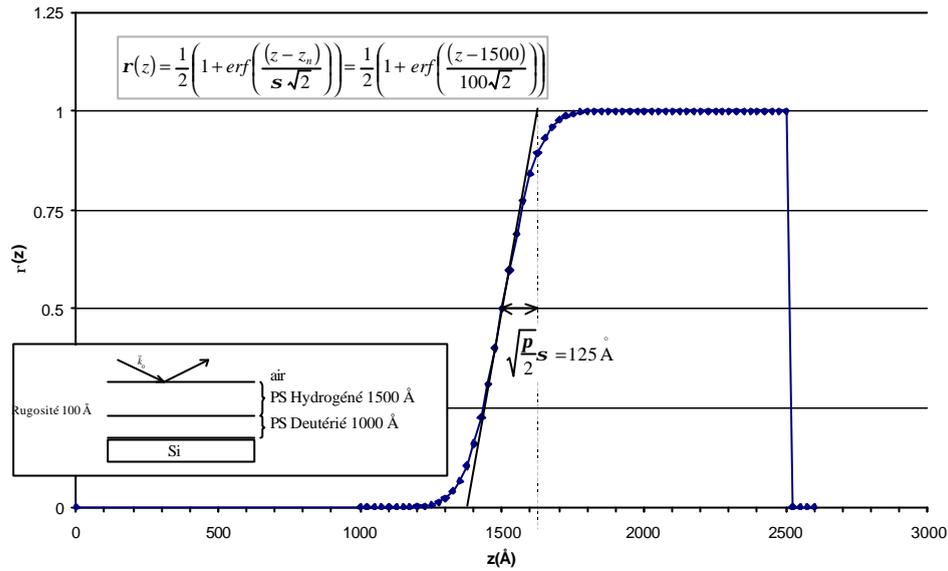


Figure 2-17 : Fonction erreur et rugosité

Pour aller plus loin, il faudrait tenir compte du hors-spéculaire, c'est à dire des neutrons qui ne sont pas réfléchis dans le plan (xOz) ¹. Pour les surfaces solides, on peut utiliser des méthodes de mesures complémentaires comme la microscopie à force atomique (AFM). Ce n'est en général que dans ce cas que le hors-spéculaire est compris pour l'instant.

2.2.4 QUELQUES EXEMPLES DE PROFIL D'INTERFACE

Dans le cas de l'interdiffusion de deux couches d'espèces mobiles, on rencontre deux familles de profils :

les profils symétriques quand les coefficients de diffusion sont les mêmes de part et d'autre de l'interface, par exemple l'interface entre deux fondus de même distribution en masse (les deux couches contiennent des chaînes mobiles)

les profils asymétriques quand les coefficients de diffusion sont différents de part et d'autres de l'interface, par exemple l'interface entre deux fondus de masses différentes, ou entre un fondu et un réseau (les espèces libres du fondu perméent le réseau) ou encore deux réseaux (l'un des deux réseau se réarrange plus que l'autre).

Profils symétriques

Profil de deux couches rugueuses et fonction erreur

Nous avons déjà vu précédemment le cas de l'interface de rugosité σ qui implique une fonction erreur pour le profil de concentration $\varphi(z)$ ⁱⁱⁱ :

$$j(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s\sqrt{2}} \right) \right) \quad (2-18)$$

Par définition, la largeur de ce profil est égale à $s\sqrt{2}$.

Profil « tangente hyperbolique »

En pratique, on peut utiliser à la place du profil « fonction erreur » un profil « tangente hyperbolique »^{2,3} (Figure 2-19). Le calcul du coefficient de réflectivité correspondant est peu différent (Figure 2-18). L'expression du profil de concentration pour une interface centrée en z_0 de rugosité σ est alors pour **une même largeur d'interface** :

$$\varphi(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{(z - z_0)}{\sigma\sqrt{\pi/2}} \right) \right) \quad (2-19)$$

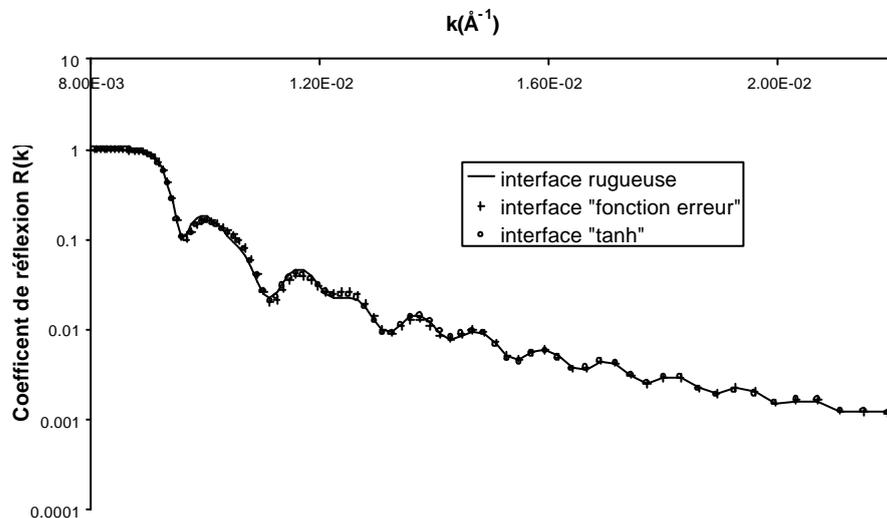


Figure 2-18 : Courbes de réflectivité pour trois expressions analytiques de profils correspondant toutes à une même interface rugueuse de 100 Å.

ⁱⁱⁱ En pratique lors de la simulation des courbes de réflectivité, on observe des différences dues probablement aux erreurs de calculs (Figure 2-18).

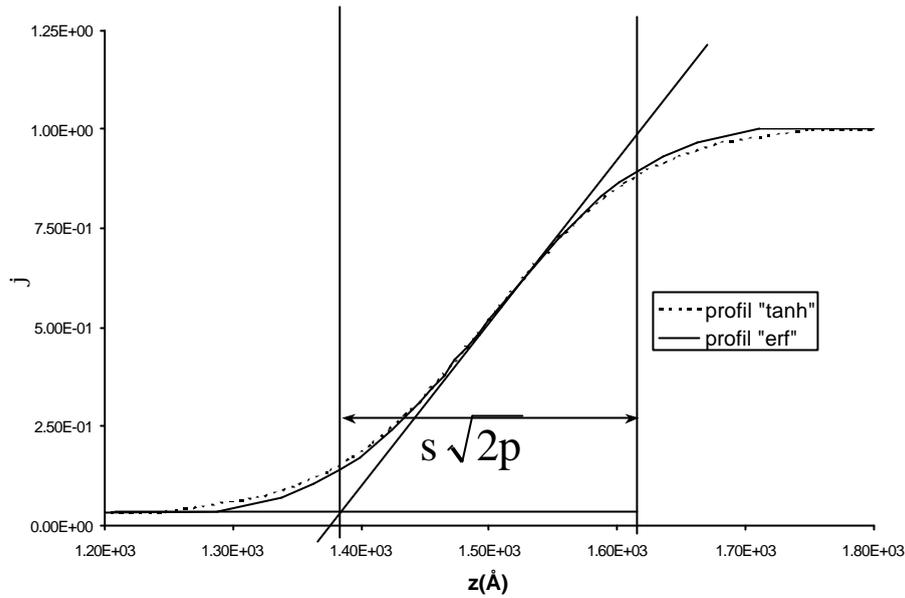


Figure 2-19 : Comparaisons dans l'espace direct entre les expressions analytiques des profils « fonction erreur » et « tangente hyperbolique »

Profils asymétriques

Dans le cas de couches physiquement différentes, le profil de concentration n'est plus symétrique par rapport à l'interface. Nous utilisons l'expression suivante⁴ qui remplace l'expression (2-19) :

$$j = \frac{1}{2} \sqrt{\left(1 + \tanh\left(\frac{z - z_1}{w_1}\right)\right) \left(1 + \tanh\left(\frac{z - z_2}{w_2}\right)\right)} \quad (2-20)$$

z_1 , z_2 , w_1 et w_2 sont des paramètres du profil mais n'ont pas trivialement une signification physique. On préfère définir une rugosité gauche σ_g et une demi-largeur gauche $s_g \sqrt{p/2}$ ainsi qu'une rugosité droite σ_d et une demi-largeur droite $s_d \sqrt{p/2}$, la position de l'interface est définie pour $\varphi(z_0)=1/2$. Pour déterminer les rugosités gauche et droite, on ajuste la courbe du profil la fonction $f(z)$ suivante :

$$\begin{cases} z < z_0 : f(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s_g \sqrt{2}} \right) \right) \\ z > z_0 : f(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s_d \sqrt{2}} \right) \right) \end{cases} \quad (2-21)$$

L'inconvénient d'une telle fonction est que sa dérivée n'est pas continue en $f(z_0)$. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser pour les ajustements un profil asymétrique à tangente hyperbolique (qui est plus facile à mettre en œuvre numériquement). Par contre,

physiquement, il est plus parlant d'utiliser l'équation (2-21) où l'on a directement les grandeurs physiques pertinentes (σ_g et σ_d). Sur la Figure 2-20, nous avons représenté deux courbes de profils asymétrique dont les équations sont données respectivement par (2-20) et (2-21), afin de mettre en évidence le fait que les paramètres du profil dit « tangente hyperboliques » ne sont pas reliés trivialement aux caractéristiques physiques de l'interface (rugosité). Sur la Figure 2-21, nous avons représenté trois courbes de réflectivité : la première correspond à une courbe très asymétrique de rugosités gauche et droite respectivement égales à 50 Å et 100 Å. Les deux autres courbes correspondent à des profils symétriques de rugosité respectivement 50 Å et 100 Å. La courbe de réflectivité du profil asymétrique est une courbe intermédiaire entre ces deux dernières courbes. Quand la différence entre les rugosités gauche et droite est faible, en pratique, on ne fait pas la différence entre un profil symétrique et asymétrique. D'ailleurs, on commence par ajuster les courbes de réflectivité avec un profil symétrique et ensuite, on regarde si en partant de ce profil, on ne peut pas trouver un profil asymétrique.

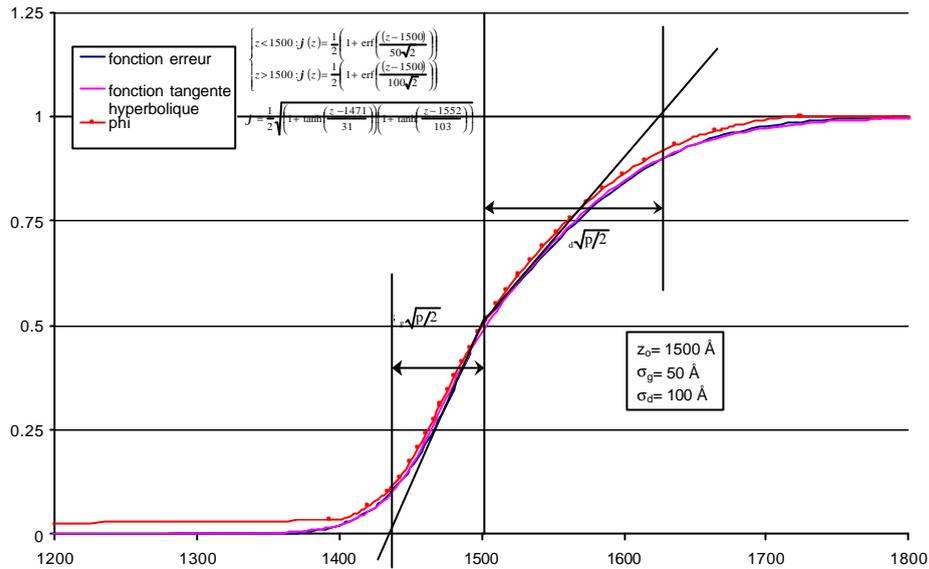


Figure 2-20 : Exemple dans l'espace directe d'un profil asymétrique

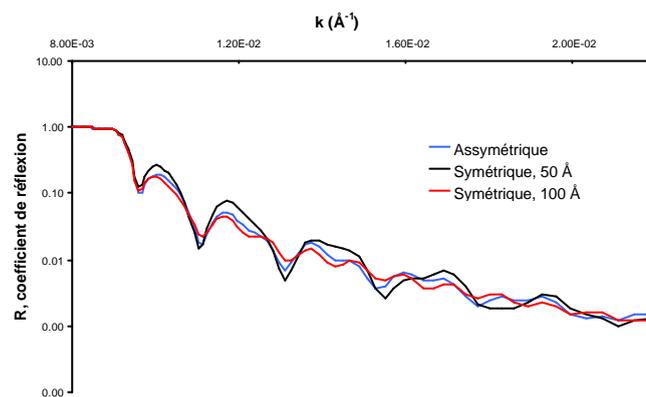


Figure 2-21 : Courbes de réflectivité d'un profil asymétrique ($s_s=50 \text{ \AA}$, $s_d=100 \text{ \AA}$) et de deux profils symétriques de rugosités 50 \AA et 100 \AA .

¹ A. Gibaud, école française de réflectivité

² Russel, T.P. Mater. Sci. Rep. **5** 171-271 (1990)

³ Anastasiadis S.H., Russel T. P., Satija S. K., Majkrzak C. F., J. Chem. Phys **92** 5677-5691 (1990)

⁴ M. Geoghegan, F. Boué, G. Bacri, A. Menelle, and D. G. Bucknall, Eur. Phys. J. B **3**, 83-96 (1998)

2.3 Faisceau d'ions

Le faisceau d'ions positifs est émis par l'accélérateur de type Van de Graaf du Groupe de Physique du Solide à Jussieu (ParisVI-VII). Il est monocinétique et parallèle dont l'énergie peut être ajustée de 100 keV à 2.5 MeV. La dispersion en énergie du faisceau est environ de 100 eV. Nous avons utilisé deux techniques de microanalyse nucléaire : l'ERDA et la NRA.

2.3.1 ELASTIC RECOIL DETECTION ANALYSIS (OU FORWARD RECOIL SPECTROMETRY)

L'ERDA est une technique de faisceau d'ions introduit en 1976 par L'Ecuyer^{1,2} : on envoie des ions sur une cible et on détecte les particules de recul, ayant subi une collision élastique binaire. Elle nécessite l'utilisation d'un faisceau énergétique (~ 1 MeV/amu). Une des utilisations très courante est le bombardement d'une cible constituée d'atomes d'hydrogène et de deutérium près de la surface du solide. Pour cela, on utilise habituellement un faisceau d'ions hélium (${}^4\text{He}^{++}$).

Géométrie ERDA

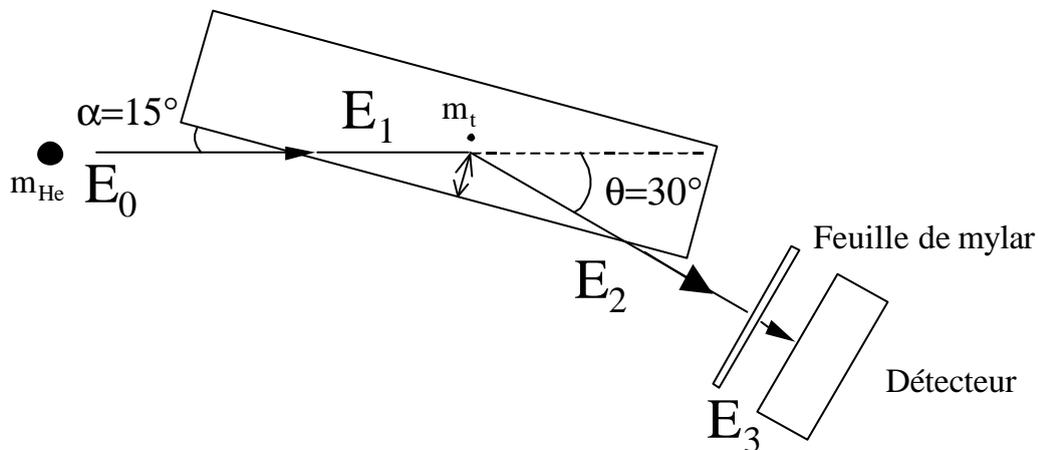


Figure 2-22 : Géométrie de l'ERDA (ou ERD ou FRES)

Nous avons représenté sur la Figure 2-22 la position de l'échantillon vue du dessus par rapport au faisceau d'ions et au détecteur.

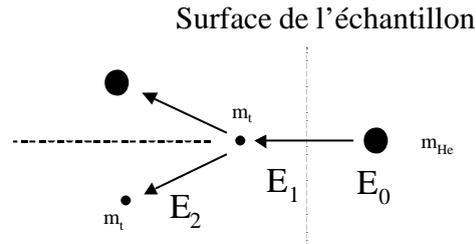


Figure 2-23 : collision élastique entre un projectile de masse m_{He} et d'un atome cible

Par rapport à la surface de la cible, le faisceau d'ion ${}^4He^+$ arrive avec un angle α ($\alpha=15^\circ$) et une énergie E_0 (Figure 2-23). Les ions entrent en collision avec les atomes cibles et en éjectent vers l'avant. Les particules détectées à un angle θ par rapport à la direction du faisceau ($\theta=30^\circ$) ont après la collision une énergie $E_2=k.E_1$ où k est le facteur cinématique. k a

pour expression: $k = \frac{4m_{He}m_t}{(m_{He} + m_t)^2} \cos^2 \mathbf{q}$, où m_{He} est la masse de l'hélium et m_t la masse du

noyau cible (hydrogène ou deutérium). Pour $m_t=m_H$, $k=0.479$ et pour $m_t=m_D$, $k=0.667$ pour un angle $\theta=30^\circ$. Entre l'échantillon et le détecteur, on place une feuille en Mylar qui va stopper les ions ${}^4He^{++}$ diffusés et les nucléons lourds, et transmettre avec une perte d'énergie les ions H^+ et D^+ . On mesure donc une énergie E_3 :

$$E_3(x)=E_2(x)- \delta E_s(E_2) \quad (2-22)$$

L'énergie E_2 se calcule assez facilement. En effet, dans le matériau, pour un angle α , à une profondeur x la particule ${}^4He^+$ parcourt une distance $x/\sin(\alpha)$. Elle perd une partie de son énergie à cause des interactions essentiellement avec les électrons du matériau. L'énergie perdue est $S_1*x/\sin(\alpha)$ où S_1 est appelé pouvoir d'arrêt du matériau, que l'on peut supposer constant dans la profondeur du matériau (en une première approximation). S_1 dépend de l'énergie et de la nature du faisceau et de la composition atomique du matériau (Tableau 2-I).

Nature des atomes de la cible	énergie E_0 (keV)	S (eV/(10^{15} at/cm 2))
C	1800	30
H	1800	6.35
C_8H_8	1800	18.2

Tableau 2-I : influence de la nature de l'énergie du faisceau incident 4He et des atomes de la cible sur le pouvoir d'arrêt

Après la collision, des particules 1H ou 2H (suivant la nature du noyau cible), qui ont été émises à un angle θ , parcourent à la profondeur x une distance $x/\sin(\theta-\alpha)$ pour sortir du matériau (Figure 2-22). Le long de ce parcours, elles perdent aussi une énergie avec une quantité approché $S_2x/\sin(\theta-\alpha)$. Ainsi, pour un faisceau incident d'énergie 1800 keV, pour

une particule émise ^1H , nous avons $S_2=1.28 \text{ eV}/(10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^2)$ et pour une particule émise ^2H $S_2=0.98 \text{ eV}/(10^{15} \text{ atoms}/\text{cm}^2)$.

Finalement, on obtient :

$$E_3 = kE_0 - \left[\frac{kS_1}{\sin(\mathbf{a})} + \frac{S_2}{\sin(\mathbf{q} - \mathbf{a})} \right] x - \mathbf{d}E_s \quad (2-23)$$

δE_s représente la perte d'énergie due à la feuille de mylar. Les valeurs des angles α et θ que nous avons utilisées correspondent à une situation standard³.

Ce coefficient cinématique dépendant de la nature de l'atome cible, pour un même faisceau incident on peut effectuer des mesures simultanées relatives à des atomes de nature différente, dans la gamme d'énergie où les spectres ne se superposent pas.

Pour un même faisceau incident d'énergie E_0 , les coefficients cinématiques pour des particules émises ^1H et ^2H (deutérium) sont différents et égaux environ respectivement à $1/2$ et $2/3$, ce qui va permettre de différencier sur un même spectre les isotopes de l'hydrogène présents dans la cible. Pour un même isotope, d'après l'équation (2-23), la décroissance en énergie dépend de la profondeur x dans le matériau de l'atome cible. Plus l'atome est loin de la surface, plus son énergie sera faible. La chaîne d'analyse fournit comme information le nombre d'atomes détectés ayant une énergie comprise entre E_3 et $E_3+\Delta E_3$, ΔE_3 étant la largeur en énergie d'un canal. Le spectre est ainsi une image du profil en concentration en profondeur des atomes sondés via la relation $E_3(x)$ et la section efficace.

Cette technique a été très utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion d'une couche deutériée dans une couche hydrogénée⁴⁵. Elle a été aussi très utilisée pour déterminer le chemin de propagation d'une fracture et les mécanismes mis en œuvre, à une interface contenant un copolymère dibloc partiellement deutérié par exemple⁶, en mesurant la fraction volumique de deutérium de part et d'autre de l'interface après propagation.

L'ERDA est une technique bien adaptée pour sonder un matériau en surface jusqu'à une profondeur de $1 \mu\text{m}$ avec une bonne résolution de quelques centaines d'Angström dans des conditions standard pour du polystyrène bien lisse. Elle convient surtout à l'étude d'échantillons peu rugueux, comme nous allons le voir.

Influence de la rugosité

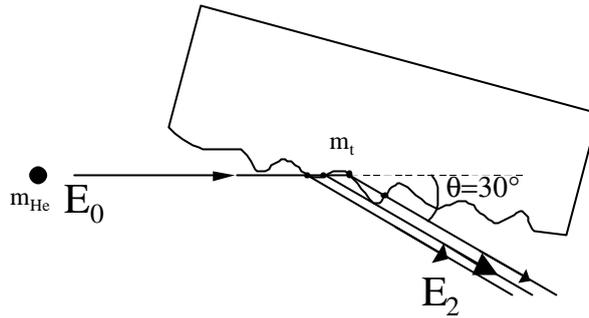


Figure 2-24 : influence de la rugosité, ERDA

Sur la Figure 2-24, nous avons représenté le faisceau incident d'énergie E_0 qui entre en collision en différent point de la surface. Contrairement au cas idéal d'une surface lisse (Figure 2-22), différents scénarios peuvent avoir lieu. Nous avons représenté un cas de figure envisageable : une particule émise provenant d'un « creux » sortant du matériau peut retraverser une quantité supplémentaire de matière, se trouvant sur une « bosse », avant d'être détectée. Elle semble alors provenir de la profondeur et non de la surface. Nous voyons aussi qu'il est difficile du spectre d'énergie de remonter au profil de concentration. Suivant le lieu de l'impact de l'ion incident, la quantité de matière traversée par l'ion incident et la particule émise va varier.

La rugosité introduit aussi une grande dispersion dans le spectre d'énergie des particules détectées provenant d'une même profondeur moyenne.

Si la profondeur d'analyse est supérieure à l'épaisseur de la couche à analyser, en mesurant l'intégralité des particules émises, nous faisons une analyse quantitative et ainsi nous mesurons la fraction volumique d'une espèce.

Exemple de résultats obtenus

Sur la Figure 2-25, nous avons représenté trois exemples. Les couches minces de h-PS et d-PS ont été réalisées par enduction, la couche épaisse a été réalisée avec la réglette, comme décrit dans le chapitre « Réalisation des échantillons ».

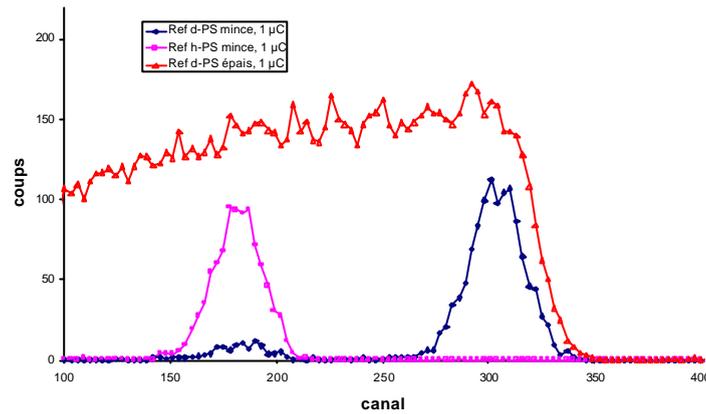


Figure 2-25 : exemple d'ERDA dans le cas d'une couche mince deutériée, hydrogénée et d'une couche épaisse deutériée

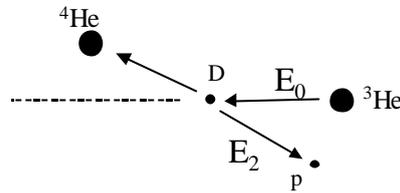
Idéalement, le spectre d'une couche mince est une fonction créneau très mince, convoluée par la fonction de résolution de l'instrument. En pratique, nous obtenons une courbe proche d'une gaussienne dont la largeur dépend de la largeur du film. L'élargissement du pic peut avoir différentes causes. Une cause importante est appelée en anglais *straggling*: le faisceau d'ions traverse la matière et s'étend en énergie à cause des fluctuations statistiques des pertes d'énergie.

Le signal d'une couche mince hydrogénée se trouve pour les canaux de basse énergie alors que celui d'une couche deutériée est situé à des canaux d'énergie plus élevée. Nous constatons la séparation en énergie. De plus, le signal de la couche mince deutériée contient un deuxième pic dont les canaux correspondent à ceux d'une couche mince hydrogénée. Son origine est simple : les bouts de chaînes sont souvent hydrogénés et à l'air libre, le deutérium et l'hydrogène s'échangent.

Le spectre du film épais ressemble assez à un plateau, ce qui correspond au profil d'une couche homogène épaisse deutériée. On observe une décroissance du nombre maximal de coups quand l'énergie des canaux diminue, qui est due à la variation du pouvoir d'arrêt avec l'énergieⁱ.

ⁱ Dans la gamme d'énergie considérée, la section efficace varie assez peu alors que le pouvoir d'arrêt S est proportionnel à $1/E \ln(E/E_0)$.

2.3.2 NUCLEAR REACTION ANALYSIS

Principe et Géométrie de la NRA pour la réaction $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ Figure 2-26 : réaction nucléaire de fusion $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$

Il existe une grande variété de réactions nucléaires¹. Ici, nous utilisons une réaction bien particulière $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$, qui est une réaction de fusion très énergétique ($Q=18.352\text{ MeV}$), dans une configuration donnée (Figure 2-26). Cette réaction fut utilisée à l'origine pour mesurer le profil de deutérium que l'on avait préalablement implanté dans du silicium amorphe hydrogéné⁷. Nous l'avons utilisé dans une configuration bien particulière (Figure 2-27) : le faisceau de ^3He est perpendiculaire à la surface ($\alpha=90^\circ$). Nous détectons les protons très énergétiques émis à un angle de $\theta=150^\circ$. Pour cela, on doit utiliser des détecteurs spécifiques. Les réactions à angles arrières ont une **cinématique inverse**, c'est à dire plus l'énergie du faisceau incident ^3He est faible, plus l'énergie du proton est élevée ($dE_p/dE_{\text{He}} < 0$)⁸. Ceci n'est vrai que pour les réactions où le projectile est plus lourd que la cible, pour les détections vers l'arrière.

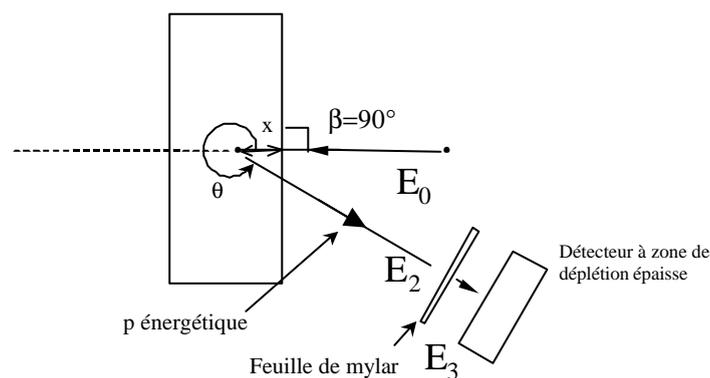


Figure 2-27 : NRA, configuration utilisée

Cette technique a été comparée à l'ERDA⁸. Dans notre configuration et pour la réaction $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$, la résolution est moins précise en profondeur. La NRA n'est sensible qu'à un seul isotope à la fois. La profondeur d'analyse est plus élevée et surtout, dans la configuration

que nous utilisons ($\beta=90^\circ$), la rugosité de la surface a moins d'influence car nous attaquons à un angle nul. Ce dernier point est un avantage certain par rapport à l'ERDA et justifie son utilisation.

Étalonnage en énergie

Effectuer un étalonnage en énergie est assez simple. Pour cela, nous avons besoin d'avoir un échantillon constitué d'une couche mince de deutérium. Le spectre est une gaussienne étroite dont le sommet est situé au canal n . Le numéro n du canal est une fonction linéaire de l'énergie détectée, que nous déterminons de la manière suivante :

Pour un faisceau d'énergie E_0 , la gaussienne obtenue est centrée autour du canal n , dont l'énergie déterminée par calculⁱⁱ est E_3 . En mesurant n , pour différentes valeurs de E_0 , on en déduit la règle de conversion en énergie des canaux.

Energie du faisceau E_0 (keV)	Canal du « pic » d n	Energie simulée E_3 (keV)
500	286	13194
1000	270	12694
1500	259	12347
$E_3=4225.1+31.362*n$		

Tableau 2-II : Exemple de conversion canal/énergie

Par exemple (Tableau 2-II), nous avons mesurée pour des faisceaux d'énergie différente la position du canal du sommet de la gaussienne de la couche de deutérium (référence d-PS). Nous avons calculé l'énergie E_3 correspondante que nous devrions mesurer. On en déduit la règle de conversion canal/énergie (dernière ligne du Tableau 2-II). On peut ainsi comparer des mesures effectués à des moments différents.

Influence de la section efficace

La valeur de la section efficace de la réaction nucléaire dépend de l'énergie du faisceau incident, comme représenté en Figure 2-28. Il faut en tenir compte dans l'interprétation des spectres : par exemple, si on choisit E_0 vers le maximum de $d\sigma/d\Omega$ (~600 keV), pour une même concentration de deutérium on va compter plus de protons émis par les couches extérieures que par les couches intérieures.

ⁱⁱ Utilisation du logiciel de simulation SENRAS

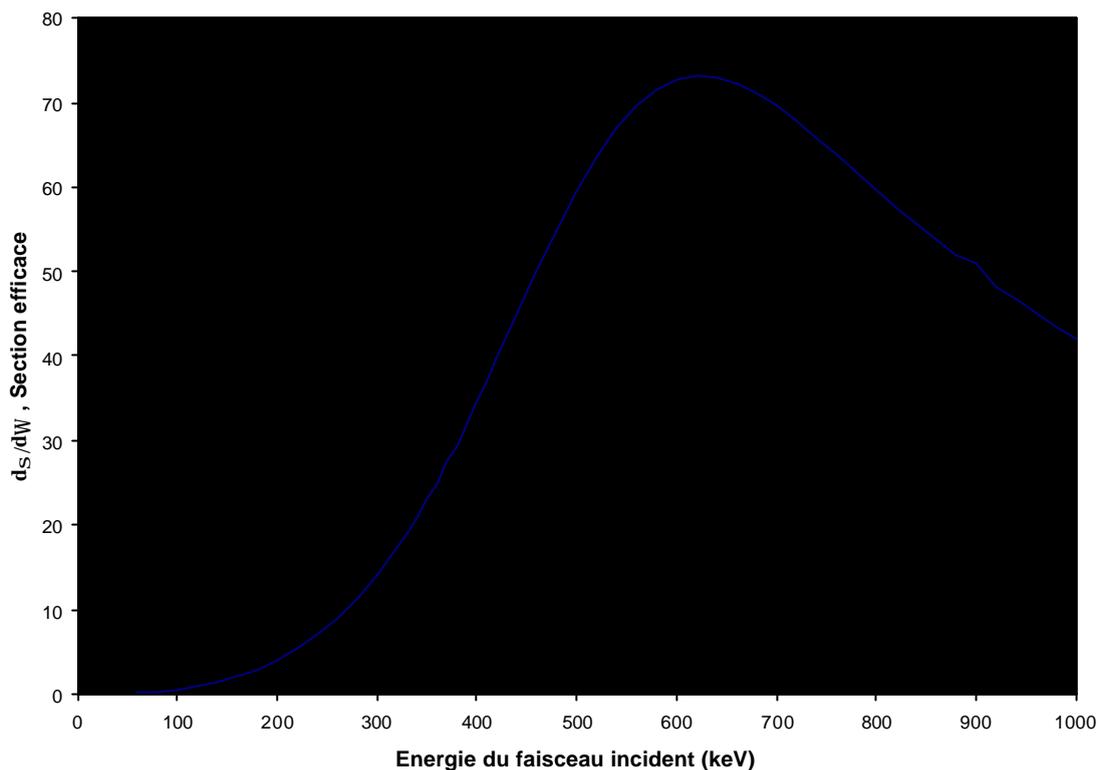


Figure 2-28 : Variation de la section efficace S en fonction de l'énergie du faisceau incident⁹

Exemple

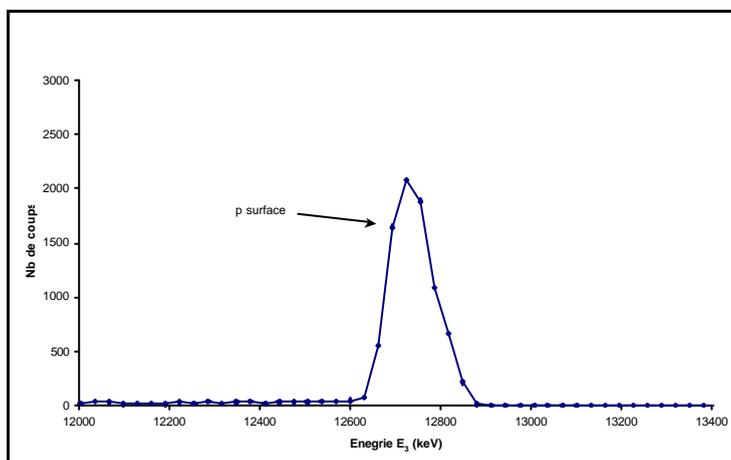


Figure 2-29 : spectre de NRA d'une couche épaisse de polystyrène deutérié

La Figure 2-29 représente le spectre d'une couche épaisse ($\sim 1\mu\text{m}$) de deutérium que nous avons préalablement mesuré en ERDA (Figure 2-25). Il apparaît clairement que la technique de NRA sonde plus profondément dans le matériau (sur plusieurs microns), mais au détriment de la résolution. Les protons émis à la surface de la couche ont une énergie de l'ordre de 12690 keV.

2.3.3 MISE EN ŒUVRE DES MESURES DE FAISCEAU D'IONS

Après propagation complète de la fracture dans l'échantillon, on obtient deux demi-échantillons. En supposant une propagation idéale entre les couches hydrogénée et deutériée, l'un est appelé «côté fondu d » qui correspond à la face où pourrait se trouver majoritairement le fondu deutérié et l'autre appelé «côté réseau h» qui correspond à la face où pourrait se trouver majoritairement le réseau hydrogéné. Sur chaque demi-échantillon, on effectue un dépôt de carbone puis on dépose sur les bords de la laque d'argent pour assurer une bonne évacuation des charges à la surface lors des expériences.

2.3.4 CONCLUSION

L'ERDA et la NRA sont deux techniques complémentaires, ayant chacune ses avantages et ses inconvénients. La première a une résolution en profondeur de quelques centaines d'angströms, sensible à la fois au deutérium et à l'hydrogène. Sa résolution en profondeur est limitée par la qualité de la surface. La profondeur d'analyse va jusqu'à quelques milliers d'angströms. Pour notre configuration, la seconde n'est sensible qu'au deutérium, est assez peu sensible à la qualité de la surface, a une moins bonne résolution en profondeur mais a une profondeur d'analyse de quelques microns.

¹ Tesmer J. R., Nastasi M, Barbour J. C., Maggiore C. J., Mayer J. W. Handbook of modern ion beam materials analysis, Material Research Society

² L'Ecuyer J., Brassard C., Cardinal C., Chabbal J., Dechene L., Labrie J. P., Terrault B., Martel J. G., St Jacques R., J. Appl. Phys. 47, **1976**,881 non lu

³ Turos A. and Meyer O., Nucl. Instr. And Meth. **1984**,B4, 92-97

⁴ Green P. F., Mills P. J., Kramer E. J., Polymer, vol 27, 1986, 1063-1066

⁵ Mills P. J., Green P. F., Palmstrom C. J., Mayer J. W., Kramer E. J., Appl. Phys. Lett. 45, **1984**, 957-959

⁶ Dai C.-A., Kramer E. J., Washiyama J., Hui C-Y., Macromolecules **29** (1996) 7536-

⁷ Dieumegard D., Dubreuil D., Amsel G., Nucl. Instr. And Meth.. **1984**, 166, 431-445

⁸ Payne R.S., Clough A. S., Murphy P., Mills P. J., Nucl. Instr. And Meth..**1989**, B42, 130-134

⁹ Alstetter, Nuclear Instrument and Méthods, 14

2.4 Réalisation des échantillons

2.4.1 REALISATION DES ECHANTILLONS POUR LA REFLECTIVITE

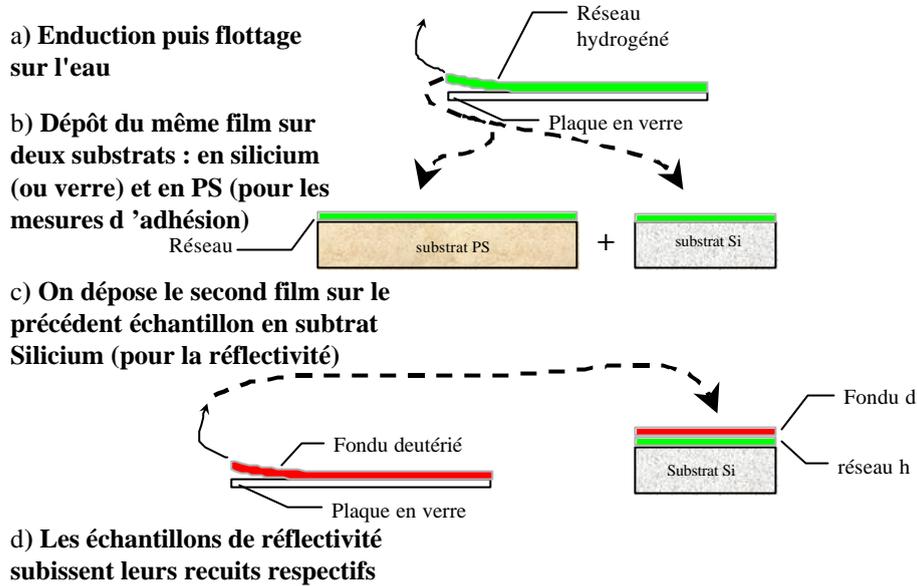


Figure 2-30 : Schéma de fabrication des échantillon de réflectométrie

Avant d'expliciter en détail la réalisation des échantillons, nous allons décrire deux techniques récurrentes pour fabriquer et manipuler des films minces de polymère : l'enduction par tournette et le « flottage ».

Enduction

L'enduction par tournette consiste à étendre sur un substrat plan, par centrifugation, une couche de produit liquide qui se fige ensuite, dans notre cas par évaporation du solvant. La tournette (spin-coater) met en rotation à des vitesses élevées le substrat, qui sera dans notre cas une plaque de verre ou une tranche de silicium (« wafer »). Une pompe à vide crée un vide sous la plaque afin de la maintenir en sa position malgré la force centrifuge. Les plaques doivent être suffisamment épaisses pour résister à l'aspiration. En particulier nous avons supposé que les tranches minces de silicium (quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur) s'incurvent irrémédiablement, rendant les mesures de réflectivité très difficiles. Nous avons donc privilégié des tranches de silicium épais. Comme les solutions mouillent plus facilement le verre que le silicium, nous avons finalement opté pour le verre (car les films obtenus sont plus épais et se décolent plus facilement de la surface). Les tranches de Silicium sont aussi plus lourdes et plus onéreuses que les plaques de verre. Nous avons utilisé des plaques de verre dites flottées de dimension $100 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$.

Les plaques sont préalablement nettoyées avec du toluène ; du papier de salle blanche est utilisé pour essuyer sans rayer la surface. On recouvre alors celle-ci avec une solution de polymère à une concentration choisie essentiellement pour obtenir une viscosité adaptée (par exemple 2 g/l). La plaque est mise en rotation à une vitesse de 2 000 tour/min pendant une minute avec une accélération de 500 tour/min/min. On suppose alors que le solvant en excès a été expulsé et qu'il ne reste plus qu'une couche mince de polymère à la surface de la plaque.

L'épaisseur de la couche obtenue dépend de la mouillabilité de la solution sur la plaque, de la viscosité de la solution (via la masse ou la concentration du polymère) mais aussi en une moindre mesure de l'accélération et de la vitesse de rotation. Nous avons toujours conservé les mêmes accélérations et vitesses de rotation et les mêmes concentrations afin de retrouver pour une masse donnée, des épaisseurs de couche voisines.

Flottage

Cette technique est utilisée pour détacher le film de la plaque de verre qu'il recouvre. Elle est basée sur le fait que la tension de l'interface verre/eau est inférieure à celle de l'interface eau/polystyrène. En pratique, l'eau va s'immiscer entre le verre et le polystyrène, le film allant alors à la surface de l'eau.

En pratique (Figure 2-30), après l'enduction par tournette, on gratte les bords de la plaque avec un scalpel. Puis on la place au fond d'un récipient vide et propre comme un cristalliseur en verre. On ajoute alors progressivement de l'eau très pure (de conductivité de 18 M Ω m). Petit à petit, l'eau va détacher le film de la plaque. Avoir gratté les bords avec le scalpel facilite cette étape. Il est également souvent plus pratique d'incliner légèrement le fond du cristalliseur. Une fois que le film est entièrement détaché à la surface de l'eau, on peut le déposer sur un autre support.

Pour cela, il est préférable d'avoir déjà déposé ce support dans l'eau. Doucement, on élimine l'eau. Nous avons opté pour l'utilisation d'un petit tuyau qui évacue l'eau suivant le principe des vases communicants. On amorce le système en aspirant l'eau dans le tuyau à l'aide d'une seringue. On dépose alors la plaque en position verticale pendant au moins douze heures à l'air. Ceci permet un drainage de l'eau qui est expulsée par le film qui tend à se plaquer sur le substrat. L'eau restant dans l'échantillon s'élimine par évaporation, d'abord à l'air (~12 heures) puis sous vide à température ambiante pendant plusieurs heures (au moins une nuit) puis quelques heures à 90°C.

Après recuit sous vide, la couche est suffisamment ancrée sur le substrat. On peut donc immerger l'échantillon pour y déposer une nouvelle couche. On peut ainsi réaliser des empilements complexes.

Couches et indices

Pour les mesures de réflectométrie, nous avons choisi comme substrat des tranches épaisses de silicium (wafer) ou des plaques de verre flottésⁱ. Ce choix est fait en fonction des empilements que l'on effectue (Figure 2-30) pour optimiser le contraste. L'*indice*ⁱⁱ pour les neutrons du verre et du silicium est respectivement de $3,96 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $2,07 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

La tranche de silicium est recouverte d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur de l'ordre de 30 Å est mal connu. Pour s'affranchir de ce problème, on masque celle-ci en utilisant comme première couche une couche deutériée dont l'*indice* est supérieur ($6,47 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).

Choix du temps de recuit

Après le dépôt d'une première couche, on effectue un court recuit à 110°C (dix degré au dessus de la température de transition vitreuse T_g) pour que les contraintes contenues dans le film lors de sa formation se relaxent. On obtient alors un meilleur état de surface.

Ensuite, on dépose une deuxième couche et on effectue des recuits successifs afin d'étudier l'interdiffusion entre les deux films au cours du temps. Le choix de la durée et de la température des recuits dépend de la valeur du temps maximum de relaxation, dit temps terminal t_{ter} , qui correspond au temps de reptation, temps que met une chaîne dans le fondu à changer de configuration, ce qui correspond aussi à un déplacement moyen de son centre de gravité de l'ordre du rayon de giration. Dans le cas d'une interface fondu/fondu ou fondu/réseau, le choix du temps de recuit prend pour base ce temps caractéristique.

Le temps terminal dépend de la masse du fondu et de la température. Si on connaît la valeur du temps terminal à une température donnée T_0 dite de référence, on connaît alors cette valeur à toute température T , ainsi que pour toute la courbe de relaxation. C'est le principe de superposition temps/température, qui se traduit par :

$$t_{\text{ter}}(T) = \frac{a_T}{a_{T_0}} t_{\text{ter}}(T_0) \quad (2-24)$$

ⁱ Pour la réalisation des couches, nous avons toujours utilisé des plaques de verre

ⁱⁱ C'est à dire la grandeur $\Sigma \rho b_n$

La loi de variation de a_T fait l'objet d'une littérature abondanteⁱⁱⁱ. Nous avons utilisé celle fournie par Monfort et Marin^{1,2} qui prennent comme température de référence $T_0=160^\circ\text{C}$:

$$\ln(a_T) = 1620 \left(\frac{1}{T-49} - \frac{1}{T_0-49} \right) \quad (2-25)$$

et

$$t_{\text{ter}}(T_0, M_w) = 2,75 \cdot 10^{-18} M_w^{3,44}$$

où t_{ter} est en seconde et M_w en g/mol

Cette relation est utilisée pour comparer le comportement de polymères de masses différentes. Pour un fondu de masse M_w donnée, on a essayé de choisir les temps de recuits afin de garder les mêmes rapports $\Delta t_{\text{recuit}}/t_{\text{ter}}$. Cette règle a été suivie pour les échantillons fait à partir d'un réseau $N=235$. Nous tracerons les variations de la largeur de l'interface en fonction de ce rapport.

Nous avons vu que le rayon de giration caractérise la taille d'une chaîne dans un fondu. Naturellement, nous tracerons également des graphiques représentant la variation de la largeur de l'interface divisée par le rayon de giration en fonction du ratio t/t_{ter} . Ceux-ci nous permettront ainsi de comparer les échantillons de masses différentes entre eux.

¹ F. Zielinski, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1991

² P. Cassagnau, thèse, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1988

ⁱⁱⁱ On peut citer comme exemple la loi de Williams-Landel-Ferry (ou WLF) :

$$\log(a_T) = c_1 (T - T_g) / (c_2 + T - T_g) \text{ avec } c_1 = 13.7, c_2 = 50 \text{ et } T_g = 100^\circ\text{C} \text{ pour le polystyrène}$$

2.4.2 REALISATION DES ECHANTILLONS POUR L'ADHESION ET LE FAISCEAU D'IONS

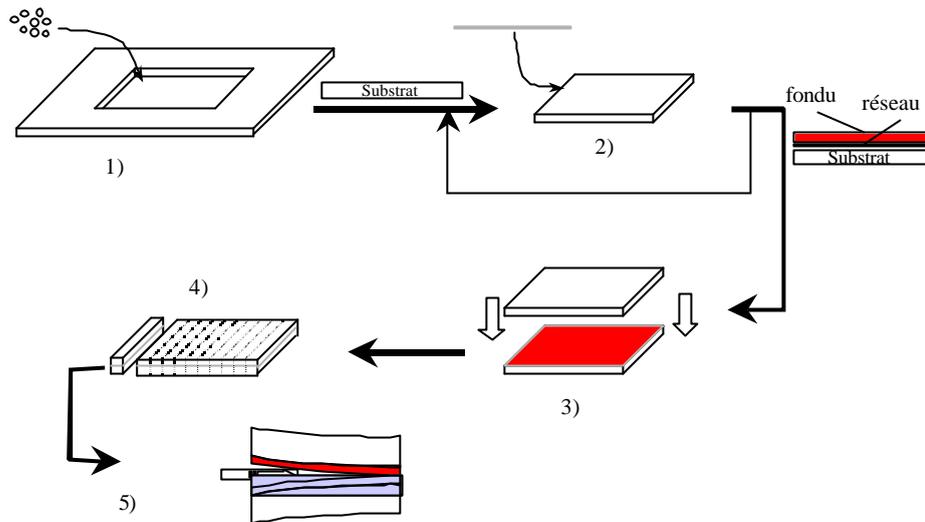


Figure 2-31 : élaboration des échantillons : 1) on presse les granulés de polystyrène dans la presse pour former le substrat, qui subit un recuit sous azote, 2) on dépose les couches successivement avec à chaque fois un recuit spécifique sous azote, 3) on place la deuxième plaque de substrat et on moule le tout, 4) on découpe le sandwich ainsi obtenu en barres, 5) on enfonce la lame de rasoir dans l'échantillon ainsi obtenu.

Le principe des mesures d'adhésion est basé sur la propagation d'une fracture à l'interface entre deux plaques de polystyrène que l'on a préalablement moulées ensemble l'une contre l'autre. A priori, les mesures dépendent alors de la pression, de la durée et de la température de moulage. Dans notre cas précis, nous avons déposé sur chaque plaque une couche de polymère, en utilisant les techniques dites de la tournette et du flottage (cf. chap résultats neutrons). Une difficulté plutôt inattendue a été la réalisation des plaques elles-mêmes. La Figure 2-31 montre les différentes étapes de l'élaboration d'un échantillon, que nous détaillons ci-dessous.

Moulage des plaques

La réalisation de plaques semble simple : on place en excès des granulés de polystyrène polydisperse (du commerce) dans un mouleⁱ dont l'épaisseur est celle désirée pour la plaque (dans notre cas, 2 mm). On met le moule entre deux plaques d'inoxⁱⁱ afin d'assurer une bonne qualité de surface lors du moulage. Ensuite, l'ensemble est placé dans la presse. On monte la température progressivement jusqu'à une température de 150°C. Parallèlement, dès que la

ⁱ Nous avons utilisé des plaques de laiton dans lesquelles ont été usiné un trou rectangulaire de 80x45x2 aux bords arrondis.

ⁱⁱ Nous avons utilisé des plaques d'inox F 17

température est supérieure à T_g (en pratique 110-130°C, température à la quelle les granulés commencent à être mous) on monte progressivement la pression jusqu'à 100 bars. On laisse alors la plaque pendant 2h00 à 150°C, à l'air libre, sous presse. Ensuite, on baisse progressivement la température jusqu'à être en dessous du T_g (environ 90°C ou en dessous) puis on diminue la pression. Au cours du moulage, il faut veiller à garder une pression constante. Une fois refroidie, on démoule la plaque. On place celle-ci dans une étuve et on effectue un recuit de deux heures à 120°C sous atmosphère d'azote pour permettre aux contraintes résiduelles de relaxer.

Certes, presser deux heures à 150°C peut sembler excessif. Mais nous avons constaté que pour une durée inférieure, après le recuit sous atmosphère d'azote les parois entre granulés redeviennent visibles dans la plaque de polystyrène (alors que celle-ci paraissait totalement homogène après le moulage). Notons que l'interdiffusion des grains entre eux est lente : celle-ci n'a lieu que sur des épaisseurs de l'ordre du micron. Il semble que cela soit un minimum pour gommer toute mémoire de l'interface, bien que nous n'ayons pas une bonne analyse du processus.

Moulage du sandwich

Le protocole a été modifié durant la thèse en fonction des résultats obtenus. Nous présentons ici le protocole final et les améliorations que nous lui avons apportées. On peut distinguer deux phases dans le processus de fabrication.

La première phase (Figure 2-31,(2)) a été peu modifiée : une couche de réseau (réalisée à la tournette) est déposée sur une plaque. Puis l'ensemble subit un recuit sous azote de 130°C pendant au moins deux heures afin d'obtenir une bonne adhésion entre le réseau et le substrat.

La deuxième phase a subi plusieurs changements consécutifs. Toutefois, on distingue deux familles d'échantillons : celle où l'épaisseur de la couche de fondu est mince et celle où celle-ci est épaisse.

Dans le premier cas, la couche de fondu est réalisée à la tournette (épaisseur de $\sim 2000 \text{ \AA}$), lors de la confection des échantillons pour la réflectométrie de neutrons. Elle est déposée sur le réseau par flottage (cf chapitre neutrons élaboration). Ensuite on place l'autre plaque de polystyrène « nue » dessus et on presse l'ensemble pendant deux heures à 150°C sous une pression de 40 bars. L'inconvénient est que, pendant qu'une partie du fondu monodisperse diffuse dans le réseau, les chaînes du substrat traversent la couchent monodisperse et viennent polluer l'interface. Les mesures d'ERDA par faisceaux d'ions après fracture ne détectent alors

qu'une faible quantité de polymère monodisperse (deutérié) au sein du réseau malgré la température et la durée élevée.

Nous avons gardé ce protocole pour la réalisation d'échantillons dont l'interface est constituée de deux réseaux.

Dans le deuxième cas, la couche de fondu est réalisée à l'aide d'une racletteⁱⁱⁱ. Celle-ci est une « barre » en inox dont chaque face est fraisée (sauf sur les bords) sur une épaisseur calibrée (15, 30, 45, 60 μm). Avec cette raclette, on étale une couche uniforme sur une plaque de verre à partir d'une goutte de solution. En ensuite, on manipule cette couche par flottage comme si elle avait été réalisée avec la tournette. Avec 1 ml d'une solution à 5% en gramme de polymère, on réalise une couche d'épaisseur moyenne de $\sim 1 \mu\text{m}$ mais l'épaisseur n'est pas très uniforme (fluctuations de surface). Le but est d'obtenir une couche de fondu suffisamment épaisse afin que les chaînes du substrat ne puissent la traverser. Nous déposons donc cette couche épaisse sur le réseau, et effectuons un recuit sous azote pour amener le profil de l'interface le plus près possible de l'équilibre. Pour déterminer la durée du recuit, nous utilisons les résultats de réflectométrie^{iv}. La durée du recuit est de l'ordre de deux temps terminaux. Ensuite on dépose une seconde couche épaisse de fondu que l'on recuit pendant un temps terminal à 130°C sous azote.

Finalement, on place la plaque ainsi obtenue avec l'autre plaque de polystyrène vierge dans le moule (Figure 2-31, (3)) et on presse pendant deux temps terminaux, à une température de 130°C sous une pression de 40 bars.

Les durées détaillées ci-dessus sont choisies afin de diminuer la pollution des chaînes du substrat à l'interface réseau/fondu, en réduisant le temps de passage et en augmentant l'épaisseur de la couche de fondu (au moins $2 \mu\text{m}$). A l'issue de toutes les étapes, les chaînes du fondu qui se trouvent à l'interface ont subi l'équivalent de cinq temps terminaux. Ce choix a été fait alors les mesures de réflectométrie n'avaient été faites aux durées les plus longues. Ces dernières ont montré cependant que la diffusion d'un fondu dans un réseau peut être plus complexe qu'attendu (diffusion en deux étapes, voir chap résultats neutrons).

Le moulage final du sandwich a lieu dans un moule de même type que le moulage des plaques d'épaisseur double (4mm).

ⁱⁱⁱ cadre applicateur quadruple avec étui, quatre hauteurs différentes avec plaque latérale, largeur du film : 40 mm, Erichsen, Rueil-Malmaison

^{iv} Sauf pour l'échantillon constitué d'un fondu de masse $M_w=1432000 \text{ g/mol}$. Le temps de recuit est court : 20 min à 150°C sous 40 bar ($t_{\text{ter}}=4.8 \text{ heures}$, $t/t_{\text{ter}}=0.07$).

Echantillon	substrat/réseau (heures)	réseau/fondu (heures)	fondu/substrat (heures)
Mw=40700/N=235	2.00	0.006	0.002
Mw=13700/N=235	2.4	0.40	0.16
Mw=244000/N=235	4.90	2.90	1.16
Mw=422000/N=235	38.16	19.10	7.63
Mw=1432000/N=235	39	37	37

Tableau 2-III : Représentation de différents temps de recuit, ramenés à 130°C , pour les différentes interfaces des échantillons constituées d'une couche mince de réseau ($N=235$) et d'une couche épaisse de fondu deutérié.

Découpe des échantillons

On découpe la plaque finale à l'aide d'une scie diamantée, dans un balayage continu d'eau (pour refroidir et éviter le colmatage des dents de la scie par la poudre de polystyrène). On peut utiliser à la place du balayage d'eau un bain d'huile d'une solution aqueuse avec un surfactant, mais nous craignons une pollution possible ultérieure de l'interface. Les bords sont d'abord éliminés sur une largeur de 2 mm. Puis on découpe plusieurs échantillons d'une largeur de 8.5 mm, d'épaisseur 4 mm et de longueur 40 mm (Figure 2-31, (4)).

Amorçage de la fracture et mesures de propagation

On amorce la fracture en enfonçant une lame de rasoir^v dont l'épaisseur en bout de lame est de 0.3 mm sur quelques millimètres. Ensuite, si on effectue des mesures dites en statique, on avance la lame le plus lentement possible sur une longueur supérieure à la longueur de fracture, on attend 24h00 pour mesurer celle-ci. On peut aussi mesurer la longueur après propagation afin d'en observer l'évolution. Si on effectue des mesures dites en dynamique, on enfonce la lame à une vitesse constante de 5 $\mu\text{m/s}$. On filme alors la propagation de la fracture.

Parallèlement aux mesures quantitatives, nous avons utilisé un microscope (en transmission et réflexion) afin d'étudier la morphologie de la fracture et du front de fissure.

Réalisation des échantillons de faisceau d'ions

On effectue les mesures de faisceau d'ions sur les échantillons de fracture une fois que celle-ci se soit complètement propagée. Nous avons donc ce que nous appelons des demi-échantillons. Sur chaque demi-échantillon, nous pulvérisons une couche de carbone puis nous recouvrons les bords d'une couche de laque d'argent. Ces préparatifs sont nécessaires pour

^v La référence est Razor Blades T586, Oxford instruments

éviter qu'il y ait une accumulation de charge en surface des échantillons lors des mesures de faisceau d'ions.

3 ÉTABLISSEMENT DE L'INTERFACE FONDU/RESEAU

3.1 Données de réflectivité de neutrons

Nous avons utilisé différents réseaux synthétisés, comme décrits au chapitre 2.1, dont le nombre moyen de monomères entre points de réticulation est, dans l'ordre chronologique : $N=140$, $N=170$, $N=264$, $N=240$, $N=235$. Les premiers souffraient de notre manque d'expérience en synthèse. Par la suite, nous avons réussi à améliorer les rendements des réactions et donc à produire des réseaux mieux contrôlés.

Nous avons choisi de commenter qualitativement les courbes obtenues avant de représenter les résultats quantitatifs.

La masse entre enchevêtrement M_e est égale pour le polystyrène à 18 000 g/mol, ce qui représente 180 monomères. On peut donc s'attendre à des comportements différents des chaînes du fondu suivant que la taille de la maille du réseau M_C est inférieure à M_e ou supérieure. En fait, des changements plus nets apparaissent en pratique à $M_C=2M_e$ (la viscosité croissant en $M^{3.4}$) et $M_e' \sim 5.M_e$ (apparition d'un plateau caoutchoutique).

3.1.1 MAILLES PLUS PETITES QUE LA MASSE ENTRE ENCHEVETREMENTS ($M_C < M_e$)

Nous présentons le cas de deux réseaux : $N=140$ et $N=170$, c'est à dire des masses $M_C=14000$ g/mol et 17000 g/mol, pour deux masses de fondu différentes :

- une masse inférieure à la masse entre enchevêtrements et à M_C : $M_w=9900$ g/mol
- une masse supérieure à la masse entre enchevêtrements et à M_C : $M_w=137000$ g/mol

Les échantillons sont constitués d'un empilement d'une couche de fondu deutérié sur un réseau hydrogéné, qui se trouve sur une plaque de verre. Nous avons mesuré après recuit l'épaisseur totale par ellipsométrie. Cette valeur nous a été très utile pour effectuer les ajustements. Nous représentons les courbes de réflectivité de manière standard : le plateau de réflectivité totale est normalisé à l'unité.

Cas du fondu de masse $M_w=9900$ g/mol

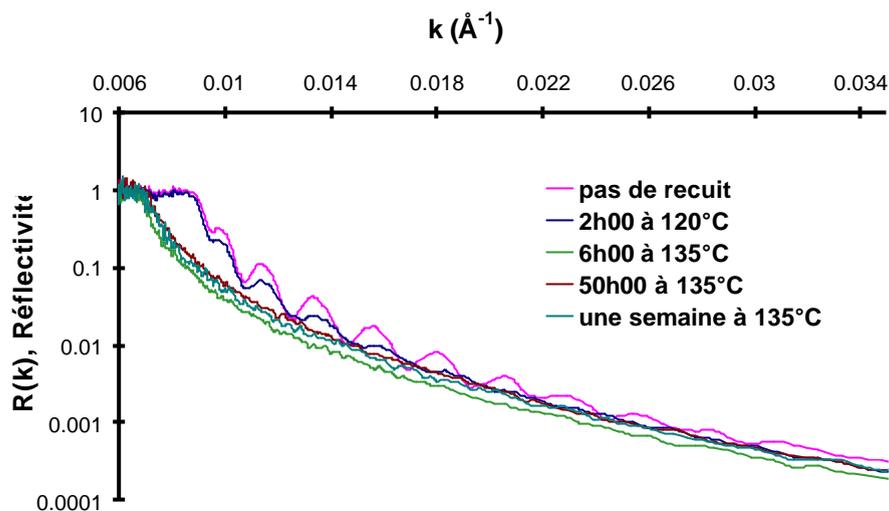


Figure 3-1 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=9000/N=140$

Sur la Figure 3-1, pour des temps de recuit courts, la courbe de réflectivité est décroissante, à partir du bord du plateau de réflectivité totale, avec des oscillations. Lorsque le temps de recuit augmente, ces oscillations disparaissent et la longueur du plateau de réflexion totale diminue. Ceci signifie que la couche de polymère totalement deutériée «disparaît », et que l'épaisseur des couches n'est plus définissable, autrement dit **le fondu diffuse dans le réseau sur une grande profondeur**.

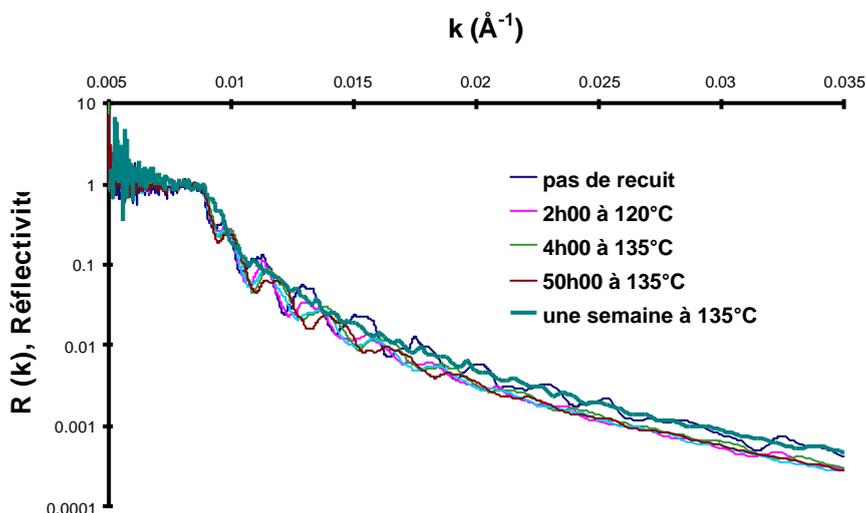


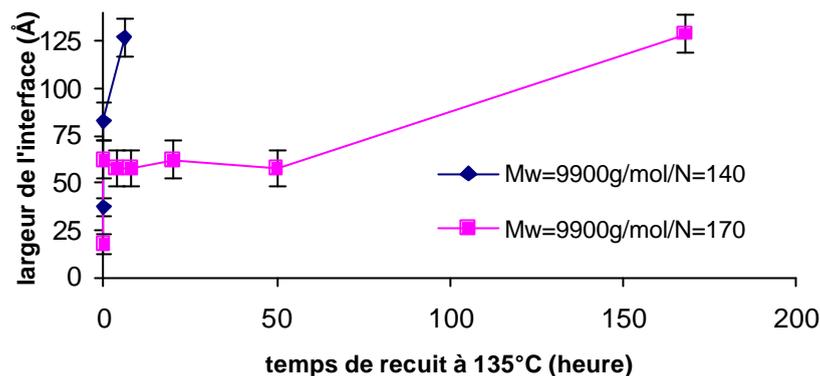
Figure 3-2 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=9000/N=170$

Par contre sur la Figure 3-2, le pic des oscillations se déplace avec les temps de recuit, ce qui signifie que les épaisseurs des couches évoluent. Parallèlement, l'amplitude des oscillations décroît, donc la largeur de l'interface augmente. Un changement de la courbe a

lieu après un temps de recuit d'une semaine : les oscillations disparaissent. Le phénomène de diffusion semble donc être plus lent. On pourrait s'attendre à observer une diffusion plus lente pour le réseau le plus réticulé, en raison d'une taille de maille plus petite. Il est possible que pour le réseau N=140, une réaction incomplète de réticulation ou une trop grande hétérogénéité dans la distribution des mailles du réseau soient à l'origine de la différence avec le réseau N=170.

Les ajustements (Tableau 3-I, par exemple) donnent la variation de la largeur de l'interface ainsi que l'épaisseur des couches en fonction du temps de recuit ramené à 135°C.

Le Tableau 3-I montre pour N=140 une augmentation rapide de la largeur de l'interface. Celle-ci s'accompagne d'une disparition de la couche deutériée et d'un gonflement du réseau. Pour les temps supérieurs à 6 heures, nous n'avons pas mis les résultats des ajustements car ceux-ci n'étaient pas satisfaisants. Le signal est assez bruité, ce qui signifie que les couches de polymère ne sont plus planes. Tout ceci est probablement dû au gonflement du réseau par le fondu. De plus, la limite supérieure du plateau évolue vers celle d'une couche partiellement deutériée à 50 % à la surface d'épaisseur 47 Å. Elle est de l'ordre de grandeur du rayon de giration (34 Å) et du vecteur bout à bout d'une maille du réseau (82 Å). L'essentiel du deutérium a diffusé dans le réseau hydrogéné.



Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma (Å)	Epaisseur d-PS couche fondu (Å)	Epaisseur couche h-PS réseau (Å)
0	37	1090	2100
0.037	83	1070	2100
6	127	47 ($\phi_{\text{deut}}=0.5$)	3217
>6	Signal trop brouillé	X	X

Tableau 3-I : réseau h N=140/fondu d Mw=9900 g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit. Au delà de 6h00 de recuit, les ajustements avec le modèle utilisé ne sont pas satisfaisants. La couche deutériée est remplacée par une fine couche partiellement deutériée.

Pour N=170, le fondu diffuse plus lentement dans le réseau. Il semblerait qu'il y ait d'abord un phénomène de diffusion lente où on assiste à la création d'une interface de largeur $\sigma \sim 60$ Å. Puis après une semaine de recuit, la largeur de l'interface atteint 130 Å, sans qu'on puisse affirmer qu'il s'agit d'un état d'équilibre. Contrairement au cas précédent, on n'observe pas la diffusion complète de la couche deutériée dans le réseau. Il y a un gonflement du réseau mais celui-ci reste modéré.

Il est important de signaler que les mesures de l'épaisseur de la couche hydrogénée ne sont pas très précises, comparées aux mesures de la largeur de l'interface ou de l'épaisseur de la couche deutériée. Ceci provient du faible contraste entre cette couche et l'air.

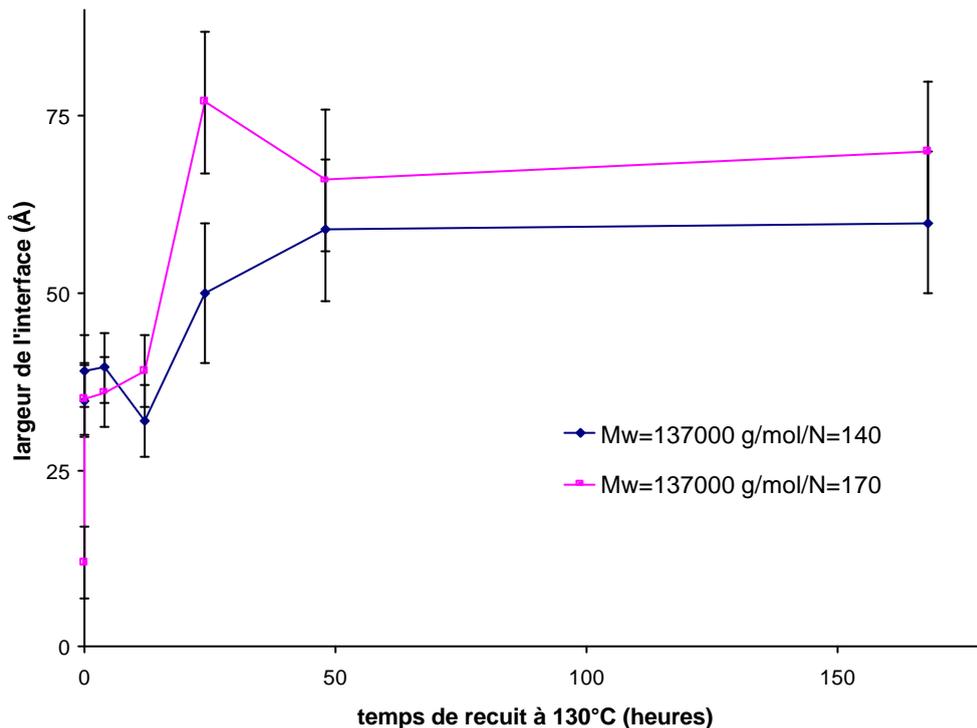
Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma (Å)	Epaisseur d-PS couche fondu (Å)	Epaisseur couche h-PS réseau (Å)
0	18	1120	2160
0.04	62	1070	2800
4	58	1010	2790
8	58	1050	2790
20	62	1020	2810
50	58	980	2970
168	129	430	3100

Tableau 3-II : réseau h N=170/fondu d Mw=9900 g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit.

Cas du fondu de masse $M_w=137000$ g/mol

Les courbes de réflectivité obtenues pour $N=140$ et $N=170$ se ressemblent et diffèrent de celles obtenues pour $M_w=9900$. Au cours du temps, l'amplitude des oscillations diminue, ce qui traduit un élargissement de la largeur de l'interface.

Dans le cas du réseau de mailles $N=140$, la largeur de l'interface est stable à 35 \AA puis après 24 heures de recuit augmente pour atteindre une valeur de 60 \AA . On n'observe pas de gonflement notable du réseau.



Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma (Å)	Epaisseur d-PS couche fondu (Å)	Epaisseur couche h-PS réseau (Å)
0	35	1550	8000
0.04	39	1570	8040
4	40	1560	7890
12	32	1560	8020
24	50	1500	8250
48	59	1520	8100
168	60	1550	8000

Tableau 3-III : réseau h $N=140$ / fondu d $M_w=137000$ g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit.

On observe deux régimes :

pour les faibles temps de recuit : la largeur de l'interface est de 35 \AA , qui correspond au rayon de giration de la maille du réseau.

pour les longs temps : la largeur de l'interface atteint une valeur de 70 \AA , avec une soudaine augmentation de la largeur de l'interface pour 24 heures de recuit, comme si celle-ci relaxait vers une valeur à l'équilibre.

Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma (Å)	Epaisseur d-PS couche fondu (Å)	Epaisseur couche h-PS réseau (Å)
0	12	1540	1490
0.04	35	1570	1660
4	36	1540	1660
12	39	1560	1670
24	77	1510	1720
48	66	1480	1750
168	70	1490	1780

Tableau 3-IV : réseau h N=170/ fondu d Mw=137000 g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit.

Contrairement à la diffusion du fondu de masse Mw=9900 g/mol, on observe aux temps longs une augmentation de la largeur de l'interface quand la taille de mailles M_C , mesurée par N augmente de 14000 à 17000 g/mol (N passe de 140 à 170). La largeur reste inférieure au rayon de giration d'un fondu de masse 137000 g/mol, qui est de 104 Å.

Jusqu'à présent, nous avons considéré implicitement un profil symétrique. Or, il n'y a pas de raisons a priori qu'il en soit ainsi, surtout pour le cas du fondu de masse Mw=137000 g/mol. Utiliser ce profil permet de comparer les données entre elles, et réduit les temps de calculs.

Dans les tableaux suivants, nous donnons des valeurs pour un profil asymétrique constitué de tangentes hyperboliques. Nous avons approximé un tel profil par une fonction erreur qui implique les largeurs gauche et droite de l'interfaceⁱ

Sur le Tableau 3-V, nous avons reporté les résultats dans le cas de la diffusion d'un fondu de masse Mw=137 0000 g/mol et d'un réseau N=170. Le réseau diffuse dans le fondu sur une distance de l'ordre du rayon de giration de la maille (37 Å). Le fondu diffuse dans le réseau jusqu'à former une interface de l'ordre de 80 Å. Nous avons mis sur la colonne de droite la moyenne quadratique des deux précédentes « largeurs » et nous retrouvons la largeur du profil symétrique qui se trouve dans le Tableau 3-IV.

ⁱ Nous appliquons la méthodologie commentée au chapitre 2

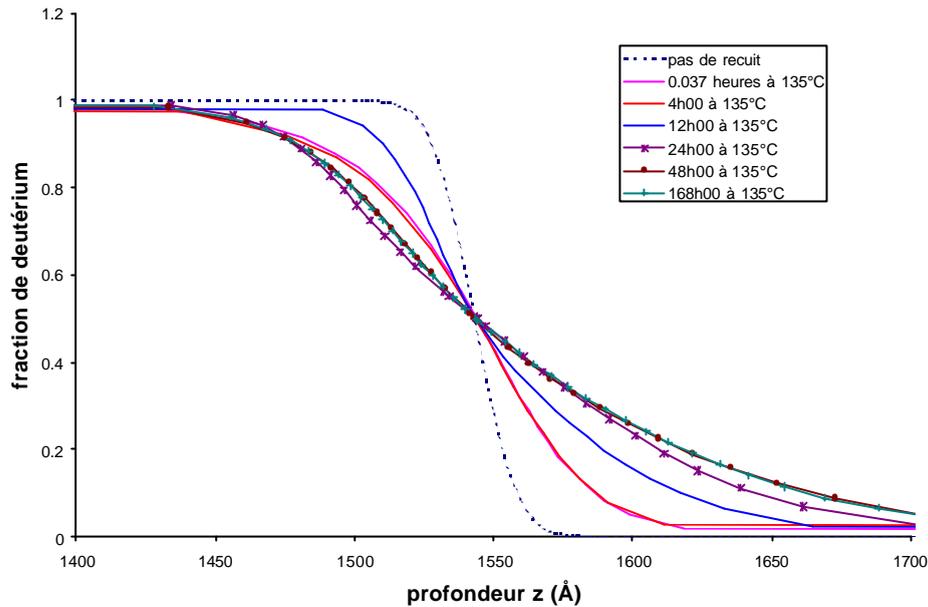


Figure 3-3 : Evolution du profil de concentration dans le cas $Mw=137000/N=170$

La Figure 3-3 représente l'évolution du profil asymétrique en fonction du temps de recuit. Nous avons arbitrairement centré les profils de part et d'autre d'une surface donnée fixe et fictive pour comparer l'évolution de la largeur des profils. Dans la réalité, ces profils n'ont aucune raison d'être centrés, en raison par exemple du gonflement du réseau par les chaînes du fondu, au cours des recuits. C'est pourquoi pour les ajustements, la localisation de l'interface est un paramètre «flottant », qui est connu avec une grande incertitude. En effet, un inconvénient de la technique de neutron est que les ajustements sont plus sensibles à la variation de l'épaisseur de la couche deutériée (contrastée) que de celle de la couche hydrogénée (peu contrastée). Nous n'avons donc pas essayé d'exploiter les informations relatives à la position de l'interface. Pour mettre en évidence le gonflement du réseau, il serait plus judicieux d'utiliser des réseaux deutériés.

Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma côté fondu (Å)	Sigma côté réseau (Å)	Moyenne quadratique (Å)
0	12	12	12
0.04	32	43	38
4	13	48	35
12	24	56	43
24	32	73	56
48	27	69	52
168	37	104	78

Tableau 3-V : largeur obtenue à partir d'un profil asymétrique défini à partir de tangentes hyperboliques, pour l'échantillon $M_w=137000/N=170$

3.1.2 MAILLES PLUS GRANDES QUE LA MASSE ENTRE ENCHEVETREMENTS ($M_C > M_E$)

Nous avons vu précédemment que la taille des mailles limite la largeur de l'interface. Pour l'instant, nous avons obtenu des interfaces peu larges. Nous avons donc synthétisé des réseaux de plus grande maille, dans le but d'obtenir une interface plus large. Nous avons pu atteindre des valeurs de $N=264$, $N=240$ et $N=235$. Nous avons mis ces réseaux en contact avec des fondus de masse : $M_w=9900$ g/mol, $M_w=49000$ g/mol puis $M_w=40700$ g/mol, $M_w=137000$ g/mol, $M_w=244000$ g/mol, $M_w=422000$ g/mol et $M_w=1432000$ g/mol.

Pour ces échantillons, nous avons utilisé un substrat en silicium, car celui-ci est plus propre et plus plan que la plaque de verre. L'ordre des couches a été inversé pour des raisons de contraste.

Diffusion d'un fondu de masse $M_w=9900$ g/mol

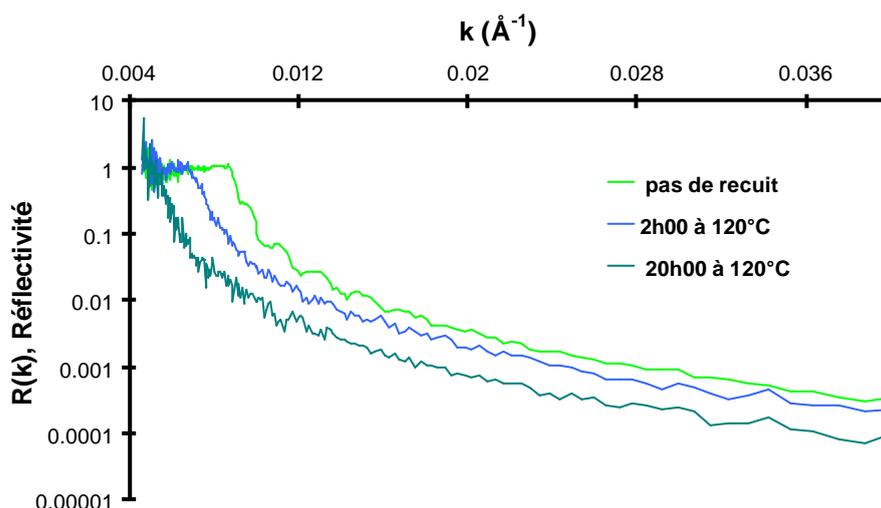


Figure 3-4 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=9000/N=264$

Nous n'avons effectué qu'un seul échantillon correspondant à un réseau de maille $N=264$ pour simplement confirmer les résultats précédents. Effectivement (Figure 3-4), nous

observons une diffusion rapide du fondu de petite masse dans le réseau. On retrouve une évolution similaire à celle représentée en Figure 3-1.

Diffusion d'un fondu de masse $M_w=137000$ g/mol

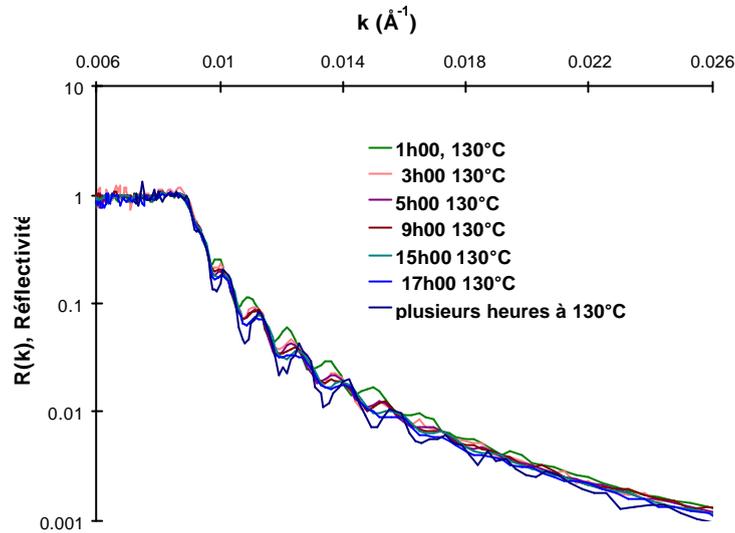


Figure 3-5 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=137000/N=264$

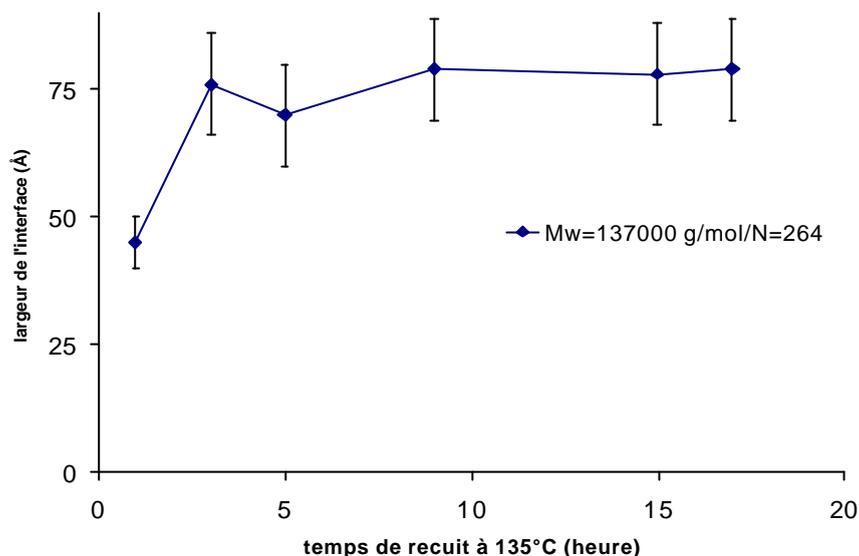
Nous avons effectué différents recuits à 130°C (Figure 3-5). Sur le Tableau 3-VI, nous avons représenté dans la première colonne les temps de recuit ramenés à une température de 135°C. Comme précédemment, nous avons représenté la variation de la largeur de l'interface ainsi que celle des épaisseurs des couches hydrogénées (réseau) et deutériées (fondu). L'inconvénient d'utiliser un support en silicium est que l'on doit déposer la couche deutériée en premier, ce qui a pour conséquence une mauvaise mesure de l'épaisseur de la couche hydrogénée, dont nous ne pouvons qu'indiquer un ordre de grandeur. La mesure est peu sensible au gonflement du réseau.

On observe une augmentation rapide de la largeur de l'interface qui atteint une valeur de 80 Å. Nous ne pouvons affirmer si celle-ci est une valeur à l'équilibre ou si la largeur de l'interface a un comportement similaire à celui observé pour des réseaux plus réticulés. Cette valeur est supérieure au rayon de giration du réseau (46 Å) mais inférieure au rayon de giration du fondu (103 Å).

Nous avons effectué un recuit de plusieurs heures afin que l'interface tende vers un état d'équilibre. Nous observons alors une diminution de la largeur, ce qui peut surprendre. En

fait, nous assistons au démouillage entre la couche de fondu deutérié et le réseau. Nous ne pouvons non plus exclure le démouillage entre le fondu et le substrat en silicium¹.

Le démouillage d'un fondu sur un réseau de même nature a été plusieurs fois observée, c'est que l'on appelle l'autophobicité. Il se traduit par la formation d'une interface fondu/réseau constituée de trous aux emplacements où le fondu démouille. Ceci implique une diminution apparente de la largeur de l'interface.



Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma (Å)	couche d (Å)	couche h (Å)
1	45	1700	2970
3	76	1640	2640
5	70	1640	3290
9	79	1630	3300
15	78	1590	2630
17	79	1600	2610
Plusieurs heures	61	1580	2860

Tableau 3-VI : réseau h N=264/ fondu d Mw=137000 g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit

Nous avons également ajusté les données avec un profil asymétrique en utilisant des tangentes hyperboliques (Tableau 3-VII).

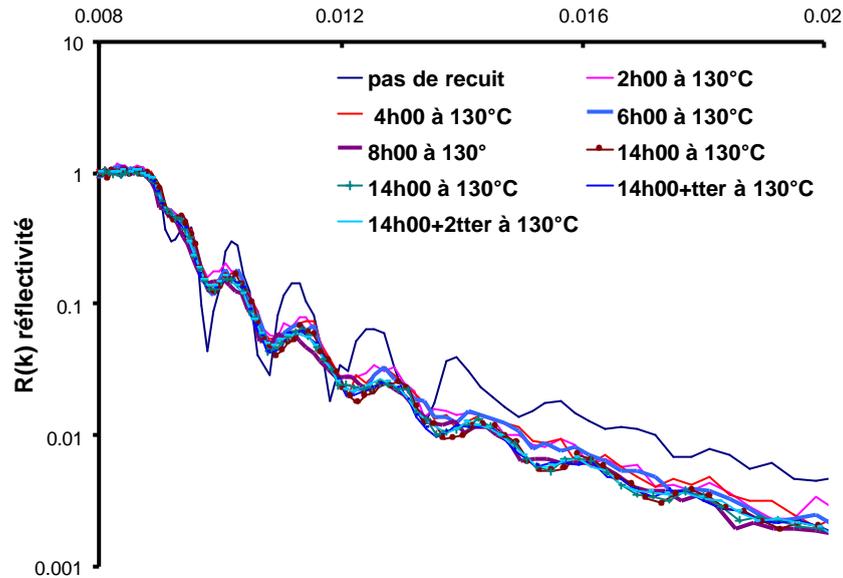
Temps de recuit à 135°C (en heures)	Sigma côté fondu (Å)	Sigma côté réseau (Å)	Moyenne quadratique (Å)
1	32	20	26
3	58	36	48
5	72	44	60
9	68	72	70
15	71	75	73
17	72	77	74

Plusieurs heures	56	62	59
------------------	----	----	----

Tableau 3-VII : profil asymétrique $N=264$ $M_w=137000$

On observe tout d'abord une diffusion plus rapide du réseau vers le fondu que des chaînes du fondu vers le réseau (Tableau 3-VII). Le réseau diffuse dans le fondu sur une distance plus grande que le rayon de giration de la maille (46 Å).

Diffusion d'un fondu de masse $M_w=244000$ g/mol

Figure 3-6 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=244000/N=240$

Pour ce système, nous avons représenté sur la Figure 3-6 les courbes obtenues, au cours des recuits successifs. Les différences aux grands vecteurs d'onde proviennent probablement d'une diffusion incohérente mal soustraite. Les différents spectres n'ont pas toujours été mesurés aux mêmes angles, donc aux mêmes longueurs d'onde. Or, l'incohérent peut dépendre de la longueur d'onde. Un autre facteur est la rugosité à grande échelle : on peut envisager de diminuer l'importance de cette source de signal incohérent en modifiant l'angle (prendre un angle plus grand par exemple). C'est ce qu'illustre la Figure 3-7, où les courbes de réflectivité d'un même échantillon sont différentes pour deux angles de mesure différents.

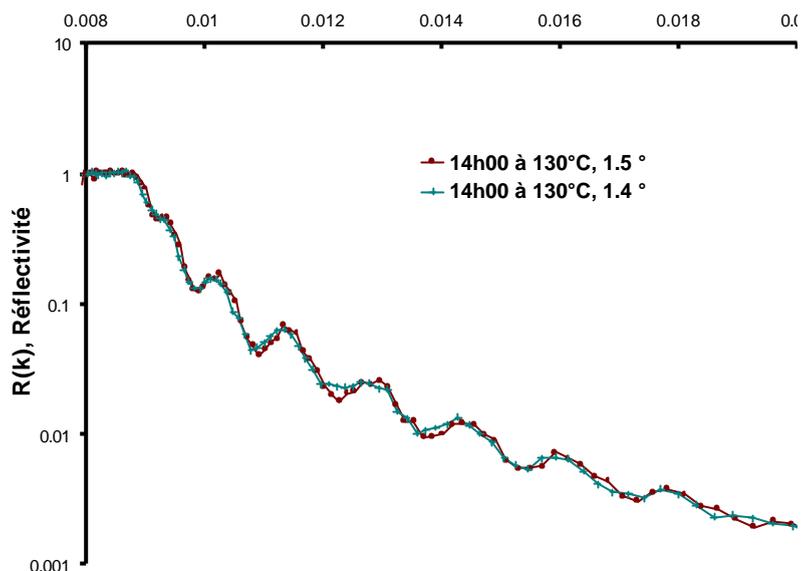
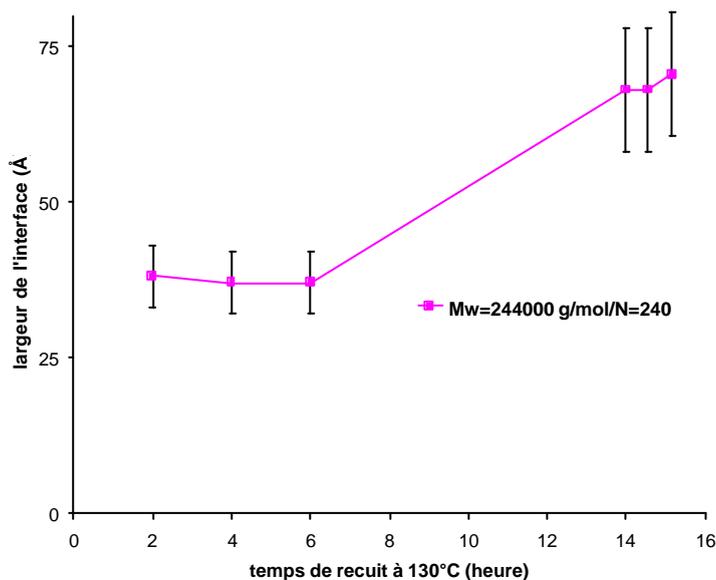


Figure 3-7 : résultats de réflectométrie d'un même échantillon $M_w=244\ 000\ \text{g/mol}/N=240$, pour deux angles différents 1.4° et 1.5°

En ajustant les données, on retrouve une interdiffusion rapide sur $38\ \text{\AA}$ du réseau et du fondu, suivie à partir de 6h00 de recuit d'une dynamique de diffusion plus lente qui conduit à la formation d'une interface plus large d'épaisseur $70\ \text{\AA}$ (Tableau 3-VIII). Pour 8h00 de recuit, la résolution du signal n'est pas suffisante pour permettre un ajustement. Les ajustements avec un profil asymétrique montrent que les chaînes du fondu diffusent plus vite dans le réseau que ne font les bouts de chaînes du réseau dans le fondu.



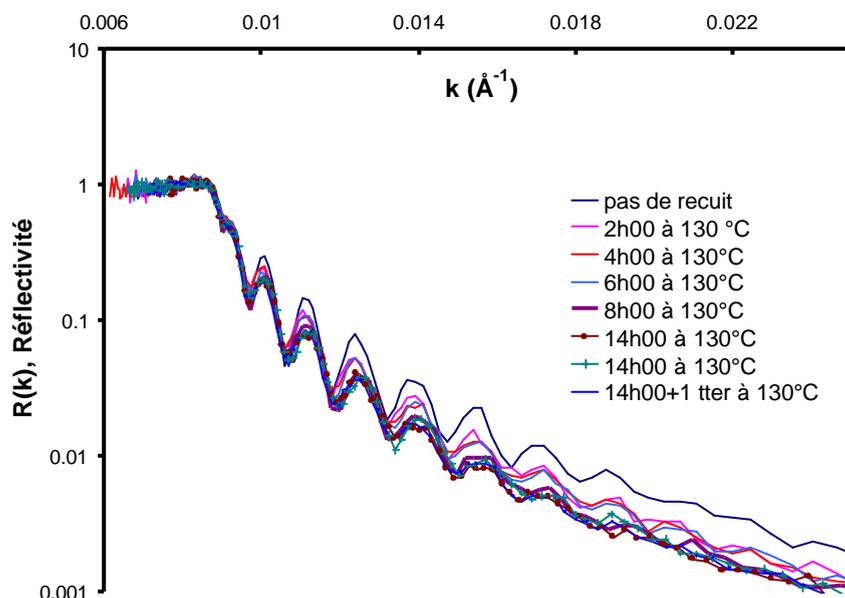
Temps de recuit à 130°C (en heures) et (t/t _{ter})	Sigma (Å)	Couche d (Å)	Couche h (Å)
2 (3.4)	38	1540	2150
4 (5.6)	37	1520	2150
6 (10.3)	37	1520	2150
8 (13.8)	x	x	X
14 (24.1)	68	1550	2460
14h34 (25.1)	68	1560	2210
15h10 (26.1)	70.5	1560	2450

Tableau 3-VIII : profil symétrique N=240/Mw=244 000

Temps de recuit à 130°C (en heures) et (t/t _{ter})	Sigma côté fondu (Å)	Sigma côté réseau (Å)	« Moyenne » (Å)
2 (3.45)	32	35	33
4 (5.95)	37	40	38
6 (10.35)	37	40	38
8 (13.8)	x	x	X
14 (24.1)	57	84	72
14h34 (25.1)	60	84	73
15h10 (26.1)	60	87	75

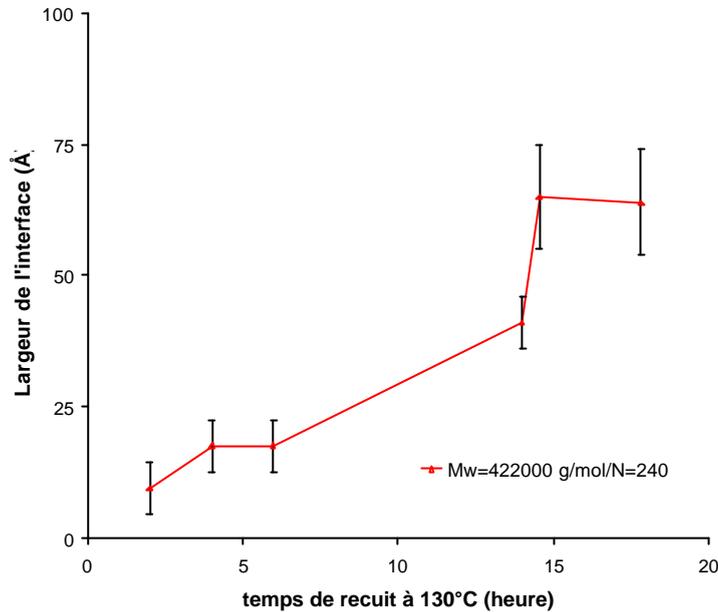
Tableau 3-IX : profil asymétrique N=240/Mw=244 000 g/mol

Diffusion d'un fondu de masse $M_w=422000$ g/mol

Figure 3-8 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=422000/N=240$

Nous avons effectué différents recuits (Figure 3-8). Le temps terminal du fondu à 130°C est de 3.82 heures. On retrouve une diffusion rapide du fondu sur une distance qui est inférieure au rayon de giration de la maille (Tableau 3-X). Puis nous observons une transition vers une largeur de l'interface un peu plus large. La grande disparité dans l'épaisseur de la couche hydrogénée illustre le fait que l'on connaisse mal son épaisseur. La largeur finale de

l'interface est de l'ordre de grandeur de celle obtenue pour un fondu de masse $M_w=244\ 000$ g/mol.



Temps de recuit à 130°C (en heures) et (t/t_{ref})	Sigma (Å)	couche d (Å)	Couche h (Å)
2h00 (0.5)	9	1600	2520
4h00 (1.0)	17	1600	2510
6h00 (1.6)	17	1600	2510
8h00 (2.1)	41	1570	3460
14h00 (3.7)	65	1570	3500
14h00 (3.7)			
17h50 (4.7)	64	1580	3170

Tableau 3-X : profil symétrique $N=240/M_w=422\ 000$

Nous avons également utilisé un profil asymétrique (Tableau 3-XI) où on observe tout d'abord une diffusion du réseau dans le fondu plus rapide que celle du fondu dans le réseau. La largeur de l'interface semble se stabiliser. Ensuite, on observe un mouvement de diffusion plus rapide. Il en résulte une largeur d'interface plus grande (65 Å). Nous ne pouvons affirmer que cette largeur est une valeur à l'équilibre.

Temps de recuit à 130°C (en heures) (t/t_{ter})	Sigma côté fondu	Sigma côté réseau	Sigma « moy »
2h00 (0.5)	11	11	11
4h00 (1.1)	21	16	19
6h00 (1.6)	21	16	19
8h00 (2.1)	36	32	34
14h00 (3.7)	60	64	62
14h00 (3.7)			
17h50 (4.7)	56	65	60

Tableau 3-XI : profil asymétrique $N=240/M_w=422000$ g/mol

Diffusion d'un fondu de masse $M_w=1432000$ g/mol

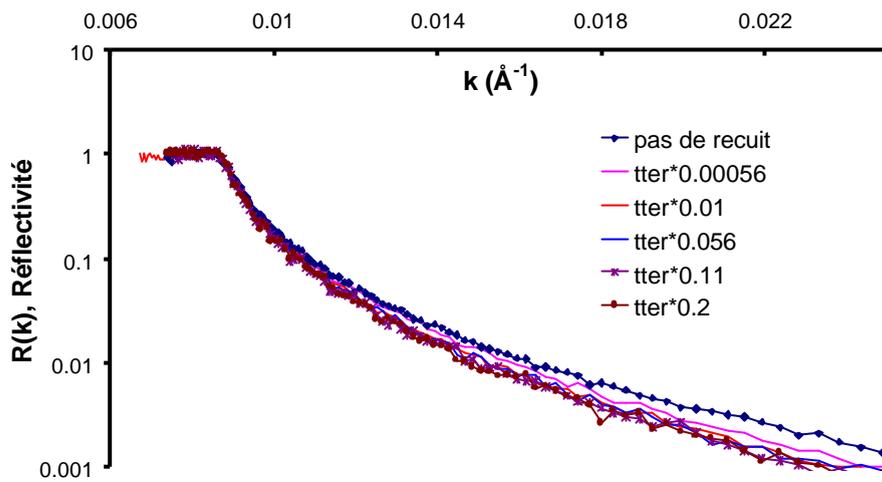


Figure 3-9 : Courbes de réflectivité dans le cas $M_w=1432000/N=235$

Les deux échantillons précédents montrent l'établissement rapide d'une interface de la taille de la maille du réseau. Nous avons donc débuté une étude sur l'établissement transitoire de cette interface. L'utilisation d'une grande masse est adaptée à ce type d'étude car le temps terminal du fondu est très grand. Nous pouvons donc avoir accès à des dynamiques de chaînes correspondant à des temps courts. Il est délicat de faire de même pour des petites chaînes. Un autre motif est l'ordre chronologique : l'échantillon $M_w=1432000$ g/mol était prêt.

La Figure 3-9 représente les courbes de réflectivité ainsi obtenues. Nous avons vérifié que le film du fondu ne démouillait pas en utilisant un échantillon témoin réalisé dans les mêmes conditions (température, recuit, épaisseur).

Temps de recuit à t/t_{ter}	Sigma (Å)	couche d (Å)	couche h (Å)
0	0	3460	4180
0.001	12	3450	4160
0.010	19	3830	4180
0.056	26	3280	4010
0.110	28	3800	4240
0.200	31	3820	4140

Tableau 3-XII : réseau h N=235/ fondu d Mw=1432000 g/mol, variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit

Dans le Tableau 3-XII, on a représenté la variation de la largeur de l'interface en fonction non pas de la durée du recuit mais du rapport de cette durée au temps terminal. Celle-ci semble suivre une loi en exponentielle.

Ainsi, nous avons l'impression que le système tend vers un état d'équilibre, comme le suggère la Figure 3-10. Mais il faudrait étudier ce système pour des temps de recuit plus longs pour en être certain.

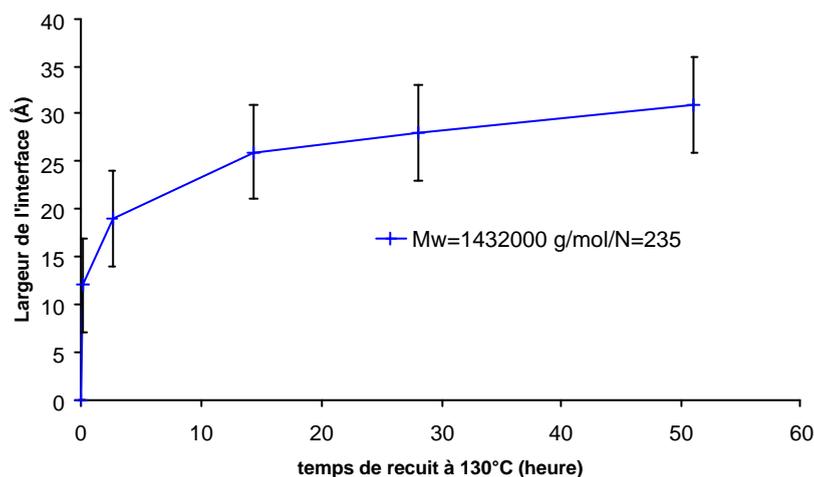


Figure 3-10 : Evolution de la largeur de l'interface en fonction du rapport de la durée du recuit (t) sur le temps terminal (t_{ter}), dans le cas Mw=1432000/N=235

¹ Xie R., Karim A., Douglas J. F., Han C. C., Weiss R. A., Physical Review Letter 1998, **81**, 1251-1254

3.2 Interprétations statique et dynamique de l'interdiffusion

Ce sous-chapitre *Interdiffusion* se divise en deux parties. En un premier temps, nous proposons un modèle de la formation de l'interface entre un fondu et un réseau au cours du temps. Ce modèle s'inspire d'un modèle décrivant l'établissement de l'interface entre deux fondus. Cette première partie se clôt sur la vérification expérimentale de notre modèle. En un deuxième temps, nous nous intéressons aux phénomènes de diffusion proprement dit. Pour cela nous définissons une constante de diffusion des chaînes du fondu dans le réseau, ce qui va nous permettre de comparer nos valeurs de « constante de diffusion » aux valeurs obtenues dans le cas de l'interface entre deux fondus. Nous comparons également nos données à celles existantes dans la littérature pour d'autres réseaux. Ces comparaisons va nous permettre de conclure sur la nature des mécanismes de diffusion à notre interface.

3.2.1 INTERDIFFUSION ENTRE DEUX FONDUS

A partir des différentes échelles de temps de la dynamique d'une chaîne dans un fondu (temps de Rouse τ_R , temps de reptation τ_{rep} , etc ... cf. chapitre 1), A. Karim et al.¹ décrivent la dynamique d'interdiffusion d'un fondu deutérié dans un fondu hydrogéné, testée par par des mesures de réflectivité de neutrons^{1,2,3} (Figure 3-11). On considère l'interdiffusion des chaînes libres deutériées de masse M dans une matrice (fondu non deutérié) de chaînes de masse P^4 .

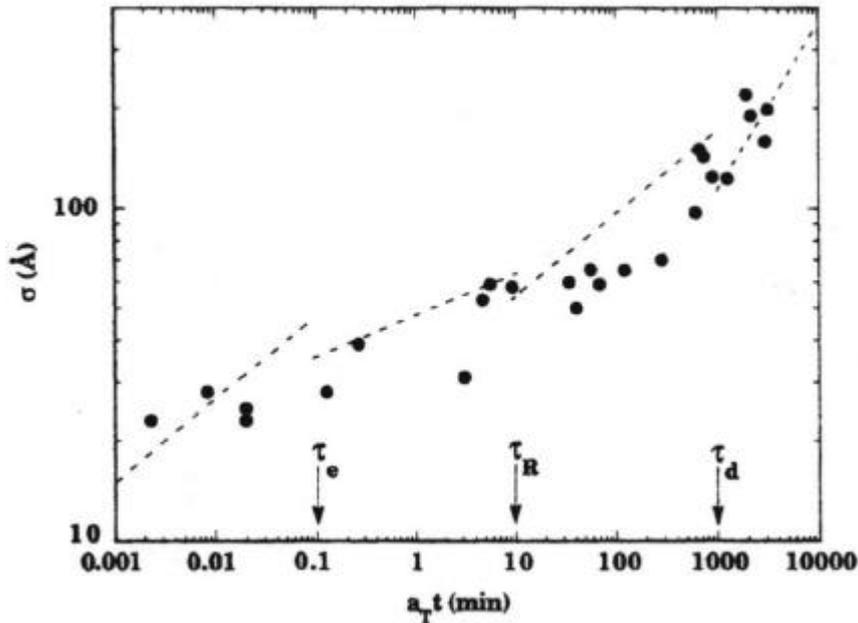


Figure 3-11 : Variation de la largeur de l'interface entre deux fondus s en fonction du temps réduit $a_T t$ (d'après A. Karim et al, 1990¹), où on a introduit les différentes échelles de temps (t_e , temps de Rouse entre deux enchevêtrements, t_R , temps de Rouse du polymère et $t_d = t_{rep}$ le temps de reptation).

Pour les temps très courts⁵ ($t < t_e \ll t_R$), on observe qu'une interface étroite se forme très rapidement puis se stabilise (Figure 3-11). Cela n'est pas prévu par le modèle du tube mais peut avoir pour origine la diffusion rapide des extrémités des chaînes à l'interface⁶. La stabilisation observée pourrait s'expliquer par le réarrangement sur place des tubes et des enchevêtrements².

Pour des temps courts ($t < t_R$, Figure 3-11), les chaînes subissent les contraintes du tube, mais conservent le long de ce dernier une dynamique de Rouse le long du tube seulement, ce qui abaisse l'exposant⁷. La largeur de l'interface s'accroît de nouveau.

Pour des échelles de temps intermédiaires ($t_R < t < t_{rep}$, Figure 3-11), les contraintes dues au tube dominent une dynamique de désengagement du tube.

Pour des grands temps ($t > t_{rep}$, Figure 3-11), la chaîne est « sortie » du tube initial et présente aux grandes échelles de temps un mouvement de diffusion lent de son centre de masse, comme une particule unique (loi de Fick).

3.2.2 PROPOSITION D'UN MODELE DE DIFFUSION D'UN FONDU DANS UN RESEAU

Par analogie, nous proposons un modèle de diffusion d'un fondu dans un réseau (Figure 3-12).

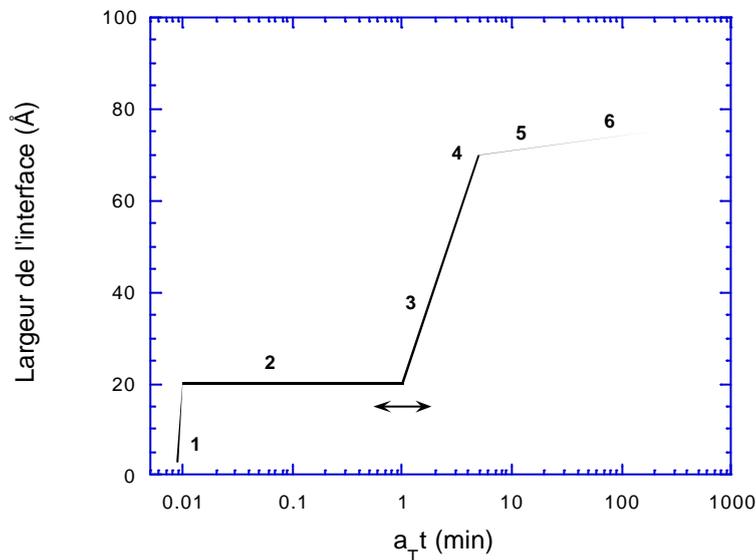
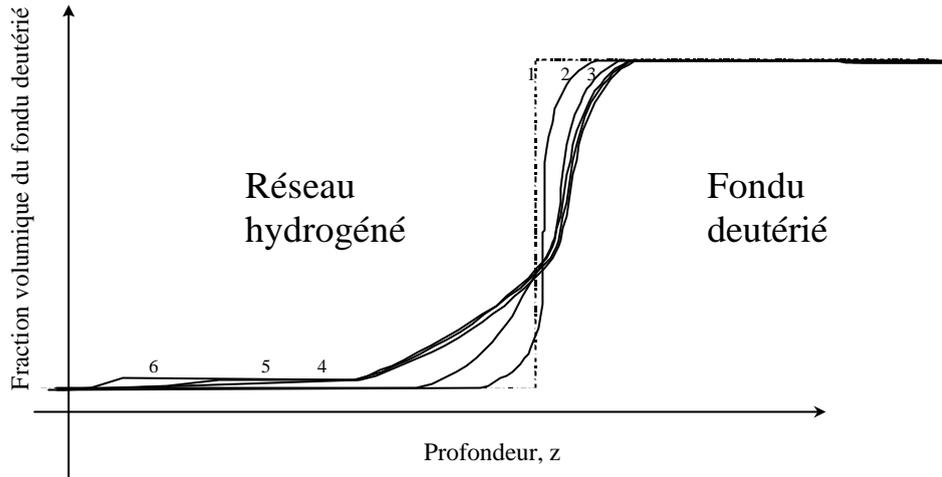


Figure 3-12 : Diffusion d'un fondu dans un réseau : interface rapide aux temps courts (1 et 2) puis élargissement plus lent (3 et 4) avant l'établissement d'une interface à l'équilibre (4) et la diffusion d'une fraction de fondu dans le réseau (5-6).

Pour les temps courts, une interface étroite va croître très rapidement (régime **1** de la Figure 3-12) puis se stabiliser (régime **2** de la Figure 3-12) : les extrémités des chaînes pendantes du réseau et libres en surface du fondu s'interpénètrent rapidement, sous l'effet du gain en entropie de mélange. Après ce premier gonflement du réseau, les mailles peuvent se réarranger, ce qui, en aidant les chaînes du fondu à trouver leur chemin, favorise un peu plus leur perméation. Pendant cette étape, les extrémités des chaînes jouent un rôle prépondérant car elles sont plus rapides que le centre de masse de la chaîne⁶. En quelque sorte, l'interface relaxe.

Pour des temps plus longs, les chaînes du fondu diffusent dans le réseau (régime **3** de la Figure 3-12). Elles se trouvent alors confinées dans un tube, comme dans un fondu mais dont

le diamètre dépend à la fois de la masse entre enchevêtrements et de celle entre les ponts chimiques dans le réseau; M_e^* est donc plus faible que M_e :

$$\frac{1}{M_e^*} = \frac{1}{M_e} + \frac{1}{M_c}, M_c = N m_{\text{monomère}} \quad (3-1)$$

le coefficient de diffusion $D \propto \sqrt{M_e^*}$

où $m_{\text{monomère}}$ est la masse d'un monomère. La diminution de M_e est importante pour les réseaux très réticulés ($M_c \ll M_e$). La diffusion des chaînes du fondu peut éventuellement continuer en mode de Rouse dans le tube puis de reptation (désengagement du tube, création d'un nouveau tube) ; cela entraîne un élargissement de l'interface du réseau, et une translation de l'abscisse de l'interface côté fondu, due simplement au gonflement du réseau. Cependant, on devrait donc retrouver les étapes rencontrées par Karim et al (cas fondu/fondu).

La pertinence d'une description de type Rouse/reptation/diffusion est pour un réseau remise en cause. En effet, d'autres mouvements peuvent exister : sauts d'une région peu réticulée à une autre, strangulation, compétition entre le réarrangement du réseau et la progression des chaînes (différente du cas du fondu).

Les différents régimes **1**, **2** et **3** peuvent avoir une existence très courte dès que le rapport $M_{w,\text{fondu}}/N m_{\text{monomère}}$ est supérieur à 1. Nous verrons que ces régimes peuvent être souvent indétectables. En effet la limite (point **4**) à une propagation « libre » est dans ce cas rapidement atteinte car cela correspond à un gonflement maximum du réseau (régime **4** de la Figure 3-12). A l'interface, ceci limite la largeur à une valeur décroissante quand le taux de réticulation croît.

Nous avons enfin deux régimes **5,6** (en Figure 3-12) qui correspondent à deux effets. Dans le volume de l'échantillon, il existe aussi une valeur limite de concentration des chaînes, décroissante avec le taux de réticulation (gonflement maximum en volume), généralement assez basse comme décrite au chapitre 1, section 1.1.7, et représentée sur la Figure 1.4. Il faut cependant du temps pour que cette faible concentration soit atteinte dans toute la profondeur de la couche. On a donc une sorte de double profil : celui de l'interface (régime **4**), plus celui de faible amplitude mais de plus en plus épaisse de cette diffusion en volume (régimes **5** puis **6**). Cette dernière peut éventuellement augmenter légèrement la largeur apparente de l'interface (régime **6** de la Figure 3-12). Le régime **5** peut également contenir des réarrangements très lents de l'interface, qui n'ont rien à voir avec une dynamique de type

Rouse-reptation des chaînes, mais à une progression à travers une série de barrière évoluant avec le temps. Dans notre cas, l'amplitude de la variation correspondante restera faible.

Maintenant, nous allons comparer ce modèle aux résultats de neutrons que nous avons préalablement exposés. Ensuite, nous définirons et calculerons les coefficients de diffusion des chaînes, avant de comparer ces valeurs à celles mesurées dans le cas de l'interdiffusion entre deux fondus.

3.2.3 VERIFICATION EXPERIMENTALE

Afin de ne pas obscurcir notre propos, nous décrivons dans un premier temps la variation des largeurs d'interface tirées d'un profil symétrique. Nous commençons par présenter l'influence du réseau pour deux masses différentes ($M_w < M_c$ et $M_w > M_c$) avant de considérer l'influence du fondu pour un réseau de même maille.

Influence du réseau

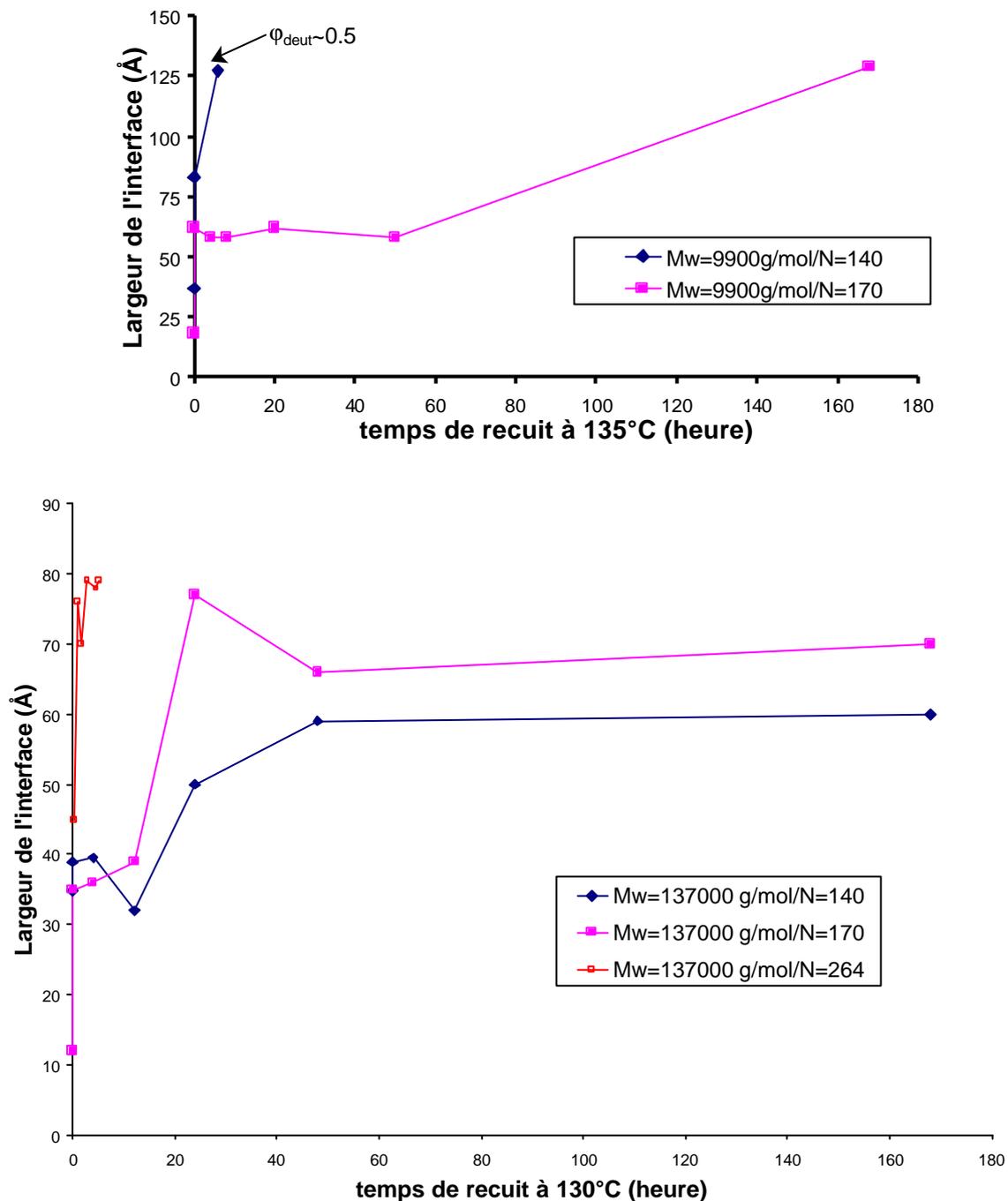


Figure 3-13 : Influence du taux de réticulation sur la diffusion d'un fondu dans un réseau, dans le cas d'un profil symétrique

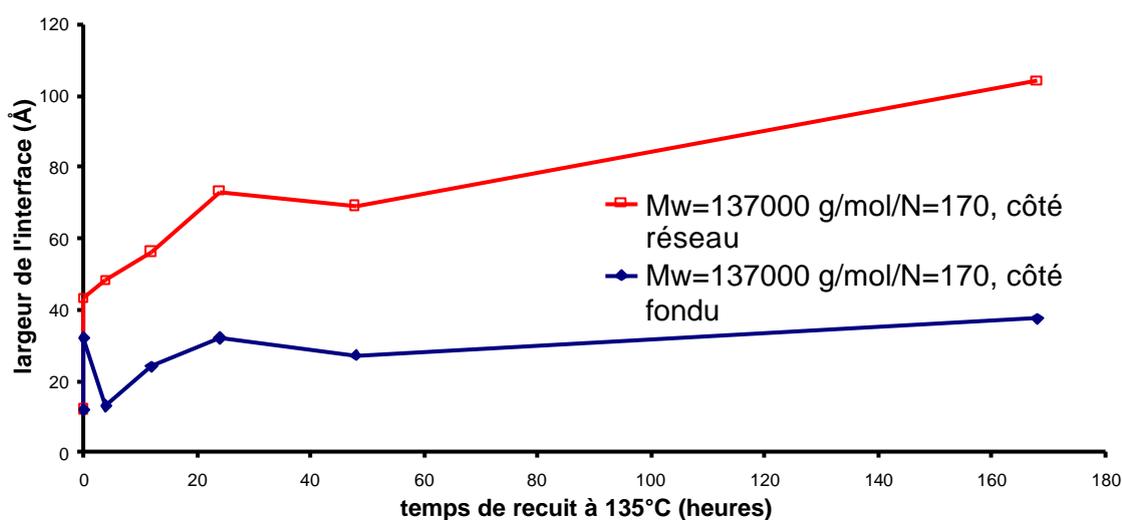
Nous avons étudié plusieurs taux de réticulation du réseau pour deux fondus de masses $M_w=9000$ g/mol et $M_w=137000$ g/mol. Les variations de l'interface en fonction du temps de recuit (Figure 3-13) présentent un trait commun : la formation « rapide » d'une première interface, qui n'évolue à nouveau qu'à plus grands temps. Un même comportement a été observé également par M. Geoghegan et al, pour des réseaux plus réticulés⁸. On rencontre un

phénomène analogue au cours de la formation de l'interface entre un réseau et une brosse de polymère⁹.

Le modèle que nous proposons est assez bien vérifié même si les premiers régimes ne sont pas toujours observés. Ceci est sans doute dû à la présence des mécanismes complexes de réarrangement du réseau au début de la formation de l'interface.

Nous avons aussi utilisé un profil asymétrique pour séparer les contributions du réseau et du fondu lors de la formation de l'interface. On trouve que pour les petites chaînes, le profil reste symétrique. Dans le cas $M_w=137000/N=170$, nous avons une interface asymétrique : sa largeur du côté réseau tend vers la valeur du rayon de giration du fondu ($R_{g_{M_w=137000}}=103 \text{ \AA}$) et du côté fondu vers la valeur du rayon de giration du réseau ($R_{g_{N=170}}=37 \text{ \AA}$, Figure 3-14,a). L'évolution des profils de concentration (Figure 3-14,b) est en accord avec notre modèle (Figure 3-12). En effet, l'asymétrie que nous observons est assez prononcée. Elle a pour origine les interconnexions des chaînes du réseau qui limitent la diffusion du réseau dans le fondu. Pour $N=264/M_w=137000 \text{ g/mol}$, cette asymétrie est faible, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'une interface qui n'a pas atteint son équilibre : le réseau n'a peut-être pas « fini » de diffuser dans le fondu et manifestement les régimes **5** et **6** sont absents.

a)



b)

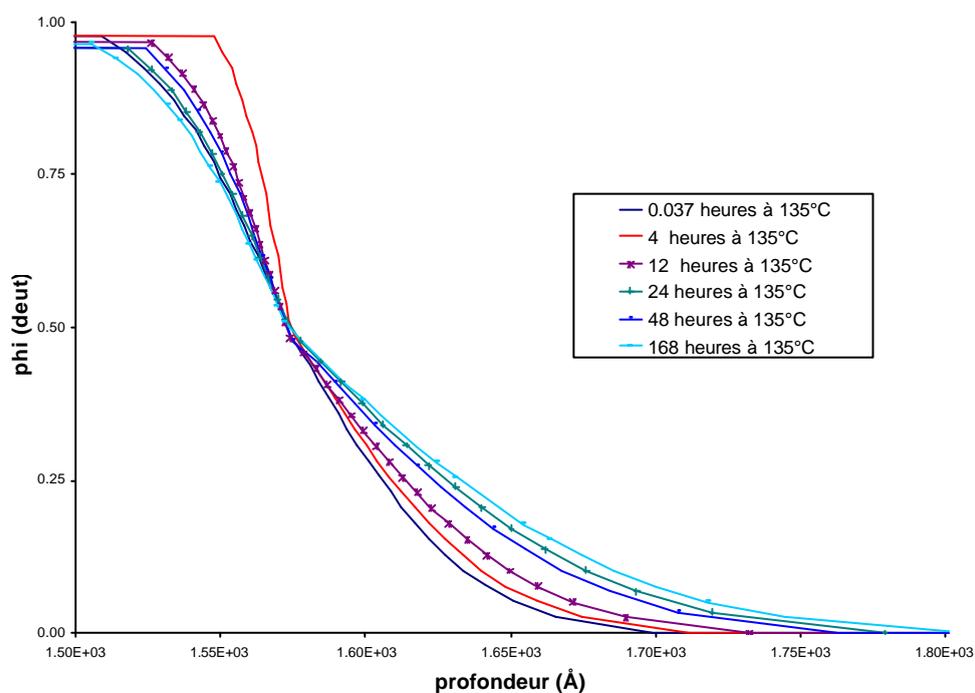


Figure 3-14 : variation des largeurs (a) du profil asymétrique représenté en (b) en fonction du temps de recuit pour $M_w=137000/N=170$

Influence de la masse

Dans notre modèle, après le plateau du régime 2, la largeur de l'interface augmente jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Cette valeur dépend du taux de réticulation du réseau et de la masse du fondu. Pour étudier la diffusion de chaînes de plus grandes masses sur une largeur raisonnable, il nous faut étudier des réseaux moins réticulés. Nous avons choisi une taille de

maille supérieure à la masse entre enchevêtrements, afin d'observer une pénétration plus profonde des chaînes.

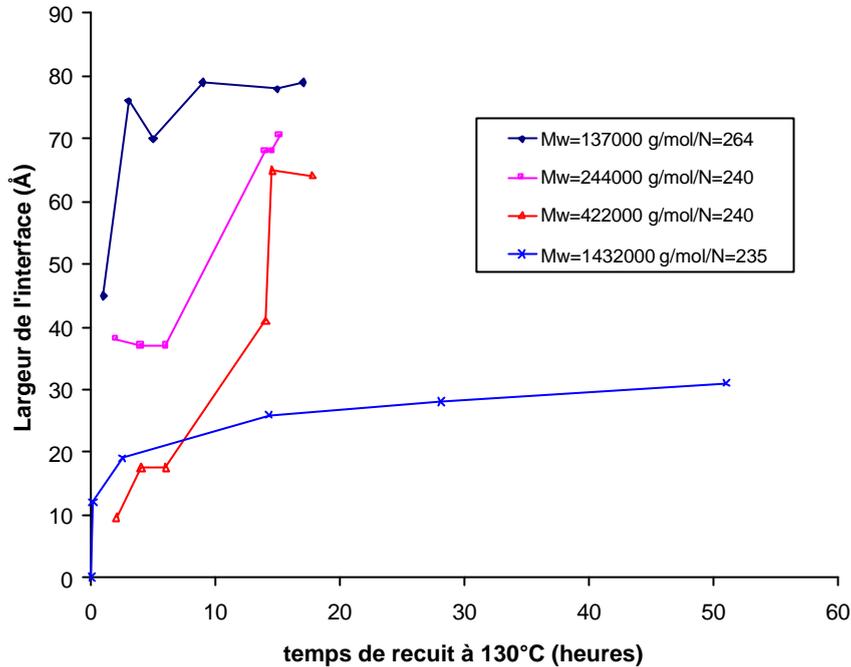


Figure 3-15 : Influence de la masse du fondu sur la largeur de l'interface dans le cas d'un réseau de taille de maille $N \sim 250$

Observons la Figure 3-15. Pour l'échantillon $M_w=137000$ g/mol, nous faisons l'hypothèse que dans le cadre de notre modèle, nous nous trouvons sur le plateau (Figure 3-15). Alors, pour les masses plus grandes, d'après nos résultats, plus la masse du fondu augmente, plus le plateau est bas et court. Ceci confirme bien l'hypothèse que l'existence du plateau est due aux réarrangements à l'interface. Quand la masse augmente, ceux-ci sont plus lents mais s'effectuent sur une profondeur moins grande, le réseau étant alors moins gonflé, ce qui compense.

Lorsque la masse est très grande ($M_w=1432000$ g/mol), la dynamique de réarrangement est très ralentie au point que l'on est sensible à la phase transitoire de création du plateau (Figure 3-15) dont la hauteur est proche du rayon de giration du réseau. Dans le cas d'une masse infinie de fondu,

Mark Geoghegan⁸ a calculé la largeur de l'interface ce qui donne dans l'hypothèse d'un profil en fonction erreur et d'un réseau de taille $N=235$:

$$s = \frac{1}{2p} \frac{2a}{\sqrt{6c}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2}{Nc_{H-D}} (3 - \ln 2)}} = 24 \text{ \AA} \quad (3-2)$$

avec $a=7 \text{ \AA}$ (longueur du segment de Kuhn), $\chi_{H-D}=2 \cdot 10^{-4}$ (paramètre d'interaction de Flory entre du polystyrène hydrogéné et deutérié), $N=235$ (taille de la maille du réseau)

Cette interface théorique est celle obtenue dans le cas d'une absence de diffusion en volume de chaînes dans le réseau. La largeur de l'interface résultant de la diffusion d'un fondu de masse $M_w=1432000$ s'en approche, ce qui confirme notre hypothèse sur l'origine du plateau (réarrangement des chaînes, impliquant un léger gonflement du réseau).

Après le gonflement rapide du réseau dans le fondu, on observe une diffusion des chaînes sur une largeur plus grande, dont la valeur dépend de la masse. Celle-ci est d'autant plus grande que la masse du fondu est petite. Ceci illustre bien que l'établissement de l'interface résulte bien d'un équilibre entre l'entropie des chaînes du fondu et l'énergie élastique du réseau.

Comme dans le sous-chapitre précédent, nous avons testé un profil asymétrique. L'asymétrie mesurée n'est pas très forte sauf pour le cas $M_w=244000 \text{ g/mol}$. Or d'après notre modèle, nous nous attendions à ce qu'elle soit plus importante. En effet, nous avons considéré les deux demi-interfaces comme indépendantes (l'une due au réseau l'autre au fondu), ce qui revient à placer le centre de l'interface (défini par $\phi=0.5$) à la frontière réseau/fondu. On devrait donc mesurer indépendamment une demi-largeur côté réseau et une demi-largeur côté fondu plus étroite dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur du rayon de giration du réseau. Expérimentalement, nous constatons que le « centre » de l'interface se déplace : il entre progressivement dans le réseau, la frontière réseau/fondu se déplace à cause du gonflement. C'est ce qui explique que les largeurs d'interface sont plus grandes que le rayon de giration du réseau et qu'on obtient des profils plutôt symétriques. Dans les représentations du profil de concentration du fondu, nous avons artificiellement centré les interfaces, pour mettre en valeur l'évolution de la largeur.

3.2.4 CONSTANTE DE DIFFUSION

Tentative de définition

Dans le cas d'une interface entre deux espèces mobiles identiques (à un marquage éventuel près), le profil est symétrique et assimilable à une fonction erreur. Pour un mouvement de

diffusion de Fick, la mesure de la constante de diffusionⁱ, D^* se déduit alors facilement de celle de la rugosité, σ :

$$D^* = \frac{\mathbf{s}^2}{2D^*t} \quad (3-3)$$

Ce sera le cas aux temps longs pour des petites chaînes de fondu, où on trouvera D^* constant. Toujours pour des chaînes identiques au marquage près, nous considérons une loi plus générale (par analogie avec le chapitre 1.2)ⁱⁱ :

$$\mathbf{s}^2 = 2D^*t^a \quad (3-4)$$

Dans le cadre du modèle de reptation, aux grands temps ($t \gg \tau_{\text{rep}}$), la constante de diffusion du centre de masse est inversement proportionnelle au carré de la masse du fondu.

Par analogie, on peut écrire D^* sous la forme suivante :

$$D^* = D_0 M_w^{-2} \quad (3-5)$$

où D_0 sera une variable indépendante de la masse si le modèle de reptation s'applique.

$$D_0 = \frac{\mathbf{s}^2}{2t} M_w^2 \quad (3-6)$$

Si la chaîne a un mouvement de reptation, elle suit une diffusion de Fick. D_0 est indépendant du temps et de la masse.

Si l'interface est complètement invariante dans le temps ($\sigma(t)$ indépendant de t), on trouvera D^* (et D_0) proportionnel à $1/t$. Ce sera le cas si on atteint l'équilibre de gonflement pour des chaînes grandes (perméation en volume et interface étroite). Bien sûr, on ne peut plus parler de mouvement de diffusion.

Nous avons introduit la constante de diffusion D_0 afin de déterminer quel type de diffusion nous avons : Rouse « ralenti », reptation, Fick ou fin de la diffusion (interface à l'équilibre de gonflement).

Une démarche de ce type a été adoptée par Green et al. à propos de l'observation de l'interface entre deux fondus⁴ (mesures par faisceau d'ions). Le coefficient de diffusion d'une chaîne de masse M dans une matrice de fondu de masse P dépend de P . Pour P suffisamment grand ($P > 200000$ /mol), il devient indépendant du poids de la matrice. En mesurant cette valeur limite de D_0 pour différents fondus de masse M (Tableau 3-XIII), on vérifie l'hypothèse d'un régime de reptation : D_0 est indépendant de M .

ⁱ Il s'agit de la constante de diffusion d'un marqueur D^* car le réseau et le fondu sont de natures chimiques différentes.

ⁱⁱ Par définitions, $\sigma^2(t) = \phi_n(t)$

Masse du fondu M (g/mol)	Coefficient de diffusion D_0 ($\text{cm}^2(\text{g/mol})^2\text{s}^{-1}$)
55000	3.80×10^{-6}
520000	3.82×10^{-6}
915000	3.74×10^{-6}

Tableau 3-XIII : Coefficient de diffusion D_0 d'un fondu de masse M dans une matrice de haut poids moléculaire P ($P > 200000$ g/mol) à une température de $T = 125^\circ\text{C}$ (d'après Green P. F. et Kramer E. J.⁴)

Application à nos données

Comme détaillé à l'instant, nous adoptons donc la même démarche que Green et al.⁴ afin de déterminer les différents régimes de diffusion des chaînes du fondu dans le réseau. D_0 est calculé à une température de 125°C et représenté en fonction du temps. Le cas échéant, si D_0 montre une variation systématique avec t, nous essayerons de mesurer sa pente (équation (3-6)).

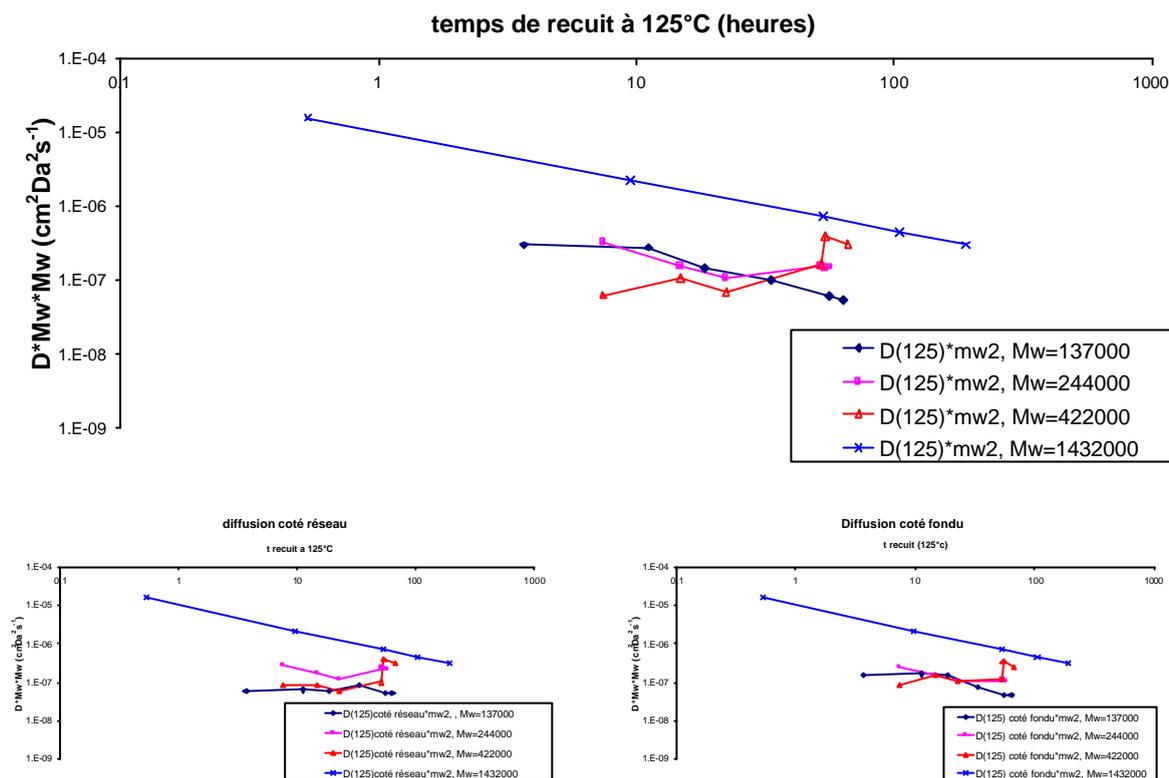


Figure 3-16 : diffusion d'un fondu de différentes masses dans un réseau de maille $N \sim 250$, dans le cas de profils symétrique (a) et asymétrique (b et c)

Cas d'un réseau lâche

En premier lieu, nous prenons le cas d'un réseau lâche (plus grande valeur de N utilisée, soit $N=264$). L'évolution de D_0 en fonction de la masse du fondu est représentée en Figure 3-16. On peut distinguer deux cas.

Masses intermédiaires.

Le premier regroupe un large éventail de masses, $M_w = 137\ 000$, $244\ 000$ et $422\ 000$. Aux incertitudes (très grandes) près, D_0 apparaît constant. Les valeurs, de l'ordre de $10^7 \text{ cm}^2(\text{g/mol})^2\text{s}^{-1}$, sont cependant inférieures d'un ordre de grandeur à celles pour l'interdiffusion entre deux fondus ($4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{g/mol})^2\text{s}^{-1}$ pour Green et collaborateurs⁴). Nous reviendrons sur cet ordre de grandeur, et discutons d'abord la variation $D_0(M)$. Comme $D_0(M)$ varie peu en fonction de M , il est tentant de faire l'hypothèse que les chaînes ont un mouvement de reptation. Le calcul de champ moyen qui conduit à une dynamique de reptation s'applique, les mécanismes comme la strangulation étant moyennés, avec éventuellement une conséquence sur le diamètre du tube.

Nous avons représenté également les résultats obtenus à partir d'un profil asymétrique, c'est-à-dire le coefficient D_0 de part et d'autre de l'interface (Figure 3-16, **b** et **c**). Le comportement D_0 indépendant de M d'un mouvement de reptation pour les masses intermédiaires est observé de la même façon. On constate simplement que la diffusion du fondu dans le réseau est un peu moins développée que celle du réseau dans le fondu.

Revenons aux ordres de grandeur de D_0 . Les valeurs de D_0 , $10^{-7} \text{ cm}^2(\text{g/mol})^2\text{s}^{-1}$ avec une barre d'erreur d'environ $\pm 1/2$ décade sont 40 fois plus petites que dans un fondu à la même température. Avons-nous donc bien une reptation usuelle ? Quelle est alors l'origine d'un tel ralentissement ? Nous verrons effectivement que des comparaisons avec d'autres mesures de diffusion fondu dans réseau donnent des valeurs seulement légèrement inférieures à celles du fondu dans fondu.

Ceci nous conduit à une interprétation plus simpliste : l'interface à l'équilibre est atteinte d'autant plus rapidement qu'elle est étroite, et que le réseau accepte très peu de chaînes en volume. Le régime **3** de notre modèle a donc été très rapide et se fusionne avec le régime **2**. Un très lent réarrangement du réseau est peut-être la cause d'une faible valeur de D_0 . Reste que la variation de D_0 indépendant de M est surprenante.

Grande masse.

Le deuxième cas correspond au fondu de très grande masse, on n'observe pas un tel mouvement : D_0 décroît avec le temps et sa valeur ne se superpose pas avec les précédentes. Nous pouvons tenter un début d'explication : pour cette masse, notre échelle de temps est « dilatée ». Normalisés par τ_{rep} , les temps de recuit n'occuperaient qu'un petit domaine de temps, sur lequel une représentation log-log peut artificiellement faire apparaître une pente quasi-constante. C'est tout à fait imaginable si l'on regarde la variation de $\sigma(t)$ en Figure 3-15. On peut penser à une expression du type :

$$s^2 = s_0^2 \left[1 - \exp\left(-D^* t / s_0^2\right) \right] \quad (3-7)$$

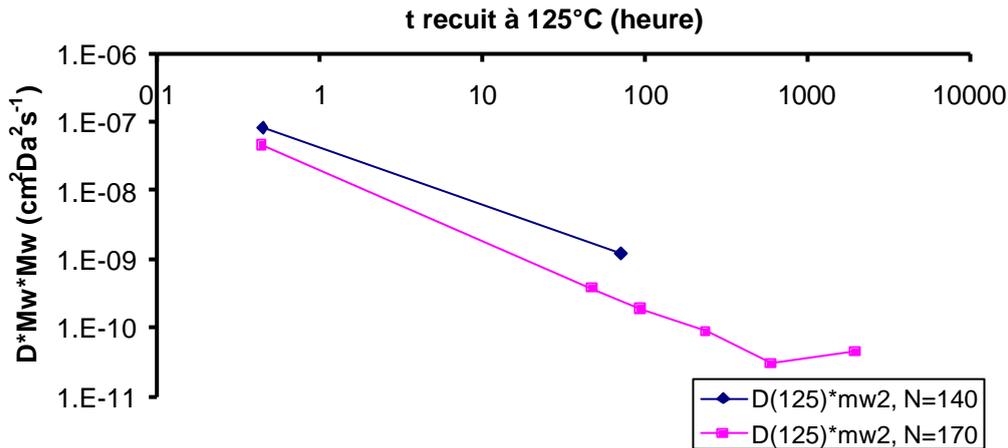
qui tend vers une valeur constante à t grand. En fait cette expression s'applique au mouvement du centre de masse pour la dynamique de Rouse d'une chaîne dans un tube¹⁰, c'est à dire un potentiel harmonique de largeur σ_0^2 .

Réseaux serrés.

On peut se demander si les chaînes de fondu de masse intermédiaire conservent un mouvement de reptation dans un réseau plus réticulé. Pour des réseaux où $N=140$ et $N=170$ nous avons à notre disposition une masse de 137 000, utilisée aussi pour $N=264$. L'autre

masse étudiée est très petite : 9900. Les variations de D_0 sont en Figure 3-17). On trouve une pente proche de -1 ($\sigma(t)$ indépendant de t). Un coefficient aussi faible montre que le réseau a une grande influence et ralentit considérablement les chaînes du fondu, même dans le cas de chaînes de petites masse. De plus D^* ne varie plus comme M^{-2} , et les valeurs de D_0 sont très faibles. On est probablement dans un domaine supplémentaire de réarrangements très lents.

a)



b)

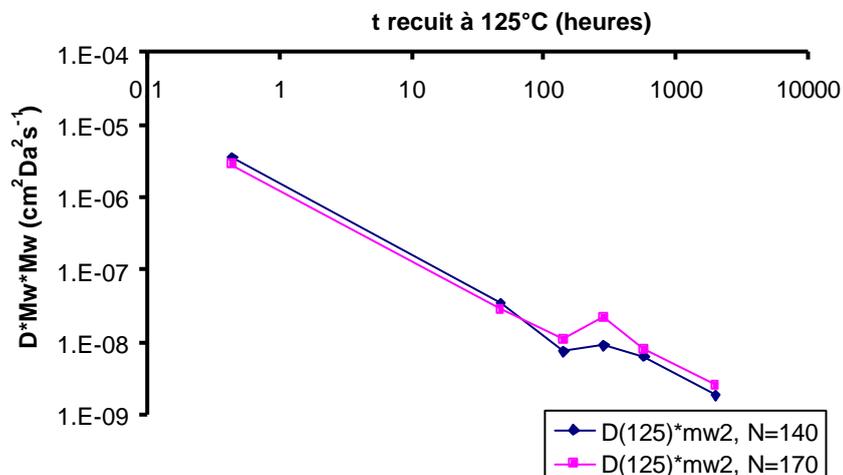


Figure 3-17 : influence de la taille du réseau dans le cas de profils symétriques (a et b) pour des fondus de masse $Mw=9900g/mol$ (a) et $Mw=137000g/mol$ (b).

Comparaison avec des résultats précédents

M. Geoghegan a effectué des mesures de coefficient de self-diffusion en utilisant la méthode de faisceau d'ions¹¹, sur un système analogue au nôtre. Mais la situation est différente : l'autodiffusion est mesurée en mettant en contact deux couches de réseaux, l'une ayant emprisonné des non deutériées, l'autre des chaînes libres deutériées. Le mouvement

d'une chaîne à travers l'interface ne modifie pas le gonflement local du réseau, puisqu'elle est remplacée par une autre chaîne provenant de l'autre côté de l'interface. Il n'y a donc pas de valeur limite à l'interface créée. Ce qui est très différent de notre cas, où le réseau doit gonfler au fur et à mesure de la diffusion, et où l'on atteint une valeur limite : nous ne mesurons donc pas les mêmes grandeurs. Pour un réseau de maille $N=207$, en se ramenant à une température de 125°C , M. Geoghegan trouve une valeur de $D^*M_w^2$ constante et égale à $8.8 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} (\text{g/mol})^2\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. Il constate donc, par rapport aux fondus, un ralentissement de la dynamique des chaînes du fait du réseau. Mais ses valeurs restent plus élevées que les nôtres d'un ordre de grandeur. L'essentiel de cette différence provient sans doute de la différence de situation.

M. Antonietti¹² et H. Sillescu ont, eux aussi, mesuré le coefficient d'auto-diffusion de chaînes de fondu fluorescentes (méthode de type FRAP, recouvrance de fluorescence après photoblanchiment) dans un réseau. Les points de réticulation résultent comme les nôtres d'une réaction de Friedel-Craft, mais en une seule étape : le réseau est obtenu par séchage d'un gelⁱⁱⁱ qui est synthétisé à partir d'une solution de polystyrène. Les auteurs préparent leurs échantillons en broyant le fondu avec le réseau puis en recuisant le tout. Ils mesurent la constante d'auto-diffusion en fonction du taux de réticulation pour deux états de préparation du réseau : l'un synthétisé à partir d'une solution diluée de polystyrène, l'autre à partir d'une solution concentrée. Ils observent une diminution de la constante de diffusion pour les réseaux les moins réticulés ($N>50$) et synthétisés à partir d'une solution concentrée. Ils montrent ainsi que l'état de préparation du réseau a une influence : en réticulant une solution concentrée, on piège des points d'enchevêtrement ; la chaîne a alors un mouvement de reptation « confiné » ou mouvement de strangulation. Toutefois, les valeurs mesurées par les auteurs ne sont pas très inférieures aux coefficients d'auto-diffusion qu'ils mesurent dans le cas d'un fondu¹³ et sont supérieures à ce que nous mesurons : à 177°C , pour un fondu de masse $M_w=17700$, avec un réseau $N=200$, M. Antonietti et H. Sillescu mesurent $D=2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$, ce qui, ramené à 130°C , donne $D=7 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ou encore $D^*M_w^2=1.41 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/(\text{g/mol})^2/\text{s}$, ce qui est plus élevé que les valeurs que nous obtenons. Ces valeurs sont en fait bien plus élevées que celle de Green pour des fondus. Ce que l'on peut en garder est la faible différence entre fondu et réseau. Notons que M. Antonietti et H. Sillescu effectuent leurs mesures avec un fondu de petite masse, à des températures élevées (supérieures à 177°C) ce qui peut entraîner des ruptures de chaînes dans le réseau et notamment au niveau des points de réticulation. De plus, comme nous synthétisons notre réseau « à l'état sec », nous emprisonnons sans doute un plus

ⁱⁱⁱ Nous rappelons qu'un gel est un réseau gonflé de solvant.

grand nombre de points d'enchevêtrement que ces auteurs. De toute façon, comme pour Mark Geoghegan, ces auteurs mesurent un coefficient d'auto-diffusion, ce qui n'est pas notre cas.

En résumé les mesures d'auto-diffusion ne révèlent pas des différences entre la self-diffusion d'une chaîne linéaire dans une matrice de grande masse et dans un réseau. Les différences avec l'interdiffusion que nous étudions sont, sans doute en premier lieu, liées au fait que l'interdiffusion impose un gonflement du réseau, qui devient rapidement limité quand les masses deviennent grandes, ou la réticulation forte.

3.2.5 RESUME.

Nous venons d'étudier la dynamique de formation de l'interface entre un fondu (caractérisé par sa masse M_w) et un réseau (caractérisée par la masse de la maille M_c).

Nous avons deux situations. La première correspond au cas $M_w < M_c$. La dynamique de formation se déroule en trois étapes. Tout d'abord, nous avons la formation rapide d'une interface étroite suivie d'un arrêt de la dynamique (formation d'un plateau). Nous proposons comme explication de cet «arrêt» la réorganisation des mailles du réseau, conséquence du gonflement en surface du réseau par les chaînes du fondu. Ensuite, la dynamique reprend. Cette reprise correspond à une diffusion en volume des chaînes du fondu dans le réseau. Au cours de notre étude, nous n'avons pas observé d'états d'équilibre. Il est possible que le système atteigne un état d'équilibre pour des largeurs d'interface beaucoup plus grandes.

La deuxième situation correspond au cas $M_w > M_c$. Comme dans le cas précédent, nous observons l'existence d'un plateau au cours de la formation de l'interface. Mais ensuite, l'interface tend vers un état d'équilibre. Si le réseau est lâche, et si la masse du fondu n'est pas trop grande, nous observons alors un mouvement des chaînes qui ressemble à de la reptation (ou plutôt peut-être de strangulation « moyennée »), puisque le coefficient de diffusion varie en M^2 . La cinétique observée est beaucoup plus lente que dans le cas de l'interdiffusion entre deux fondus. L'origine de ce ralentissement provient peut-être du fait que le réarrangement du réseau et le confinement freinent la progression des chaînes.

Pour une plus grande masse, ou des réseaux serrés, on observe que la constante de diffusion des chaînes ne suit plus un comportement analogue à celui de la reptation^{iv}. Tout se déroule comme si la chaîne avait une dynamique de Rouse mais très ralentie par son environnement.

^{iv} le coefficient de diffusion n'est plus inversement proportionnel au carré de la masse du fondu

Il apparaît donc que le réseau a une influence très importante sur la dynamique des chaînes. Cette influence se traduit par un ralentissement des chaînes et une dilatation des échelles de temps. Elle est probablement liée ici au problème de gonflement. L'influence nettement moins importante de la réticulation sur la self-diffusion (pas de gonflement) rapportée dans la littérature le suggère également. Après cette étude, il nous semble que les temps caractéristiques d'une selfdiffusion tels que τ_R et τ_{rep} n'auraient alors plus grande signification. Nous avons mis en évidence que pour $M_w > M_c$, la largeur de l'interface atteint au cours du temps une valeur à l'équilibre. C'est ce qui va nous être utile pour les mesures d'adhésion comme nous allons le voir par la suite.

¹ Karim A., Mansour A., Felcher G. P., Russell T. P. Phys. Rev B, 1991, 42, 6846-6849

² Stamm M., Hüttenbach S., Reiter G., Springer T., Europhys. Lett. 1991, **14** (5), 451-456

³ Reiter G. and Steiner U., J. Phys. II, 1991, 1, 659-671

⁴ Green P. F. and Kramer E. J., Macromolecules 1986, 19, 1108-1114

⁵ Karim A., Felcher G. P., Russel T. P., Macromolecules 1994, 27, 6973-6979

⁶ Welp K. A., Wool R. P., Satija K. S., Pispas S., Mays J., Macromolecules **1998**, 31, 4915-4925

⁷ Doi M. et Edwards S. F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications

⁸ M. Geoghegan, F. Boué, G. Bacri, A. Menelle, and D. G. Bucknall, Eur. Phys. J. B **3**, 83-96 (1998)

⁹ M. Geoghegan, C. J. Clarke, F. Boué, A. Menelle, T. Russ, and D. G. Bucknall, Macromolecules; 1999; **32** (15); 5106-5114.

¹⁰ T. Vilgis, F. Boué, J. Pol. Sci. Polymer Physics Ed., **26**, 2291 (1988)

¹¹ Russ T., Brenn R., Abel F., Boué F., M. Geoghegan, en préparation

¹² Antonietti M. and Sillescu H., Macromolecules 1985, **18**, 1162-1166

¹³ Antonietti M., Coutandin J., Grütter R. and Sillescu H., Macromolecules 1984, **17**, 798-802

4 MESURES D'ADHESION DE L'INTERFACE FONDU/RESEAU

4.1 Energie d'adhésion

4.1.1 LES MESURES STATIQUES

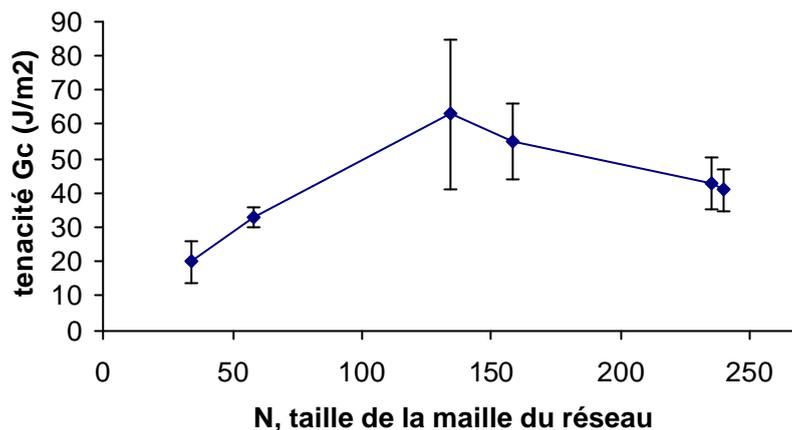
Ici nous présentons les mesures statiques d'adhésion à l'interface entre un fondu et un réseau. Ces mesures sont réalisées après un temps suffisamment long pour que la fracture soit considérée comme à l'équilibre (en pratique, 24 heures). Nous avons étudié deux interfaces : la première est constituée de deux couches minces de fondu et de réseau, la seconde d'une couche épaisse de fondu et d'une couche mince de réseau.

Couches minces

Influence de la taille de maille

Dans le Tableau 4-I, nous avons représenté la variation de l'énergie d'adhésion pour différents échantillons constitués d'un réseau et d'un fondu considéré comme polydisperse polydisperse ($M_w=250\ 000$), pris en sandwich entre deux plaques de substrat (polydisperse, $M_w=250\ 000$).

Pour les réseaux très réticulés, l'énergie est faible, ce qui n'est pas le cas pour les réseaux moins réticulés. Il semblerait que la courbe passe par un maximum, mais les grandes barres d'erreur incitent à une certaine prudence. De plus, nous avons une certaine différence entre les échantillons : les réseaux synthétisés en fin de thèse comme $N=235$ ont une distribution de la taille des mailles certainement plus homogènes. Les processus de fabrication des échantillons ont eux aussi été modifiés, mais on observe quand même une montée de l'énergie d'adhésion quand la taille de la maille augmente.

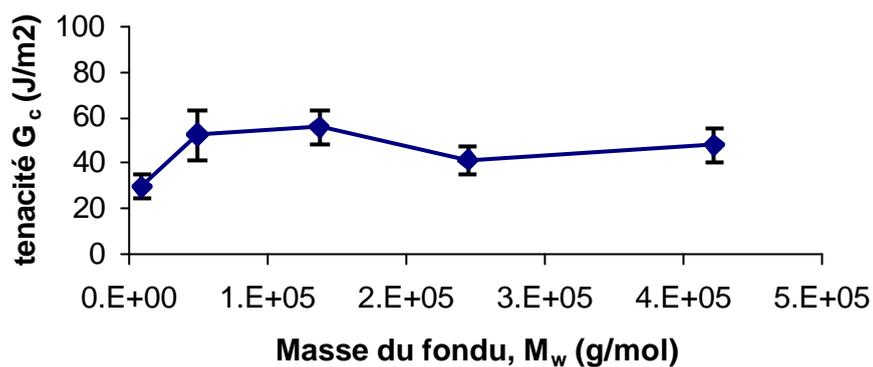


N, Taille de la maille	G _c (J/m ²)	Ecart type
N=34	20	6
N=58	33	3
N=134	63	22
N=158	55	11
N=235	43	7.7
N=240	41	6.13

Tableau 4-I : influence de la taille de la maille sur l'énergie d'adhésion pour des échantillons constitué d'un réseau de maille N

Influence de la masse du fondu

Dans le Tableau 4-II, nous avons reproduit les valeurs que nous avons mesurées dans le cas de couches minces. On observe que l'énergie de l'interface est faible dans le cas de l'interface avec un fondu de petite masse. Probablement, le fondu a préférentiellement gonflé le réseau au détriment des chaînes du substrat. Pour les autres échantillons, cette valeur augmente vers une valeur moyenne de 50 J/m².



Echantillon	G_c (J/m ²)	Ecart type
$M_w=9000/N=264$	29.5	5.2
$M_w=49000/N=264$	52.6	11.0
$M_w=137000/N=264$	55.9	7.5
$M_w=244000/N=240$	41.3	6.1
$M_w=422000/N=240$	47.9	7.1

Tableau 4-II : résultats de fracture dans le cas de l'interface entre un réseau et une couche mince

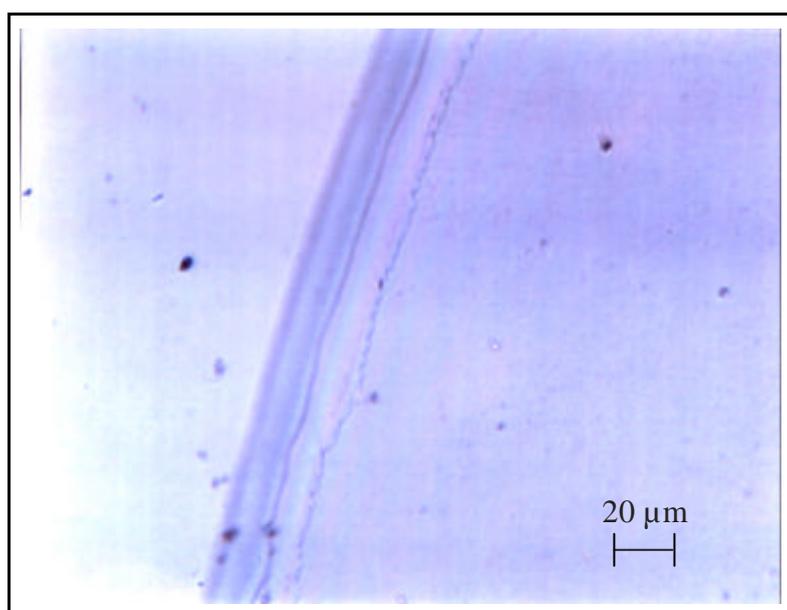


Figure 4-1 : Vue de dessus du front de fissure d'un échantillon $M_w=9000/N=264$ (microscopie optique). La fracture se propage de la droite vers la gauche. On distingue la zone de craquèlement de mode I (bande légèrement foncée).

Une observation au microscope illustre les données du Tableau 4-II. Pour l'échantillon $M_w=9000/N=264$ (Figure 4-1), on observe préférentiellement une propagation par craquèlements de mode I à l'interface. Pour les autres échantillons dont l'énergie d'adhésion est plus élevée, on rencontre aussi un mode de propagation par craquèlement avec une mixité de mode (Figure 4-2). Ce mode est caractérisé par l'apparition de micro-fissures vers le substrat. Celles-ci apparaissent à intervalle régulier dans l'échantillon. Elles peuvent conduire à la formation d'une structure en bande.

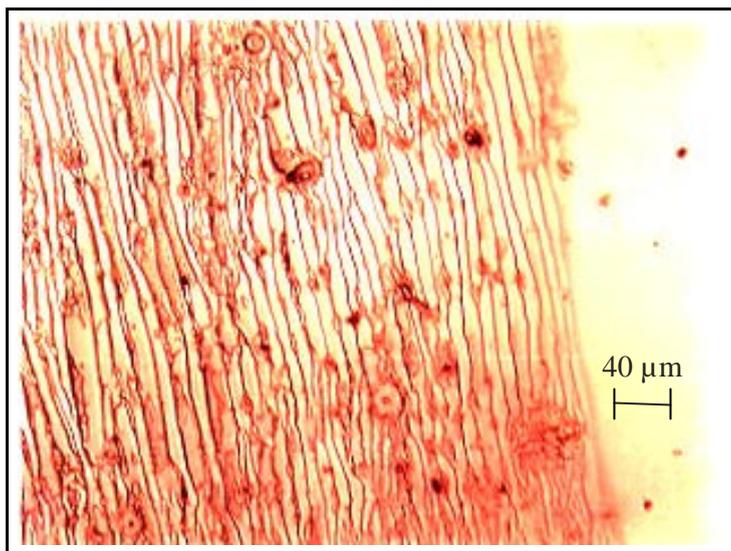


Figure 4-2 : Vue de dessus du front de fissure d'un échantillon $M_w=244000/N=250$ (microscopie optique). La fracture se propage de la gauche vers la droite. On distingue les déviations de fissure, dues aux propagations de mode II.

L'ensemble de ces premières données présente une certaine cohérence : une faible dépendance en masse. Pour interpréter ces résultats, nous avons eu recours à une autre technique pour mesurer le profil de concentration du deutérium en surface des échantillons après fracture, il s'agit des mesures de faisceau d'ions que nous discutons dans le chapitre suivant. En résumé, ces mesures, difficiles à analyser en raison de la rugosité des échantillons, ont mis en évidence que le deutérium était fortement mélangé avec le substrat, et qu'ainsi les chaînes polydispense ont diffusé dans la couche **mince** monodisperse deutériée. Ce résultat après réflexion est prévisible car les temps de recuit utilisés pour la fabrication des échantillons sont très supérieurs aux temps terminaux des chaînes que nous avons utilisées.

Pour limiter l'influence du substrat dans nos échantillons, nous avons utilisé des couches épaisses de polymère monodisperse. C'est le sujet du chapitre suivant.

Couches épaisses

Afin de limiter l'influence des chaînes provenant du substrat, nous avons déposé sur le réseau des couches «épaisses » de fondu, d'épaisseur supérieure à $2\ \mu\text{m}$, au lieu de $2000\ \text{Å}$ à $4000\ \text{Å}$ pour les couches minces. Nous avons conservé pour la couche de réseau le choix d'une couche mince, car on ignore si les réactions de réticulation se déroulent de la même manière pour des films minces et épais.

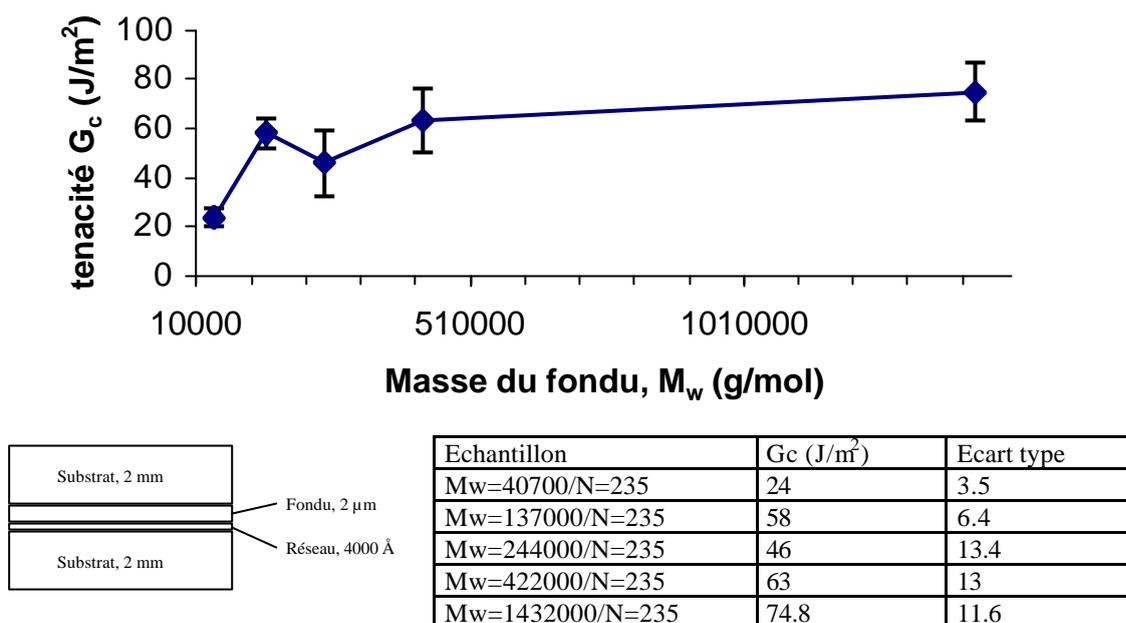


Tableau 4-III : Energie d'adhésion d'une interface entre un réseau et une couche épaisse

Les mesures d'énergie d'adhésion mettent en évidence une influence de la masse des chaînes du fondu.

Pour le cas de chaînes partiellement enchevêtrées ($M_w=40\,700$ g/mol), on trouve une énergie plus faible qu'en couche mince avec une étroite distribution. Les visualisations par microscopie optique montrent que l'on rencontre une propagation par craze où les deux modes de propagation coexistent. Dans le cas d'une mixité de mode, les micro-fissures dans le substrat forment une structure en bande dont l'espacement est très régulier (Figure 4-3).

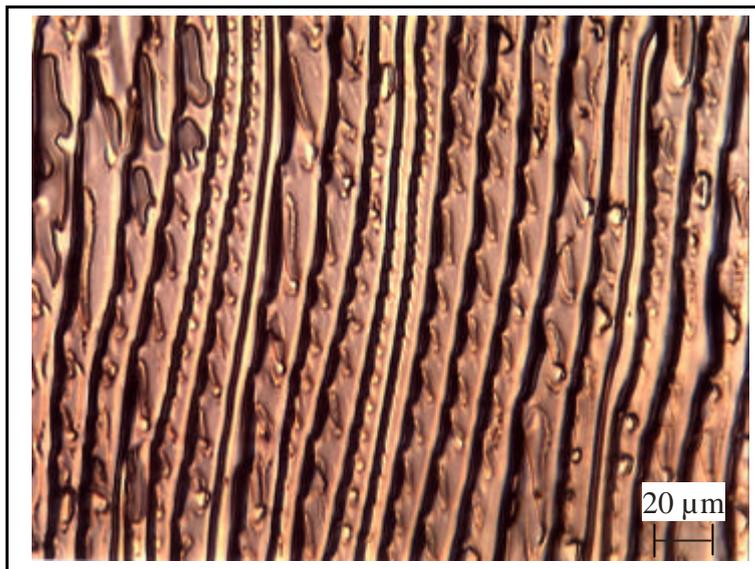


Figure 4-3 : Vue de dessus du front de fissure d'un échantillon $M_w=40700/N=235$ (microscopie par transmission). La fracture se propage de la gauche vers la droite. On distingue les déviations de fissure dues aux propagations de mode II.

Pour les autres échantillons, l'énergie de fracture augmente rapidement vers une valeur autour de 60 J/m^2 . Pour le cas du fondu de très grande masse, elle tend vers 75 J/m^2 . En augmentant la masse des chaînes du fondu, on assiste donc à un renforcement de l'interface, ce qui semble être contradictoire avec la diminution de la largeur de l'interface observée au chapitre précédent.

4.1.2 LES MESURES DYNAMIQUES

Nous venons de voir que les mesures statiques fournissent des valeurs d'énergie de fracture assez faibles devant d'autres valeurs de la littérature en particulier pour les interfaces fondu/fondu. Pour confirmer ces valeurs, nous avons effectué des tests en pressant des échantillons ne comportant pas de réseau : nous obtenons des énergies faibles dans ce cas aussi. Par exemple, pour un sandwich constitué simplement de deux plaques pressées l'une contre l'autre 20 minutes à 130°C , on trouve 37 J/m^2 . Or d'après la littérature, on s'attendrait à une valeur plus élevée (jusqu'à 300 J/m^2). Cette différence vient du fait qu'habituellement, les mesures sont dynamiques : on propage la fracture en avançant la lame à vitesse constante ($5 \mu\text{m/s}$ pour nos essais ultérieurs), dont nous mesurons la longueur de la fracture. Quand on arrête d'avancer la lame (ce qui correspond aux mesures de statique), des mécanismes lents de dissipation de l'énergie de la fracture au sein du matériau interviennent. Ces mécanismes sont actuellement mal compris du fait de leur complexité mais ils se traduisent par une avancée de la fracture aux temps longs. Il en résulte une diminution de l'énergie d'adhésion. Pour la quantifier, nous avons donc effectué une mesure dynamique d'un échantillon identique

(provenant de la même plaque). Le résultat est représenté sur la Figure 4-4. Les valeurs mesurées oscillent entre deux paliers : 60 et 110 J/m². Cette oscillation est caractéristique d'une propagation par *stick-slip*, que l'on retrouve aussi dans le cas de deux polymères non miscibles, interconnectés par un copolymère dibloc aléatoire¹. Nous trouvons alors des énergies significativement plus élevées et plus conformes à la littérature.

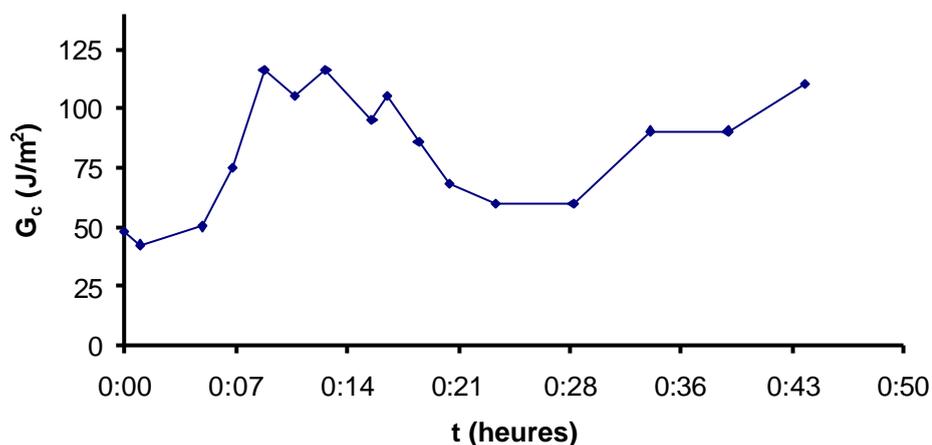
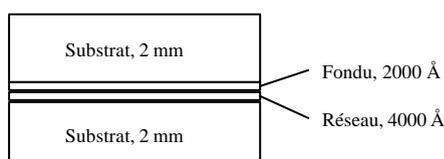
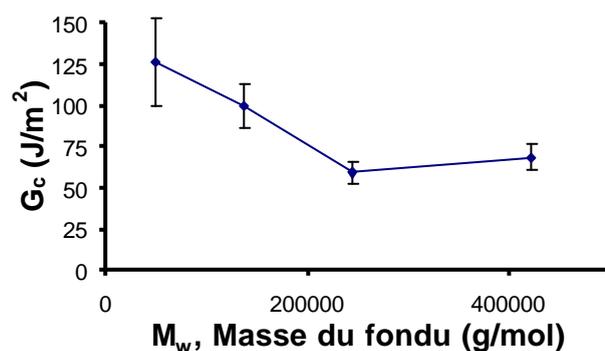


Figure 4-4 : mesure en dynamique d'un échantillon constitué de deux plaques de polystyrène, moulées ensemble à 130°C pendant 20 minutes sous 40 bar.

Nous avons donc dans la mesure du possible effectué de nouvelles mesures mais cette fois dynamiques des échantillons précédents.

Couches minces



Echantillon	G _c (J/m ²)	Ecart Type
M _w =49000/N=264	126	27
M _w =137000/N=240	99	13
M _w =244000/N=244	59	7
M _w =422000/N=244	68	8

Tableau 4-IV : mesures de dynamique pour une vitesse de lame de 5 μm/s dans le cas de couches minces

Les mesures de dynamique (Tableau 4-IV) sont assez différentes de celles effectuées en statique (Tableau 4-II). Dans le cas des chaînes du fondu de masse moyenne

($M_w=49000$ g/mol ou 137000 g/mol), les mesures expérimentales (Figure 4-5, a et b) montrent de grandes variations.

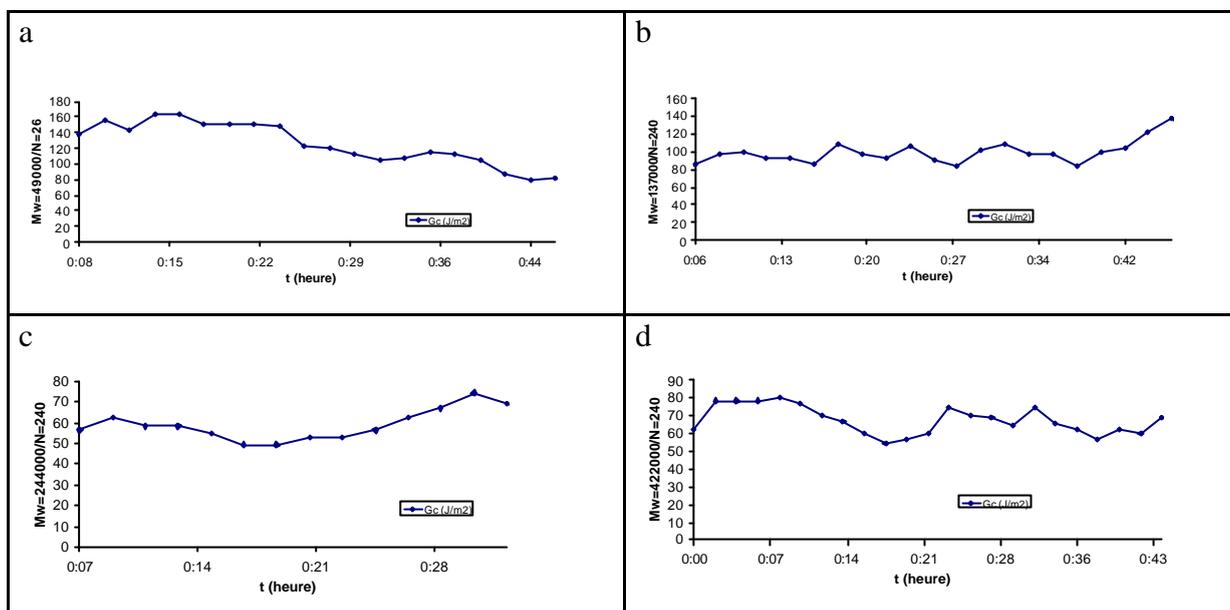


Figure 4-5 : propagation d'une fracture en dynamique ($V=5$ μ m/s) pour les échantillons $M_w=49000$ g/mol / $N=264$ (a), $M_w=137000$ g/mol / $N=240$ (b), $M_w=244000$ g/mol / $N=240$ (c), $M_w=422000$ g/mol / $N=240$ (d)

ce qui signifie que la localisation de la fracture est mal définie. Ceci n'est pas surprenant vu que l'interdiffusion substrat/fondu monodisperse est importante, ce qui risque de polluer l'interface.

Pour les deux autres échantillons (Figure 4-5, c et d), on s'attend effectivement à une influence moins grande du substrat. Les mesures sont effectivement plus régulières, illustrant une localisation mieux définie de la fracture.

Cette analyse demeure biaisée, dans la mesure où le substrat pollue l'interface. Cependant, ces mesures illustrent le fait que la vitesse joue un rôle important dans les mécanismes de dissipation de l'énergie au cours de la propagation de la fracture.

Couches épaisses

Les mesures de dynamique (Tableau 4-V) confirment le sens général des mesures statiques (Tableau 4-III) : une augmentation de l'énergie d'adhésion lorsque l'on passe d'une masse de 137000 à 422000 . Les variations des résultats de dynamique suivent celles déjà obtenues en statique (baisse d'énergie pour $M_w=244000$ (Figure 4-6,c)).

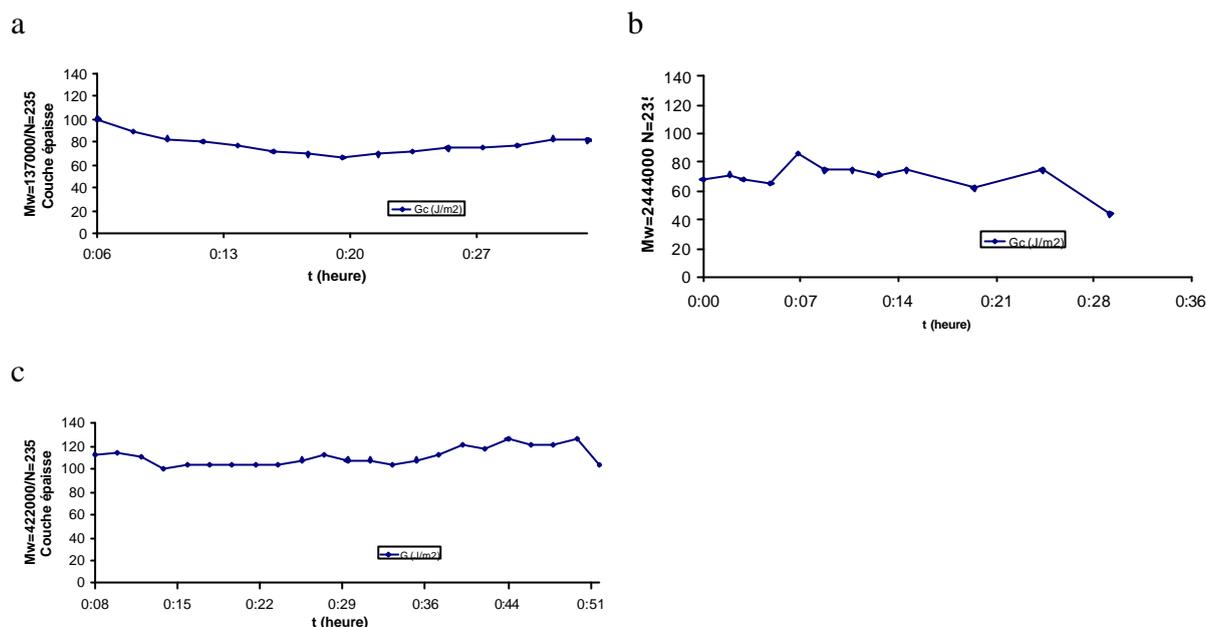
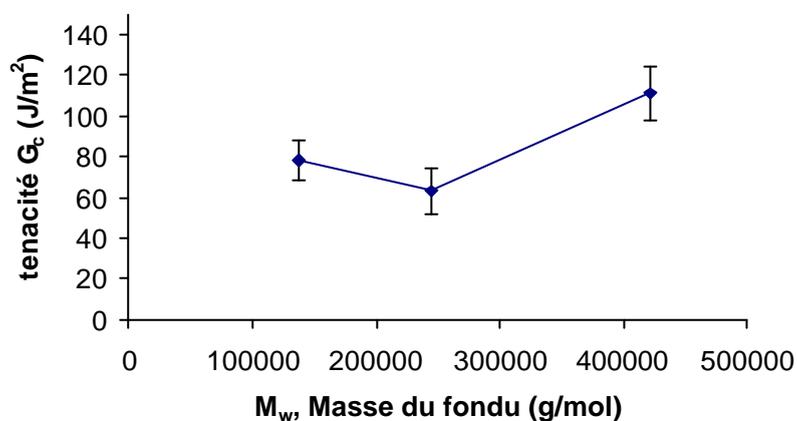


Figure 4-6 : propagation d'une fracture en dynamique ($V=5 \mu\text{m/s}$) pour les échantillons $M_w=137000 \text{ g/mol} / n=235$ (a), $M_w=244000 \text{ g/mol} / N=235$ (b), $M_w=422000 \text{ g/mol} / N=235$ (c)

Pour les masses élevées, on retrouve une forte augmentation qui se révèle être spectaculaire (111 J/m^2 pour $M_w=422000 \text{ g/mol}$).



Echantillon	G_c (J/m ²)	Ecart Type
$M_w=137000/N=235$	78	9.7
$M_w=244000/N=235$	63	11
$M_w=422000/N=235$	111	13.3

Substrat, 2 mm

 Substrat, 2 mm

— Fondu, 2 μm
 — Réseau, 4000 Å

Tableau 4-V : mesures de dynamique pour une vitesse de lame de $5 \mu\text{m/s}$ dans le cas de couches épaisses

4.1.3 CONCLUSION

Les mesures d'adhésion dans le cas de couches mince s'expliquent par la pollution de l'interface par les chaînes du substrat. Malgré cette pollution, nous observons une diminution

de l'énergie d'adhésion dans le cas d'un fondu de petite masse. Nous supposons que le réseau retient ces petites masses à l'interface en les « emprisonnant ». Pour le vérifier, il faudrait connaître la distributions en masse à l'interface de ces chaînes.

Un résultat de ce chapitre est la différence entre les mesures statiques et dynamiques. Ce fait expérimental met en évidence l'existence de mécanismes de dissipation visco-plastiques de l'énergie de fracture très lents mais efficaces (comme l'illustre le cas du $M_w=422000$ g/mol).

Il est probable que même pour les cas de couches épaisses, comme le montre les mesures de faisceau d'ion, le substrat joue un rôle important dans ces mécanismes.

Le résultat important de ce chapitre est que l'on mesure une augmentation de l'énergie d'adhésion quand M_w augmente, alors que la largeur de l'interface décroît. Nous y reviendrons dans les chapitres suivants.

4.2 Faisceau d'ions

4.2.1 LES MESURES D'ERDA

Couches minces

Influence de la masse du fondu

Pour les échantillons constitués de couches minces, nous avons fait des mesures d'ERDA, car cette technique nous semble plus adaptée.

Pour le fondu de masse 9000 g/mol (Figure 4-7), le signal dû au deutérium et attendu au-dessous du canal 110 est presque nul. Cela signifie que le deutérium a disparu. Cela est possible si l'essentiel des chaînes a diffusé dans le substrat. Nous observons que le signal dû à l'hydrogène (qui compose le substrat de nos échantillons).

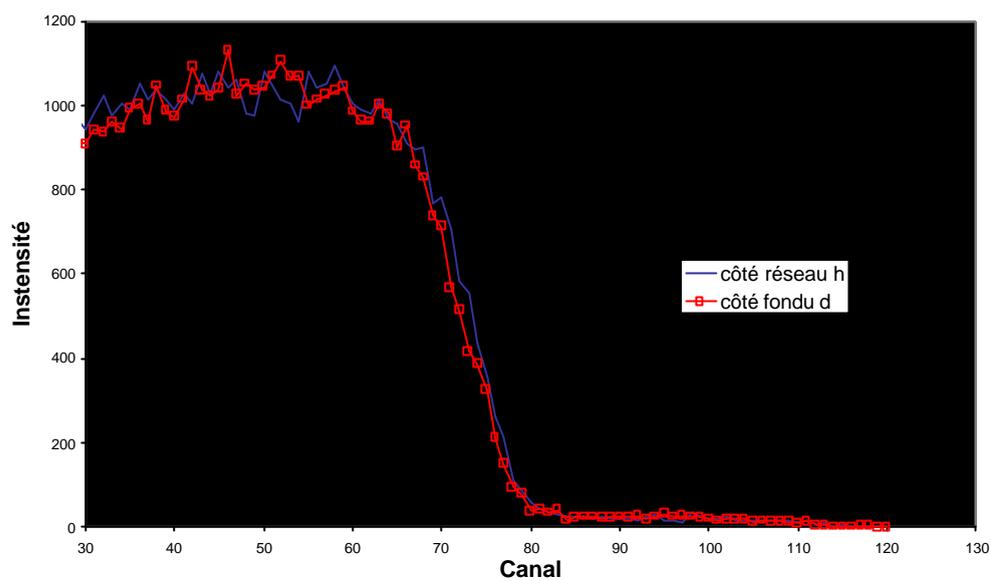


Figure 4-7 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=240$ et de fondu d $M_w=9000$ g/mol

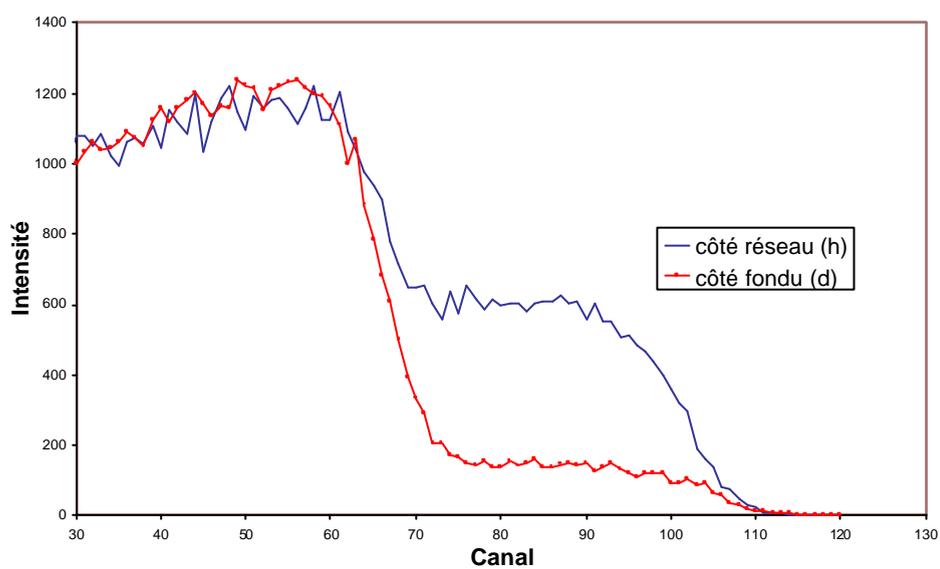


Figure 4-8 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=264$ et de fondu d $M_w=49\ 000$ g/mol

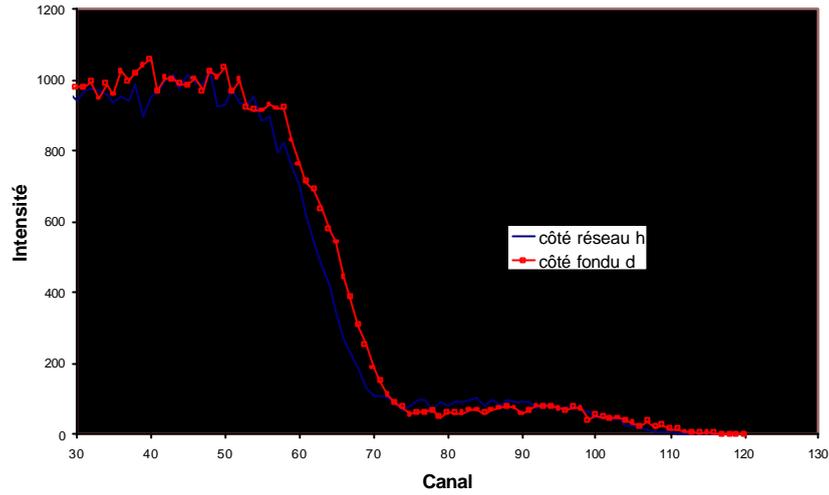


Figure 4-9 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=240$ et de fondu d $M_w=137\,000$ g/mol

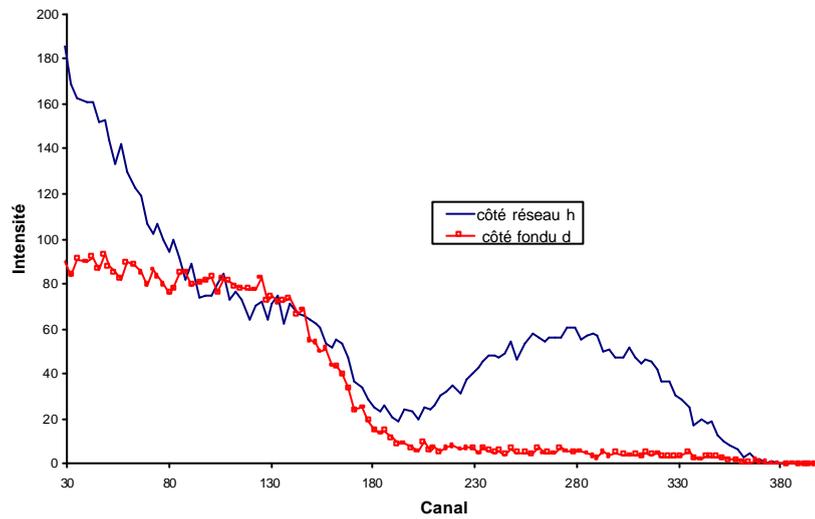


Figure 4-10 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=244\,000$ g/mol

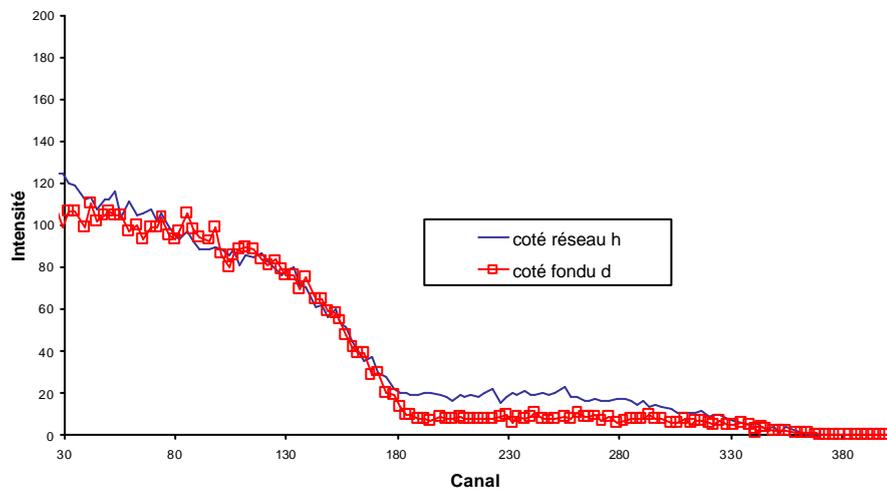


Figure 4-11 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d

$$M_w=422\ 000\ \text{g/mol}$$

Dans le cas du fondu de masse $M_w=49000\ \text{g/mol}$ (Figure 4-8), on retrouve du deutérium des deux côtés, mais surtout du côté du réseau (environ quatre fois plus). *Donc, la fracture pourrait se propager plutôt à l'interface entre le fondu et le substrat, mais toujours dans la couche de fondu.* Pour le fondu de masse $137000\ \text{g/mol}$ (Figure 4-9), le pic dû au deutérium est faible des deux côtés. Dans le cas du fondu $M_w=244000\ \text{g/mol}$ (Figure 4-10), la présence d'une bosse centrée sur le canal 280 indique la présence d'une quantité importante de deutérium du côté du réseau. Dans le cas du fondu de masse $M_w=422000\ \text{g/mol}$ (Figure 4-11), on retrouve une faible détection de deutérium, légèrement supérieure du côté du réseau.

Couches épaisses

Les mesures d'ERDA de l'échantillon constitué d'une couche épaisse de fondu de masse $M_w=40700\ \text{g/mol}$ (Figure 4-12) montrent la présence d'un épaulement large de deutérium du côté où l'on a déposé le réseau hydrogéné et d'une bosse très large formant un plateau correspondant au deutérium du côté du fondu (*ce qui traduit la présence d'une couche épaisse deutériée*). Elles sont différentes de celles obtenues dans le cas d'une couche mince (Figure 4-8).

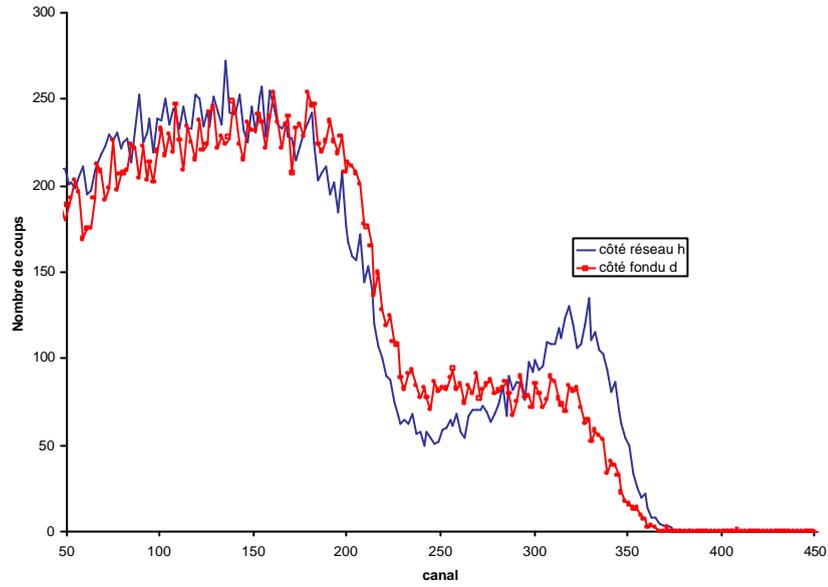


Figure 4-12 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=40\ 700$ g/mol épais

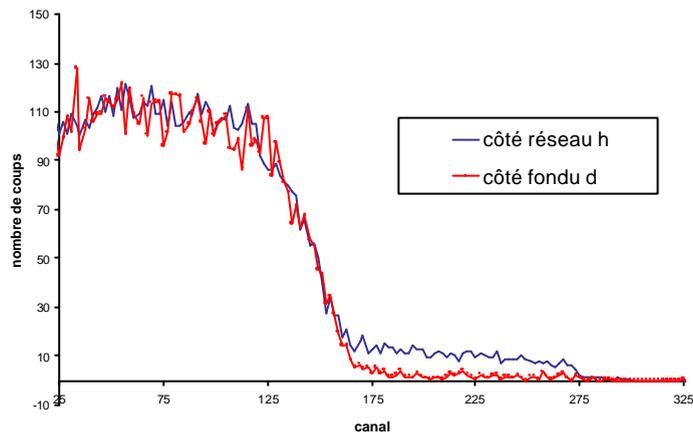


Figure 4-13 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=137\ 000$ g/mol épais

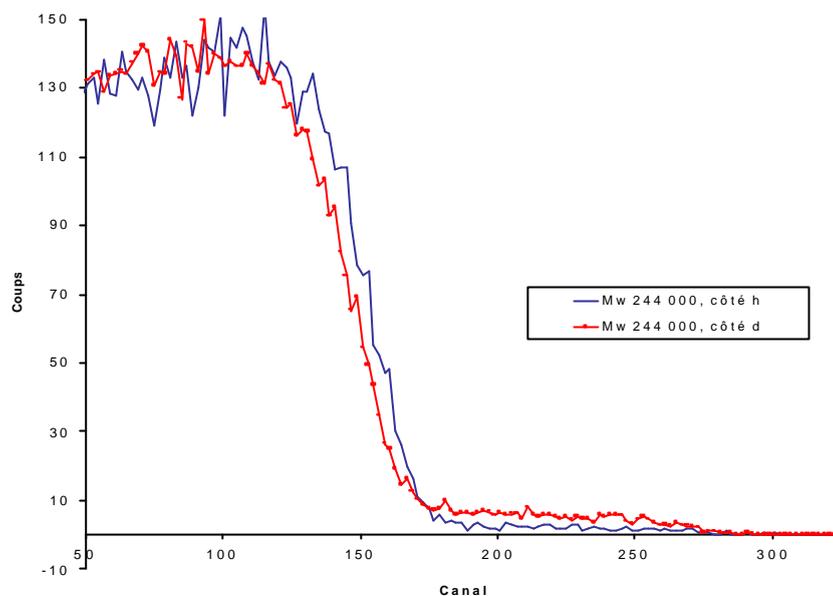


Figure 4-14 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=244\ 000$ g/mol épais

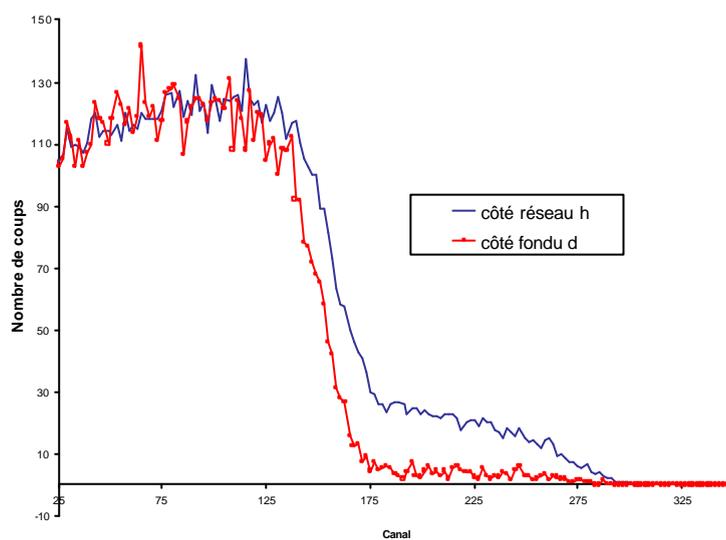


Figure 4-15 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=422\ 000$ g/mol épais

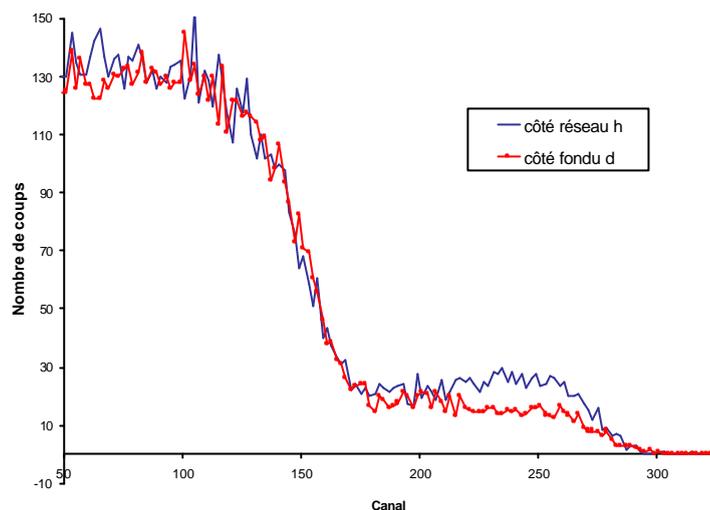


Figure 4-16 : courbes d'ERDA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=1\,432\,000$ g/mol épais

Pour comprendre un peu mieux ces résultats, nous avons effectué des mesures d'ERDA pour les autres échantillons à couche épaisse (Figure 4-13 à Figure 4-16). Pour le cas du fondu de masse $137\,000$ g/mol (Figure 4-13), nous obtenons une courbe similaire à celle obtenue dans le cas d'une couche mince (Figure 4-9). Nous remarquons que l'on retrouve surtout du deutérium du côté réseau (présence d'un plateau d'intensité uniforme).

Pour le fondu de masse $M_w=244\,000$ g/mol (Figure 4-14), contrairement à son homologue couche mince (Figure 4-10), l'intensité des canaux spécifiques au deutérium est faible. Toutefois, nous observons un décalage des canaux dans la montée du pic de l'hydrogène. Nous retrouvons un décalage plus prononcé pour l'échantillon de masse $M_w=422\,000$ g/mol. Du côté réseau, nous mesurons pour les canaux spécifiques au deutérium une remontée du plateau pour les canaux de basse énergie (canal~180). Globalement, en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'échantillon équivalent en couche mince, nous ne voyons pas de grandes différences (dans la forme).

Dans le cas d'un fondu de grande masse ($M_w=1\,432\,000$ g/mol, Figure 4-16) dont l'équivalent n'existe pas en couche mince, l'intensité des canaux spécifiques au deutérium forme un plateau. Elle est plus régulière du côté réseau que du côté fondu. On a l'impression que du côté fondu, il y a comme deux petites bosses très planes. Nous mesurons un taux de deutérium sur chaque face plutôt faible, légèrement supérieur sur la face du réseau. Nous nous attendions à observer beaucoup plus de deutérium.

Nous avons effectué des mesures de ERDA en espérant obtenir des résultats très différents de ceux obtenus en couche mince. Comme ce n'est pas le cas, nous avons décidé d'utiliser une autre technique de faisceau d'ions dont les particularités sont un sondage plus profond

dans le matériau et une sensibilité sélective au seul deutérium (nous ne « voyons » pas l'hydrogène). Cette « absence » de signal significatif du deutérium est due à la rugosité importante de nos échantillons. Pour être moins sensible à celle-ci, nous avons effectué des mesures de NRA à un angle nul.

4.2.2 LES MESURES DE NRA

Pour un même cas, nous avons décidé de représenter plusieurs mesures effectuée sur un ou deux échantillons de même type, pour illustrer le fait que la propagation de la fracture au sein d'un même échantillon n'est pas homogène. Nous avons réalisé l'étalonnage en énergie des canaux ce qui permet de comparer les échantillons entre eux.

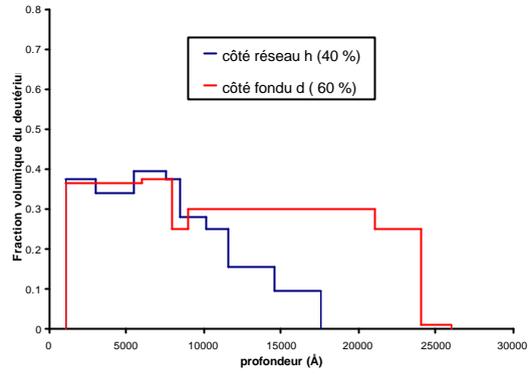
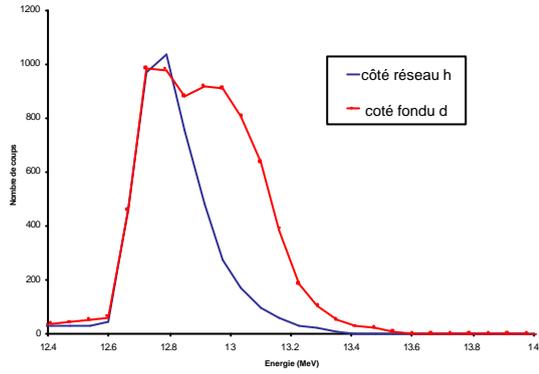
Nous rappelons que pour la NRA, à l'inverse de l'ERDA, la surface de l'échantillon correspond aux canaux de basse énergie (12.6 MeV). L'étalement des pics vers les grandes énergies correspond à une diffusion du deutérium dans le substrat. Cette technique est adaptée à l'étude des films épais. Pour avoir un ordre de grandeur, les pics de deutérium que nous avons obtenus s'étalent sur une profondeur de l'ordre de 2 à 3 microns.

Le nombre de coups que l'on mesure pour un canal donné n'est pas proportionnel aux nombres d'atomes de deutérium qui se trouve à la profondeur correspondante, à cause de la dépendance en énergie de la section efficace. Dans la majorité des cas, nous avons pu simuler et représenter un profil de concentration de deutérium, en utilisant un modèle de couches¹. Nous avons aussi représenté le pourcentage de deutérium présent sur chaque demi-échantillon dans un tableau, calculé en effectuant le rapport entre la quantité de deutérium présente dans le demi-échantillon et celle totale. Nous allons maintenant passer en revue les différents échantillons.

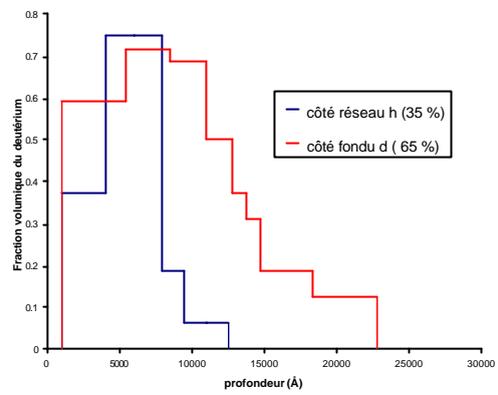
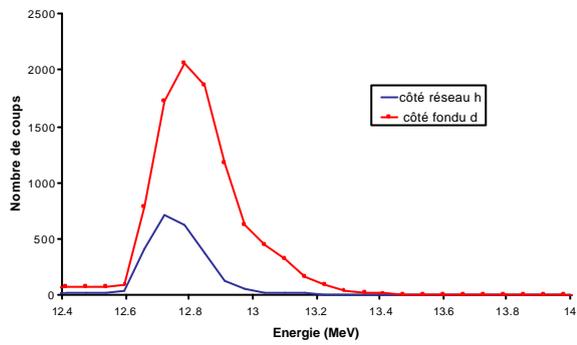
¹ Un programme de simulation de faisceau d'ions considère la composition atomique et la densité atomique des atomes dans une couche. Pour connaître l'épaisseur d'une couche, pour le polystyrène, nous avons effectué la conversion suivante : 10^{15} atomes/cm² = 1 Å.

$M_w=40\ 700\text{ g/mol}/N=235$ (Figure 4-17)

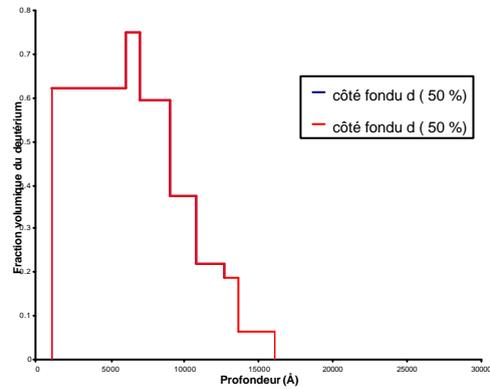
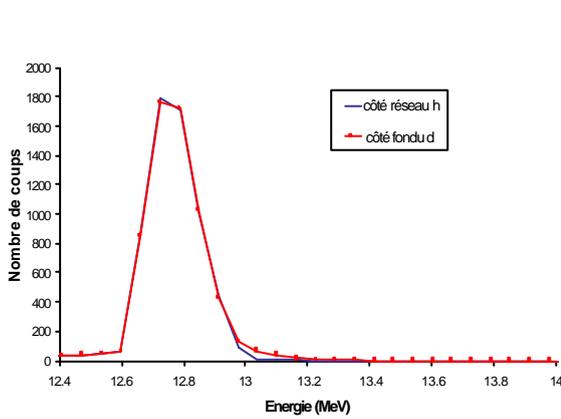
a



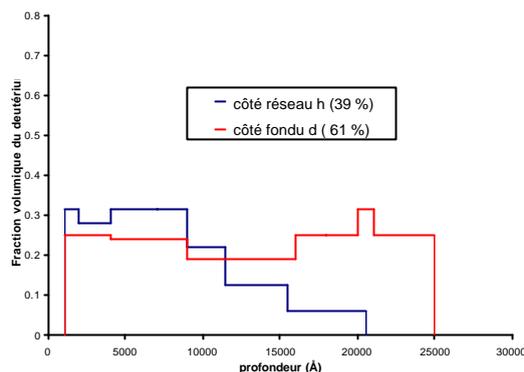
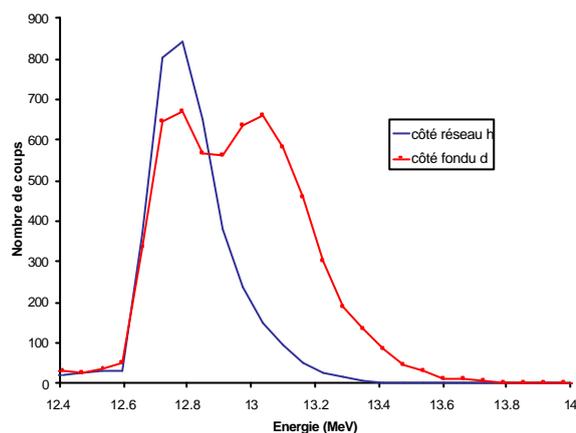
b



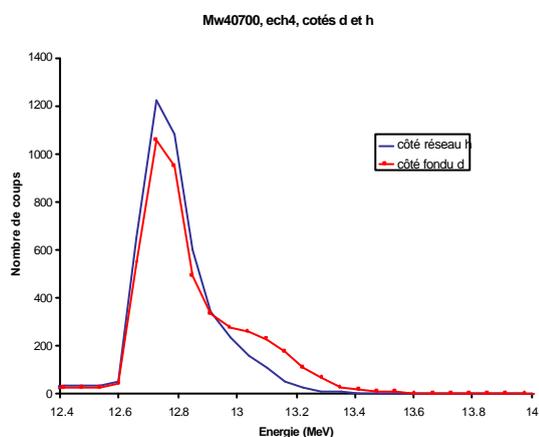
c



d



e



f

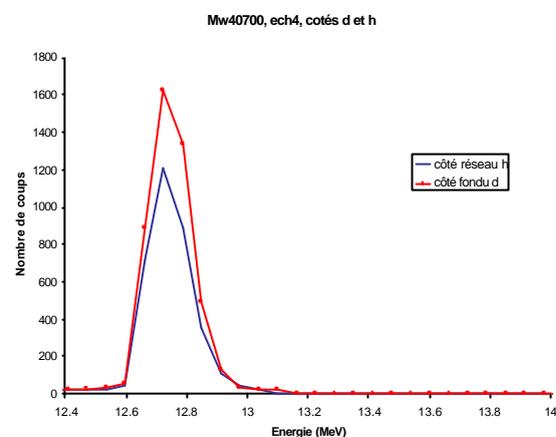


Figure 4-17 : courbes de NRA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=40\,700$ g/mol épais

C'est cette valeur que l'on a représentée en pourcentage sur le Tableau 4-VI.

Mesures	Côté fondu d (% deutérium)	Côté réseau h (% deutérium)
Figure 4-17, a	60	40
Figure 4-17, b	65	35
Figure 4-17, c	50	50
Figure 4-17, d	61	39
Figure 4-17, e	50	50
Figure 4-17, f	71	29

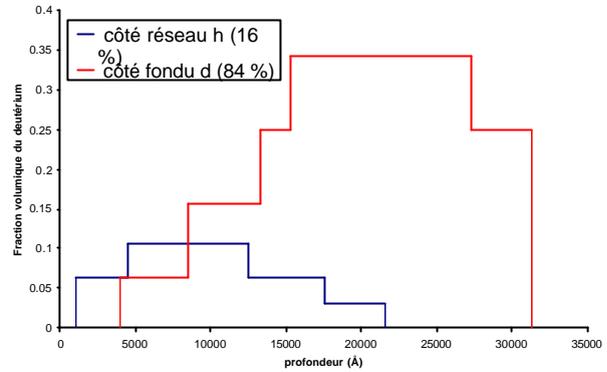
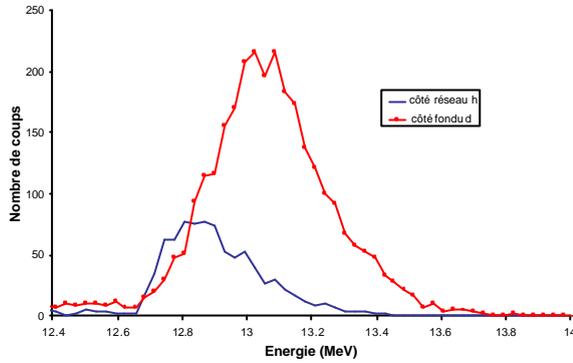
Tableau 4-VI : pourcentage de deutérium de part et d'autre de la fracture après propagation pour $M_w=40\,700$ g/mol / $N=235$.

Les courbes obtenues sont assez différentes. Cette différence se retrouve dans le Tableau 4-VI. Par exemple, les Figure 4-17, a et d possèdent un pic du côté du fondu d étalé qui semble même double. On retrouve le deutérium en des proportions similaires (60% côté fondu d et 40% côté réseau h). Les autres courbes ont un pic étroit sur chaque face près de la

surface. Mais leur intensité diffère suivant les cas : intensités égales de part et d'autre ou supérieure du côté fondu.

$M_w=137000 \text{ g/mol} / N=235$ (Figure 4-18)

a



b

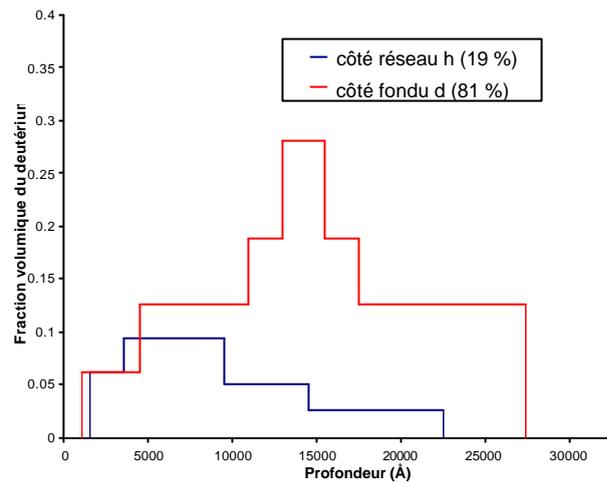
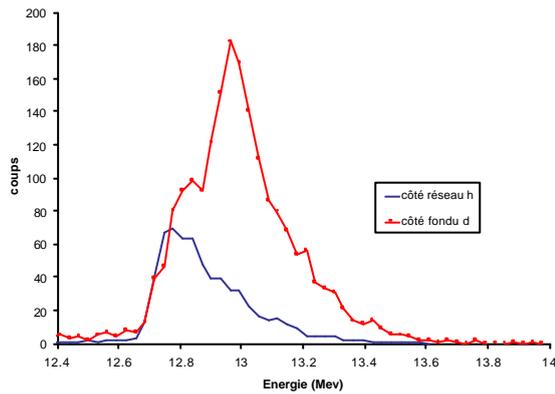


Figure 4-18 : courbes de NRA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=137\ 000 \text{ g/mol}$ épais

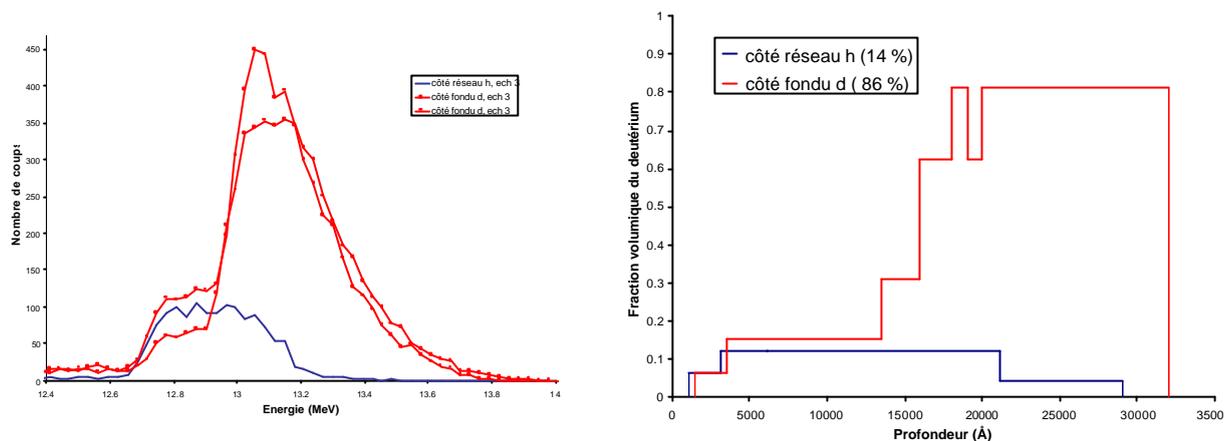
Les courbes sont assez étalées. La grande majorité du deutérium reste du côté du fondu (Tableau 4-VII), il s'en trouve peu à la surface proprement dite. Nous distinguons même dans le pic côté d la présence d'un premier pic d'intensité moyenne qui se trouverait plus proche de la surface. Nous observons donc une zone de déplétion assez importante du deutérium en surface du côté du fondu. Le signal du côté d s'étend beaucoup plus loin dans l'échantillon (jusqu'à une énergie de 13.6 MeV) que celui du côté h (13.4 MeV). Nous observons que le côté h est moins riche en deutérium que le côté d (Tableau 4-VII) mais celui-ci se trouve plus près de la surface.

Mesures	Côté fondu d (% deutérium)	Côté réseau h (% deutérium)
Figure 4-18, a	84	16
Figure 4-18, b	81	19

Tableau 4-VII : pourcentage de deutérium de part et d'autre de la fracture après propagation pour $M_w=137\ 000\text{ g/mol}$ / $N=235$

$M_w=244\ 000\text{ g/mol}$ / $N=235$ (Figure 4-19)

a



b

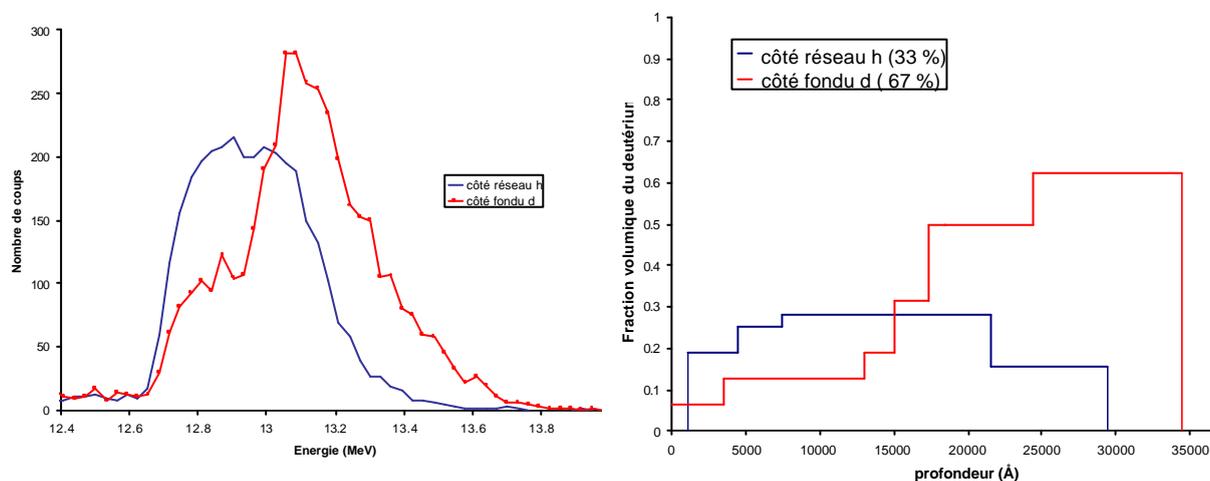


Figure 4-19 : courbes de NRA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=244\ 000\text{ g/mol}$ épais

Le pic du deutérium du côté du fondu est constitué d'un épaulement d'intensité moyenne débutant à proximité de la surface et d'un deuxième pic plus intense de deutérium enterré dans l'échantillon. En comparaison avec le cas précédent, l'épaulement que l'on distinguait à peine est plus important. Les courbes du côté h sont des pics assez larges, allant jusqu'à une

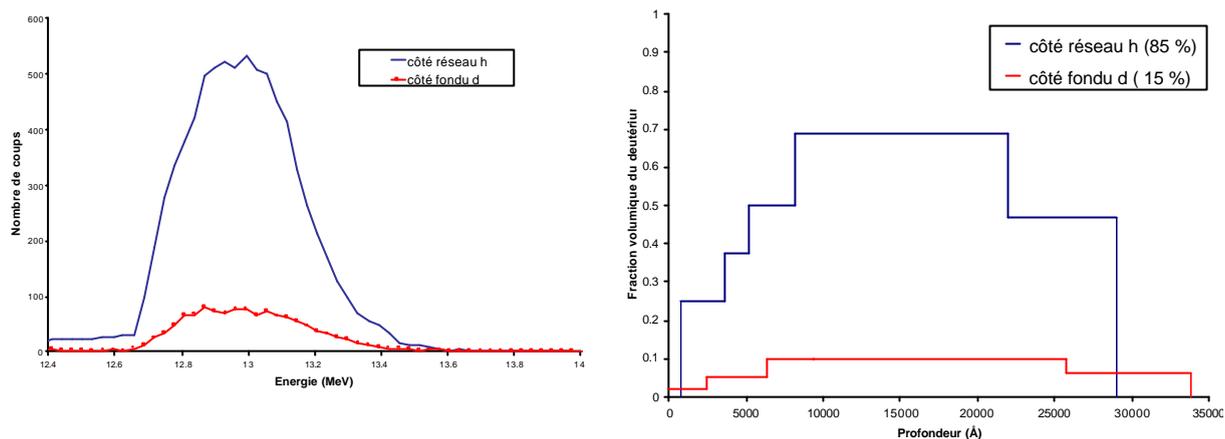
énergie de 13.8 MeV. Les valeurs de pourcentage du deutérium (Tableau 4-VIII) sont intéressantes car les courbes du côté fondu et du côté réseau prises séparément ont même allures mais leur intensité sont très différentes.

Mesures	Côté fondu d (% deutérium)	Côté réseau h (% deutérium)
Figure 4-19, a	86	14
Figure 4-19, b	67	33

Tableau 4-VIII : pourcentage de deutérium de part et d'autre de la fracture après propagation pour $M_w=244\ 000\text{ g/mol} / N=235$

$M_w=422000\text{ g/mol} / N=235$ (Figure 4-20)

a



b

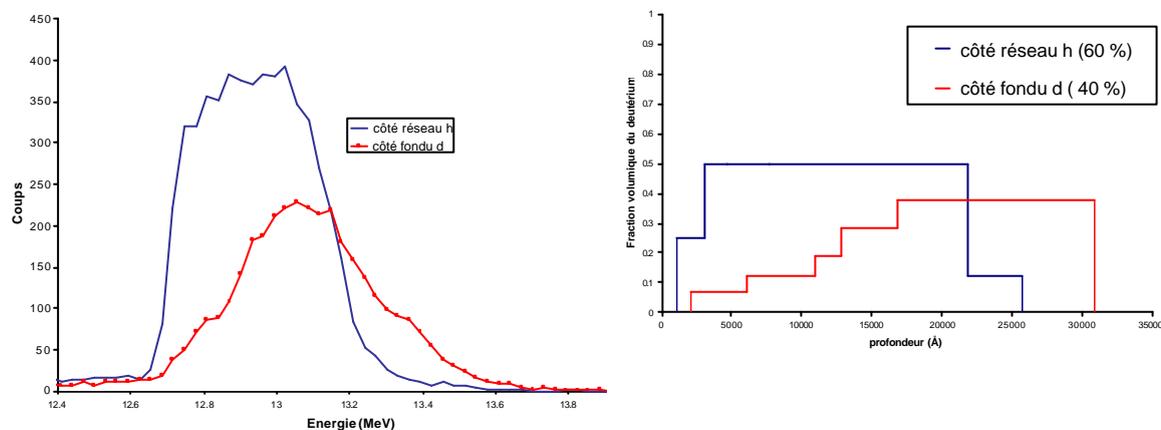


Figure 4-20 : courbes de NRA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=422\ 000\text{ g/mol}$ épais

On rencontre une situation très différentes des précédentes : le signal côté fondu s'est aplati et a même perdu en intensité (Figure 4-20, a). Son maximum se trouve loin de la surface. Du côté fondu, nous avons un appauvrissement important en deutérium. A l'opposé, le signal côté réseau a une intensité plus importante dès la surface et n'évolue pas beaucoup entre les deux courbes (Figure 4-21, a et b). Ce changement de tendance dans les courbes se traduit

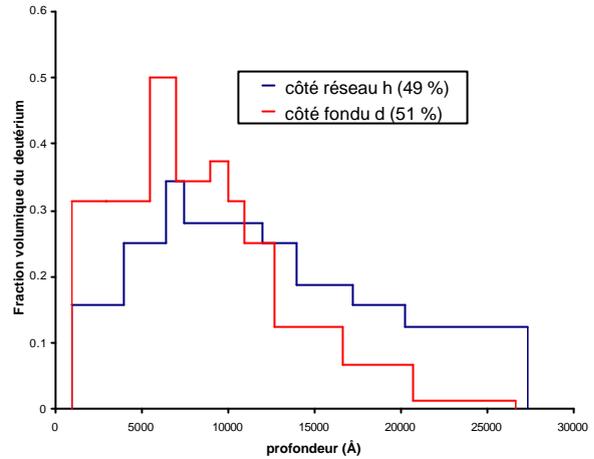
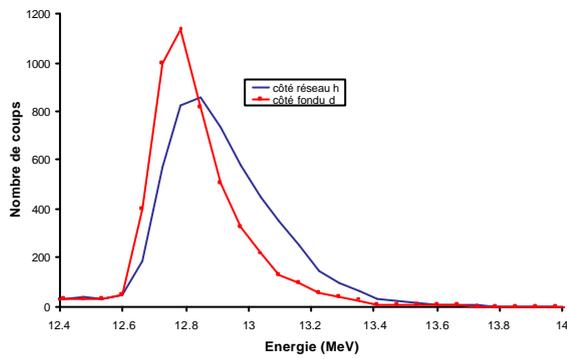
également dans les valeurs du Tableau 4-IX. Le deutérium est désormais majoritaire du côté du réseau.

Mesures	Côté fondu d (% deutérium)	Côté réseau h (% deutérium)
Figure 4-20, a	15	85
Figure 4-20, b	40	60

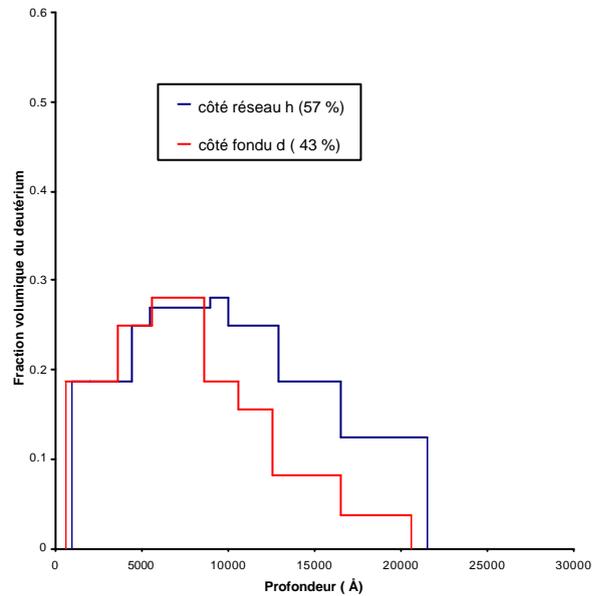
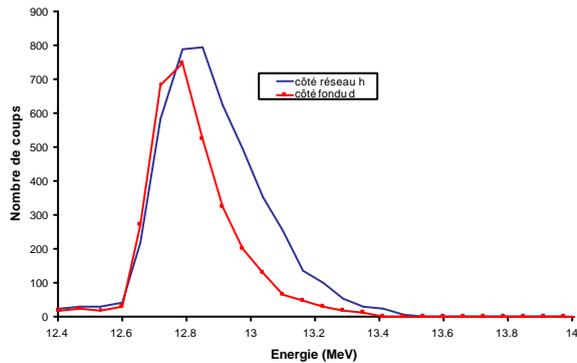
Tableau 4-IX : pourcentage de deutérium de part et d'autre de la fracture après propagation pour $M_w=422\ 000\text{ g/mol} / N=235$

$M_w=1\ 432\ 000\text{ g/mol} / N=235$ (Figure 4-21)

a



b



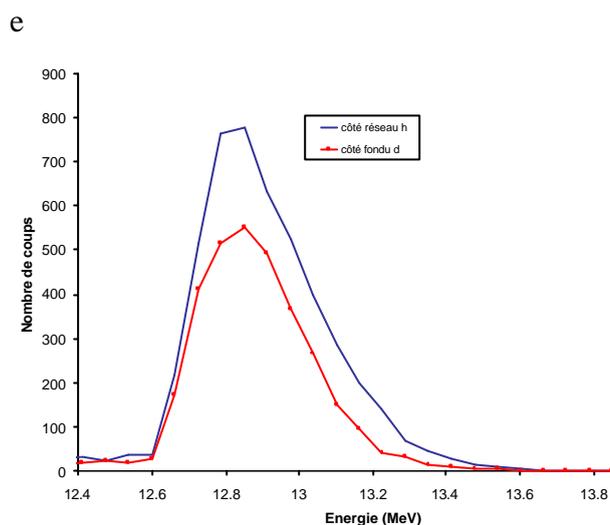


Figure 4-21 : courbes de NRA d'un échantillon de réseau h $N=235$ et de fondu d $M_w=1\ 432\ 000$ g/mol épais

Les mesures de NRA indiquent que l'on trouve significativement du deutérium sur chaque face des échantillons avec une préférence du côté du réseau. Les courbes côté réseau h ont toutes les mêmes caractéristiques : un maximum se situant vers le canal d'énergie 12,85 MeV, d'intensité comprise entre 750 et 950 coups, la montée est rapide (de 12,6 à 12,85 MeV) alors que la descente est plus lente (de 12,85 à 13,6 MeV). Les courbes du côté du fondu possèdent un pic dont le canal est d'une énergie moyenne de 12,8 MeV, qui décroît plus vite que le signal obtenu pour le côté opposé. En conclusion, nous observons que le signal du deutérium du côté h se retrouve de manière similaire sur chaque échantillon alors que celui du côté d est beaucoup plus diversifié en intensité mais garde tout de même une même allure. Il est étonnant de constater que les pourcentages sont identiques pour les courbes a et d alors que les figures correspondantes sont différentes. En moyenne, on trouve qu'il reste après propagation 60% de deutérium du côté réseau et 40% du côté fondu.

Mesures	Côté fondu d (% deutérium)	Côté réseau h (% deutérium)
Figure 4-21, a	51	49
Figure 4-21, b	43	57
Figure 4-21, c	29	71
Figure 4-21, d	48	52
Figure 4-21, e	40	60

Tableau 4-X : pourcentage de deutérium de part et d'autre de la fracture après propagation pour $M_w=1\ 432\ 700\ \text{g/mol}$ / $N=235$

4.2.3 CONCLUSION

Une première conclusion que l'on puisse déduire de ces courbes concerne la localisation de la fracture. Mis à part le cas du fondu de chaîne $M_w=40700\ \text{g/mol}$, la fracture se propage à l'interface entre le réseau et le substrat pour des masses moyennes ($M_w=137000\ \text{g/mol}$ et $M_w=244000\ \text{g/mol}$). Quand la masse augmente, la fracture se propage également à l'interface entre le fondu et le substrat ($M_w=422000\ \text{g/mol}$ et $M_w=1432000\ \text{g/mol}$). On peut se demander alors si ces aller-retour entre les deux interfaces ne sont pas un moyen pour la fracture de dissiper de l'énergie.

Un point central que confirment les mesures de NRA est que l'interface entre le réseau et le fondu n'est pas une interface mécaniquement faible. Le plus étonnant est le cas du fondu de masse $M_w=1432000\ \text{g/mol}$ qui a subi un très court recuit par rapport à son temps de reptation.

¹ Sikka M., Pellegrini N. N., Schmitt E. A., Winey K. W., *Macromolecules*, **1997**, 30, 445-455

4.3 Interprétation : chemin de la fracture

Plusieurs indices mettent en évidence une forte rugosité de la surface de fracture, ce qui est en soi différent de situations précédemment étudiées par d'autres auteurs, qui ont d'ailleurs déjà utilisé les faisceaux d'ions pour caractériser la fracture. Ici, l'ERDA est très handicapée par la rugosité des surfaces de fracture. Ceci rend délicat l'interprétation des résultats en couches minces, que nous donnerons brièvement. Pour les couches épaisses, nous décrirons l'ERDA brièvement, mais l'essentiel portera sur les résultats de NRA.

4.3.1 CAS DES COUCHES MINCES

Pour les couches minces, comme dit ci-dessus, l'ERDA seule a été utilisée, mais est fort handicapée par, semble-t-il, la rugosité. On peut ainsi obtenir des cas où le pic du deutérium est inexistant, mais il peut dans d'autres cas, être détectable, ou même important (pour l'un des deux côtés au moins).

Pour l'échantillon à base de fondu de petite masse ($M_w=9900$ g/mol), nous sommes dans le premier cas. Il n'y a absolument pas de deutérium, ce qu'il est difficile d'attribuer au seul effet de rugosité (qui devrait être assez faible pour une petite masse). En admettant donc une réelle absence de deutérium, on peut imaginer deux explications :

un cheminement loin de l'interface (dans le substrat), mais cela semble contradictoire avec le fait que les petites chaînes, non enchevêtrées, forment la couche la plus fragile.

une diffusion des petites chaînes loin dans le substrat, ce qui s'accorde avec l'observation par réflectivité neutronique, pour les mêmes chaînes, d'une diffusion rapide dans le réseau, donc a fortiori rapide dans un fondu ou le substrat.

Si la deuxième explication est bonne, il reste à expliquer l'influence des petites chaînes sur l'énergie d'adhésion, G_c étant clairement très faible dans ce cas :

on peut imaginer que des petites chaînes ont diffusé dans le réseau, empêchant ainsi les chaînes du substrat de plus grande masse d'y pénétrer suffisamment. La fracture se propagerait alors à l'interface entre le substrat et un réseau gonflé de petites chaînes.

on peut revenir à l'idée (rejetée plus haut) d'une propagation dans le substrat, ce dernier étant fragilisé par un taux même faible de petites chaînes à proximité de l'interface.

La discussion est de toute façon rendue imprécise par la faible précision de l'ERDA, mais nous n'avons pas d'observations de NRA sur ces petites masses.

Pour les échantillons $M_w=137000$ g/mol et $M_w=422000$ g/mol, l'ERDA détecte un faible taux de deutérium sur chaque côté, mais avec une préférence pour le côté réseau. Nous déduisons de cette préférence que la fracture se propage dans le fondu, avec une préférence à proximité de l'interface entre le fondu et le substrat. Ce faible taux et l'étendue des bosses mesurées suggère que le deutérium a diffusé **loin en profondeur** dans le substratⁱ.

Enfin, et par contre, le signal du deutérium est élevé pour les échantillons $M_w=49000$ g/mol et $M_w=244000$ g/mol, surtout du côté du réseau, mais aussi côté fondu. Nous en déduisons que la fracture se propage à l'interface, dans le fondu. Pour l'échantillon 244000 côté réseau seulement, nous mesurons un pic entier bien défini montrant que l'essentiel du deutérium forme une couche assez fine du côté du réseau.

De manière générale, le signal du deutérium est plus faible que celui de l'hydrogène. Comme la section efficace du deutérium est plus grande que celle de l'hydrogène pour l'ERDA (densité des atomes et épaisseur, voir chapitre 2.3), une couche mince deutériée pure devrait donner un signal plus important qu'une couche identique d'hydrogène. Nous en concluons que les couches deutériées sont polluées par les chaînes hydrogénées, notamment celles provenant du substrat. Cette pollution pourrait expliquer que l'on trouve des valeurs d'énergie d'adhésion proche d'une valeur moyenne de 50 J/m^2 pour la majorité des échantillons (sauf $M_w=9900$ g/mol, Tableau 4-II).

Un autre facteur responsable de l'atténuation du signal du deutérium est la rugosité importante à la surface des échantillons. Il est mis en évidence surtout par les mesures d'ERDA pour des couches épaisses deutériées (cf. paragraphe suivant).

Une autre particularité de ces courbes est que l'on n'obtient pas de gaussiennes mais plutôt des bosses ou des plateaux. La présence d'une bosse (Figure 4-10) étalée s'explique par la rugosité de l'échantillon, dont, répétons-le, nous suspectons qu'elle soit en partie à l'origine de la faible intensité des pics de deutérium.

En résumé, ces mesures d'ERDA laissent supposer que la fracture se propage plutôt à l'interface entre le fondu et le substrat. L'étalement des pics du deutérium suggère que la couche a diffusé en profondeur, et la faiblesse du signal que le substrat est venu «polluer» le fondu à l'interface.

ⁱ Le décalage dans la descente du pic du à l'hydrogène (Figure 4-9) est sans doute dû à une accumulation anormale de charges non évacuées

C'est dans le but de limiter l'influence de ces chaînes libres du substrat que nous avons d'une part diminué les temps de recuit (notamment au niveau de l'interface fondu/substrat) et d'autre part utilisé des couches de fondu deutérié d'au moins deux microns, dites épaisses.

4.3.2 CAS DES COUCHES EPAISSES

Comme il n'a pas été possible de fabriquer des couches épaisses de petite masse de 9000, car elles se brisent aussitôt, nous avons fait varier la masse à partir de 40 000.

$$M_w = 40\,700 \text{ g/mol} / N = 235$$

Les mesures d'ERDA (Figure 4-12) révèlent la présence de deutérium sur chaque face. Du côté réseau, on observe plutôt une bosse, indiquant que nous sommes en présence d'une couche deutériée étroite. Du côté fondu, le plateau d'intensité uniforme caractérise la présence d'une couche de deutérium plutôt épaisse, qui s'enfonce loin dans le substrat. Ici, comme pour les couches minces, les intensités mesurées sont plus faibles que celles obtenues pour des surfaces standard entièrement deutériées, ce que nous attribuons également à une rugosité importante de la surface ou à une pollution par les chaînes du substrat.

Les mesures de NRA (Figure 4-17) viennent confirmer les mesures d'ERDA. Nous définissons trois positions que peut occuper la fracture lors de sa propagation (Figure 4-23) :

- (1) dans le substrat côté réseau
- (2) dans le fondu
- (3) dans le substrat côté fondu.

Côté réseau, la présence d'un pic étroit et intense pour cinq des six échantillons, à la surface, indique la présence d'une couche deutériée, dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm . Pour quelques échantillons, il y a une décroissance lente pour les canaux de haute énergie, ce qui peut être expliqué de deux façons :

les chaînes deutériées diffusent loin dans le substrat.

la fracture se propage tantôt dans le fondu deutérié (situation(2)) tantôt dans le substrat hydrogéné, « au-dessus » du fondu(situation(3)).

Le fait que cette décroissance lente ne soit pas observée pour tous les échantillons est en faveur de cette deuxième option, ces excursions de fracture du côté de l'interface fondu/substrat n'étant pas systématiques.

Côté fondu, toujours pour $M_w = 40\,700 \text{ g/mol} / N = 235$, nous observons sans exception un pic de deutérium à la surface révélant une couche d'un petit peu plus d'1 μm à la surface (propagation « (2) »). Pour plusieurs échantillons, ce premier pic est accompagné d'un second

pic de chaînes deutériées plus en profondeur ($3 \mu\text{m}$). Comme la durée des recuits effectués ne laisse pas place à une diffusion des chaînes du fondu au-delà d'un rayon de giration, ce deuxième pic ne peut que traduire une propagation de type (1). En moyenne, tout se passe comme si nous avions une couche enterrée partiellement deutériée.

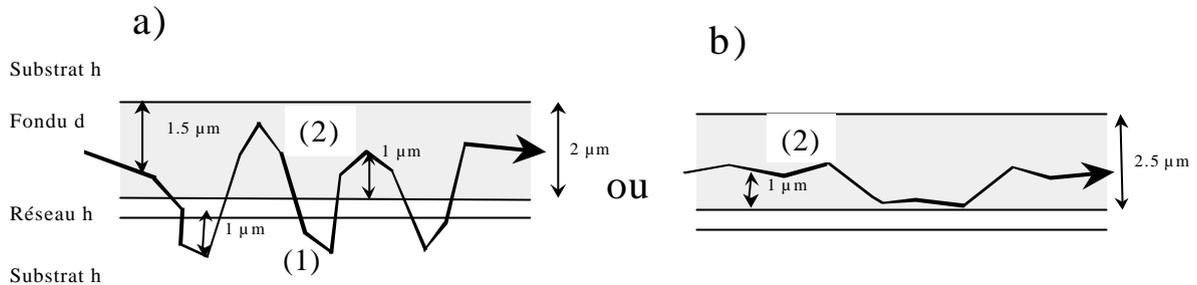


Figure 4-22 : modes de propagation d'une fracture dans le cas $M_w=40700/N=235$, propagation dans le fondu d avec des excursions dans le substrat côté réseau ou propagation dans le fondu

Donc le cas d'un pic unique côté fondu correspond à une propagation (2) uniquement, (Figure 4-22,b), et celui de deux pics à une propagation de la fracture qui aurait lieu dans le fondu et dans le substrat côté réseau (Figure 4-22,a). La présence d'une seule couche deutériée étroite, et en surface côté réseau exclut une propagation de type (1).

Le cheminement majoritaire dans le fondu s'explique bien par la masse des chaînes ($M_w=40700 \text{ g/mol}$), qui ne sont pas enchevêtrées et abaissent donc la résistance mécanique : nous mesurons effectivement une énergie d'adhésion faible (Tableau 4-III). Les excursions dans le substrat nous laissent penser que les déviations de fissures sont nombreuses. Celles-ci ont pour origine la formation d'une zone de craquellement assez importante qui s'étend dans le fondu et dans le substrat côté réseau. Au vu des mesures côté réseau, cette zone ne semble pas s'étaler dans le substrat côté fondu (peu ou pas de déviations de fissure).

Nous pensons que la fracture se propagerait plus à l'interface réseau / fondu, a priori plus fragile que l'interface fondu / substrat. Or nous avons toujours côté réseau une couche assez épaisse de deutérium ($2 \mu\text{m}$, Tableau 4-VI). Cela ne peut correspondre aux chaînes du fondu ayant diffusé dans le réseau, qui n'a qu'une épaisseur de $0.2 \mu\text{m}$, mais plutôt à une couche de fondu qui adhère fortement au réseau, ce que nous ne savons pas expliquer.

$$M_w=137000 \text{ g/mol} / N=235$$

Les mesures d'ERDA (Figure 4-13) semblent signifier qu'en surface, nous avons une couche assez épaisse et faiblement deutériée côté réseau (plateau d'intensité uniforme) et une couche très pauvre en deutérium côté fondu.

La NRA (Figure 4-18) détecte mieux le deutérium. Ce dernier, côté fondu, est effectivement absent de la surface (zone de déplétion). Le profil en profondeur est très large : peut-être est-ce dû à un parcours chaotique de la fracture ? Le front de fracture est mal défini.

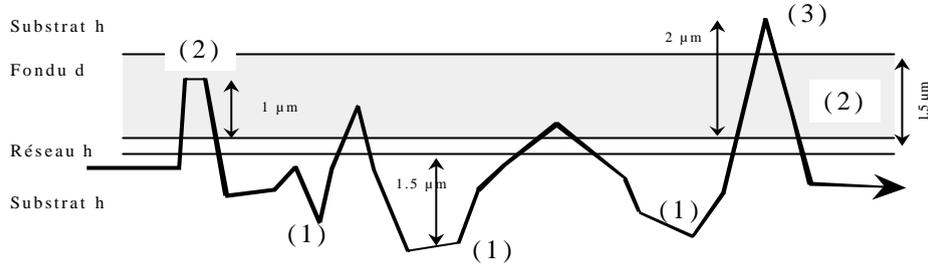


Figure 4-23 : modes de propagation d'une fracture dans le cas $Mw=137000/N=235$

Les mesures de pourcentage de deutérium (Tableau 4-VII) montrent que la majorité du deutérium se trouve côté fondu. Comme le profil est caractéristique d'une couche deutériée enterrée, nous concluons donc que la position la plus probable est la position (1). Comme la décroissance du pic est lente, nous en déduisons que la fracture se propage assez loin dans le substrat.

Cependant, l'on observe côté fondu une couche partiellement deutériée près de la surface de l'échantillon. De plus, côté réseau, nous observons une couche faiblement deutériée à la surface : la fracture se propage donc dans le fondu aussi (position (2)).

Enfin, l'étalement du pic côté réseau montre que nous détectons du deutérium en profondeur. La position (3) est donc aussi empruntée par la fracture.

En conclusion, la fissure se propage préférentiellement dans le substrat côté réseau (1), mais les déviations dans le fondu (2) et dans le substrat côté fondu (3) existent. Une explication serait que la zone de craquèlement soit plus grande que précédemment. C'est en accord avec une augmentation de l'énergie d'adhésion.

$$Mw=244000 \text{ g/mol} / N=235 \text{ (Figure 4-19)}$$

D'après les mesures d'ERDA (Figure 4-10), nous avons un appauvrissement du deutérium en surface.

Les mesures de NRA (Figure 4-19) sont très analogues au cas précédent. Côté fondu le pic enfoui avec sa décroissance lente aux hautes énergies caractérise la propagation de la fissure dans la position (1). L'épaule caractérise une propagation de la fissure dans la position (2) mais à proximité de l'interface entre le réseau et le fondu. Commenter le signal côté réseau

est plus difficile car nous avons deux situations. L'une (Figure 4-19,a) correspond bien à une propagation dans la position (2), mais l'autre (Figure 4-19,b) avec son signal important du côté réseau est plus complexe. On aurait alors une propagation en (2) plus une propagation en (3).

La fracture se propage donc de deux manières (Figure 4-24).

dans le substrat côté réseau et dans le fondu à proximité du réseau. Nous retrouvons toujours une couche de deutérium « accrochée » au réseau. également dans le substrat côté fondu.

La fracture change donc d'interface. Nous retrouvons cette coexistence dans la proportion de deutérium de part et d'autre de la fracture (Tableau 4-VIII).

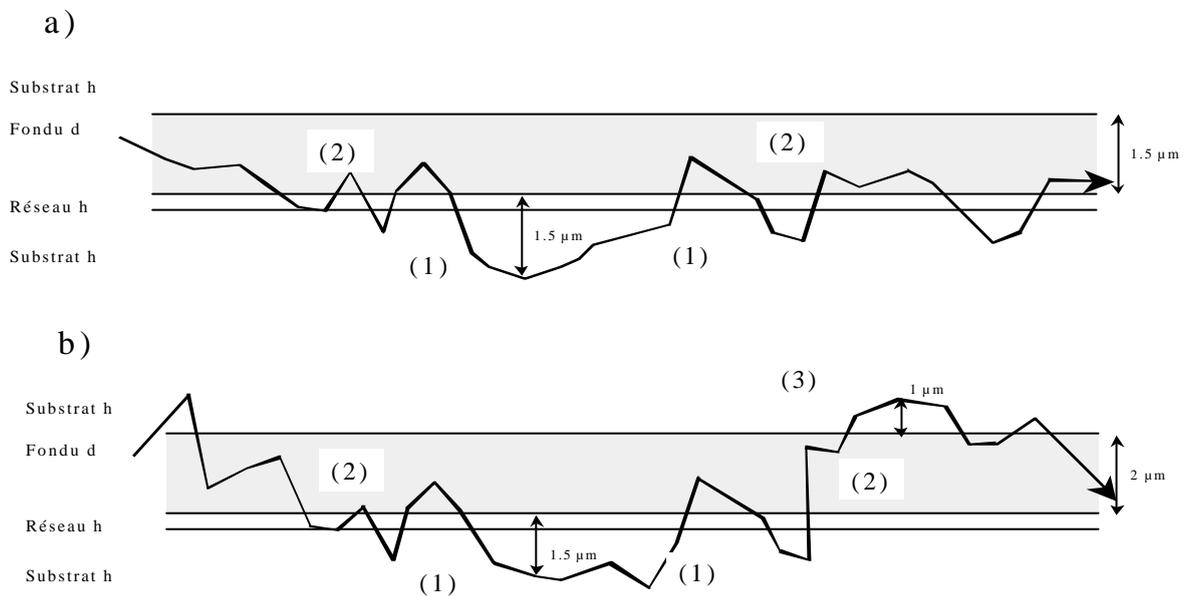


Figure 4-24 : modes de propagation d'une fracture dans le cas $M_w=244000/N=235$

$M_w=422000 \text{ g/mol} / N=235$ (Figure 4-20)

Finalement, ici aussi les mesures d'ERDA, qui montrent un taux de deutérium faible côté fondu et plus important du côté réseau, sont confirmées par la NRA. Le signal du deutérium côté fondu n'est pas très élevé, étendu sur plusieurs canaux et son pic se trouve loin de la surface, mais celui côté réseau est maintenant très important et étendu. Ce dernier point correspond à un *changement complet de comportement* : l'appauvrissement du pic du deutérium en surface côté fondu et son enrichissement côté réseau montre que la fracture se propage dans le substrat côté fondu (position (3)). Comme le signal du deutérium côté d n'est

pas nul et assez profond, il doit coexister également des déviations de fissure vers le substrat côté réseau (position (1)).

Notons que ce changement dans la localisation de la fracture s'accompagne d'une augmentation de l'énergie d'adhésion.

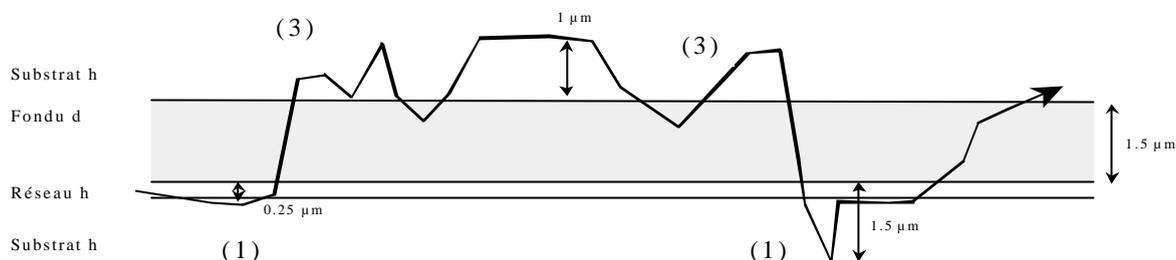


Figure 4-25 : modes de propagation d'une fracture dans le cas $M_w=422000/N=235$

$M_w=1\ 432\ 000\ \text{g/mol} / N=235$ (Figure 4-21)

Ce sont les mêmes tendances pour cette grande masse que pour 422 000 (notons que dans les deux cas, le temps de recuit de l'interface substrat/réseau est très long, environ 40 H). Les mesures d'ERDA indiquent un taux détectable mais faible de deutérium sur chaque côté. Les mesures de NRA montrent aussi cette présence de deutérium, en plus grande quantité et en grande partie enfouie. Côté réseau, nous avons toujours la même couche de fondu deutérié, assez large. La fracture se propagerait donc soit en position (2) soit en position (3). Côté fondu, nous avons un signal de deutérium plus étroit ou d'intensité plus faible, qui correspond à une propagation en position (2) et (3) si le pic est étroit mais faible, en position (2) et (1) si le pic est large (Figure 4-26). Dans ce dernier cas, la fracture a lieu près de l'interface réseau/fondu, dans le fondu.

L'interface entre le réseau et le fondu a été considérablement renforcée. L'interface faible a changé : c'est maintenant l'interface entre le fondu et le substrat.

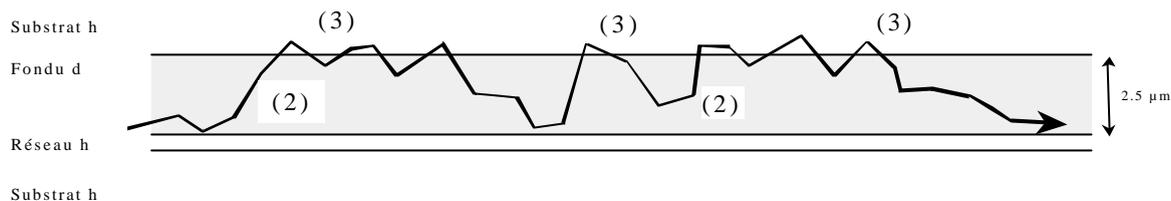


Figure 4-26 : modes de propagation d'une fracture dans le cas $M_w=1432000/N=235$

4.3.3 CONCLUSION

Un mot d'abord sur la comparaison entre ERDA et NRA : il n'y a pas à proprement parler de contradiction entre les techniques. Les mesures d'ERDA semblent donc sous-estimer la quantité réelle de deutérium présent en surface, et rapidement « désorientées » par l'existence de deutérium enfoui. L'intérêt des mesures de NRA permettent de gagner en profondeur de sondage, résolvent ici le problème, mais nous perdons en résolution spatiale.

Revenons au cheminement de la fracture : mis à part le cas d'un fondu peu enchevêtré, nous observons pour un fondu de faible masse, moyennement enchevêtré, ($M_w=137000$ g/mol) une propagation plutôt à l'interface entre le réseau et le substrat côté réseau. Quand la masse des chaînes du fondu augmente ($M_w=244000$ g/mol), il apparaît un cheminement entre le fondu et le substrat côté fondu, pour certains échantillons. Il semble être intéressant énergétiquement car nous observons une légère diminution de l'énergie d'adhésion. Quand la masse augmente, ce mode de propagation prédomine mais l'énergie d'adhésion augmente à nouveau. Nous avons donc renforcé les interfaces substrat/réseau/fondu. Ce phénomène est intéressant car nous nous attendions à ce que l'interface entre le fondu et le substrat soit mécaniquement plus résistante que l'interface fondu/réseau(/substrat).

Il faudrait pouvoir déconvoluer les effets purement dus à la masse de ceux dus au temps de recuit associé, qui croît beaucoup avec la masse dans nos expériences. On pourrait ainsi imaginer que l'ancrage réseau substrat soit renforcé par de longs recuits. Pourtant, parmi les masses présentes dans le substrat, les petites masses diffusent ou s'ancrent rapidement. Une solution serait que seules les rares grandes chaînes, sensibles aux longs recuits, soient à l'origine de cet effet.

De ce point de vue, les échantillons à base de fondu $M_w=137000$ g/mol et $M_w=244000$ g/mol sont très intéressants car les chaînes de masse $M_w=137000$ g/mol doivent avoir des propriétés mécaniques proches du substrat ($M_{n_{\text{substrat}}} \sim 100000$ g/mol) et les chaînes

de masse $M_w=244000$ g/mol sont de nature chimique proche de celle du substrat ($M_{w,substrat}=250000$ g/mol).

Nous reviendrons sur cette discussion.

4.4 Discussion de l'énergie d'adhésion

Dans ce chapitre, nous confrontons l'ensemble des données (réflectivité, adhésion, faisceau d'ions) afin de comprendre la structure moléculaire de l'interface.

4.4.1 INFLUENCE DU TAUX DE RETICULATION

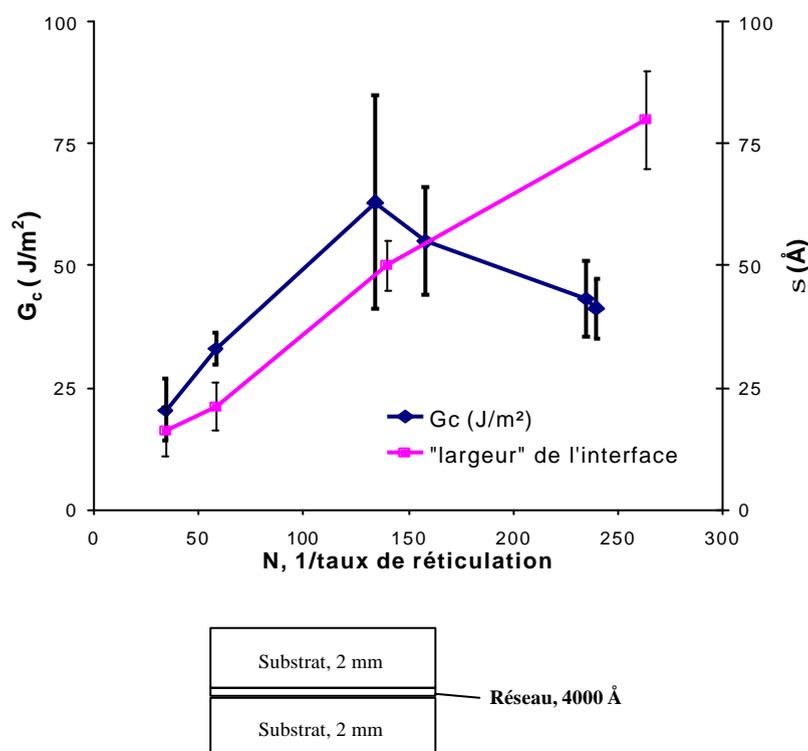


Figure 4-27 : influence du taux de réticulation sur l'énergie d'adhésion, mesures statiques

Sur la Figure 4-27, nous avons représenté la variation de l'énergie d'adhésion en fonction du taux de réticulation du réseau dans le cas d'une interface dont la nature est essentiellement réseau/substrat. Les échantillons ont subi un recuit de 150°C pendant deux heures lors du moulage (équivalent à 100 heures à 130°C). Le substrat est un fondu polydisperse dont $M_w \sim 200000$ g/mol et $M_n \sim 100000$ g/mol. D'un point de vue mécanique, le substrat aura un comportement proche de celui d'un fondu monodisperse de masse $M_w = 100000$ g/mol. C'est

pourquoi, nous comparons ces mesures d'adhésion aux mesures de réflectométrie effectuées pour un fondu de masse $M_w=137000\text{g/mol}$.

Tout d'abord pour les réseaux de petites mailles, la valeur de la ténacité est de l'ordre de $20\text{-}30\text{ J/m}^2$, ce qui n'est pas négligeable si on considère la largeur de l'interface qui doit être de l'ordre du rayon de giration du réseau (20 \AA) et en se référant à l'interface fondu/fondu¹. L'énergie d'adhésion augmente avec la taille de la maille du réseau jusqu'à une valeur de $N=164$. Parallèlement, les données de réflectivité montrent que dans le cas de l'interface fondu/réseau, la largeur de l'interface augmente aussi avec la taille de la maille. De même, on observe une augmentation de l'adhésion avec la largeur de l'interface dans le cas de l'interface fondu/fondu¹. Ceci est donc tout à fait habituel. Une explication est la suivante : une interface large implique que les chaînes du fondu sont enchevêtrées dans le réseau sur une plus grande longueur. L'énergie nécessaire pour les désenchevêtrer est alors plus grande, justifiant une augmentation de l'énergie d'adhésion.

Pour les réseaux de mailles plus grandes, on mesure une baisse de l'énergie d'adhésion, bien que la largeur de l'interface continue à augmenter. Cet affaiblissement est plutôt inattendu.

Avant de commencer une explication, nous pouvons comparer la largeur de l'interface (représentée en Figure 4-27) au rayon de giration du fondu (égal pour $M_w=100000\text{ g/mol}$ à 80 \AA). Dans le cas des réseaux de petites mailles, la chaîne du fondu est partiellement enchevêtrée dans le réseau à l'interface. Avec l'augmentation de la taille de la maille, la chaîne a la possibilité de plus diffuser dans le réseau mais reste confinée à l'interface. Pour N grand, l'effet de confinement n'a plus lieu, la largeur de l'interface étant de l'ordre de grandeur du rayon de giration. C'est ce qui est résumé sur la Figure 4-28.

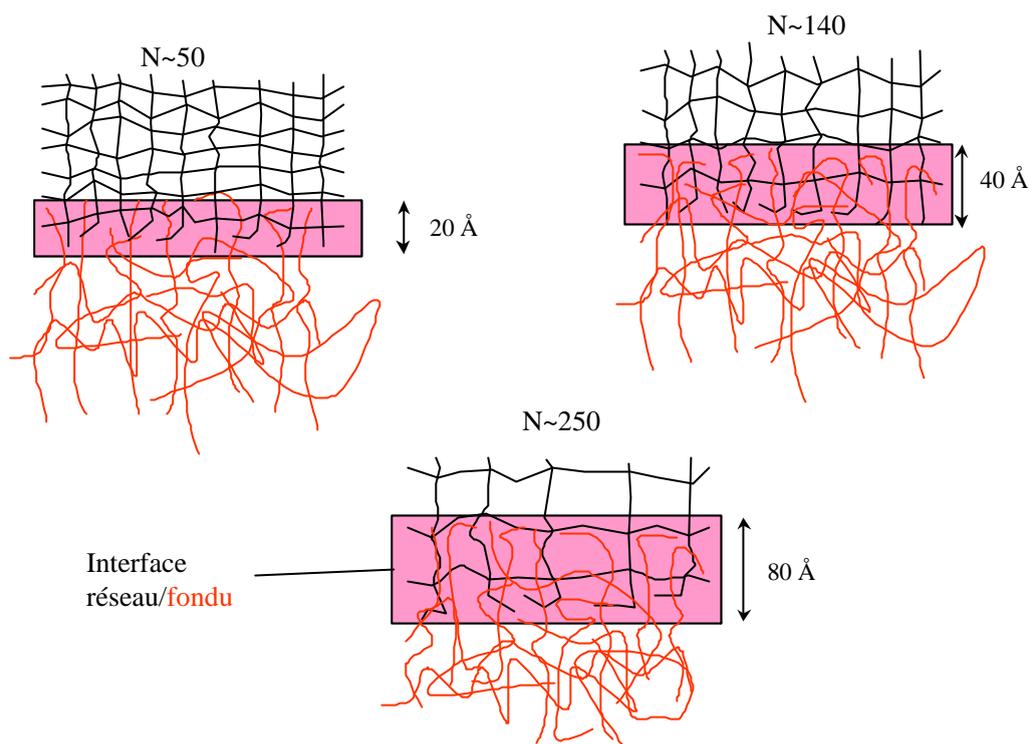


Figure 4-28 : représentation schématique de l'interface entre un fondu et un réseau pour des tailles de maille $N \sim 50$, $N \sim 140$ et $N \sim 250$

Une explication serait donc qu'une chaîne confinée à une interface soit plus enchevêtrée qu'une chaîne «normale». Une autre explication serait que le renforcement de l'interface peut trouver son origine dans la présence de zones d'hétérogénéités dans le réseau, plus susceptibles d'exister dans les réseaux très réticulés.

Mais avant d'aller plus en avant dans la discussion, nous traitons de l'influence de la masse du fondu sur l'énergie d'adhésion.

4.4.2 INFLUENCE DE LA MASSE DU FONDU

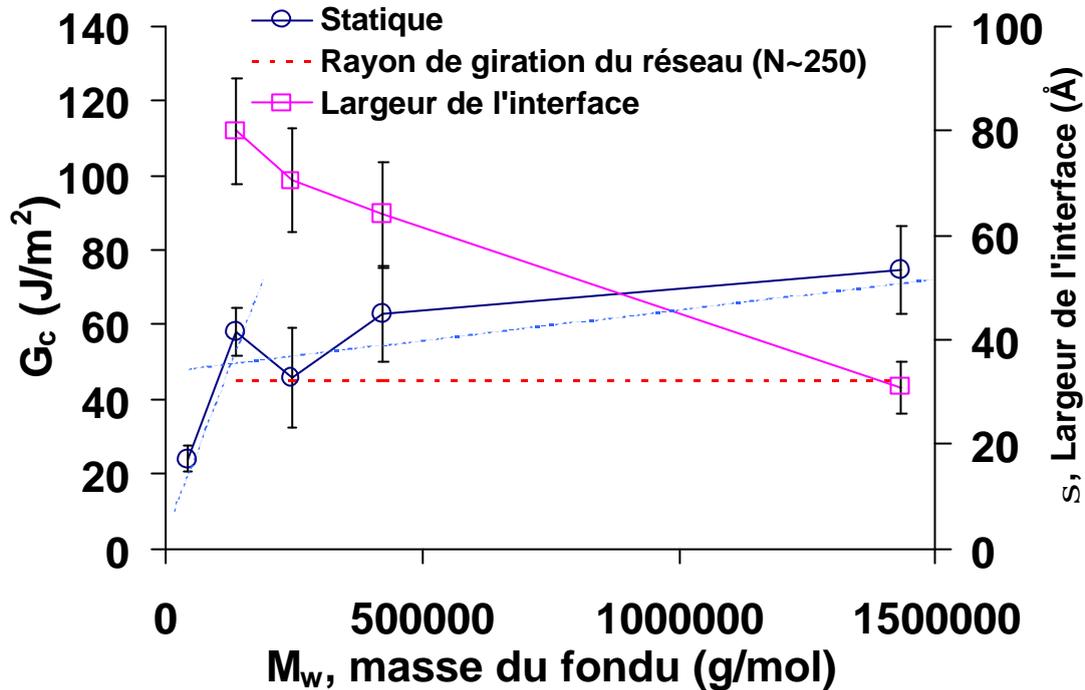


Figure 4-29 : mesures statiques d'adhésion pour un réseau de taille de maille $N=235$ et de la largeur de l'interface, influence de la masse du fondu (couche épaisse)

Nous nous référons aux résultats relatifs à l'interface constituée par un réseau de $N=235$ et un fondu dont l'épaisseur de couche est épaisse. Nous représentons les résultats de mesures statiques sur la Figure 4-29. Nous n'avons pas comparé ces résultats avec ceux obtenus pour l'interface substrat/réseau, car les temps de recuit subies par l'interface réseau/substrat ne sont pas les mêmes pour chaque échantillon.

Précisons le principe de la description proposée. Nous faisons l'hypothèse qu'une zone plastique se forme en amont de la fracture en créant une zone de craquèlement. Dans cette zone, en des points appelés points faibles, des micro-fractures nucléent, pour donner naissance ultérieurement à une fracture. Ces points faibles se trouvent aussi bien dans le substrat que dans le fondu, probablement moins dans le réseau, mais aussi à des zones hétérogènes comme l'interface entre le réseau et le fondu.

Masses faibles.

Pour les fondus peu enchevêtrés ($M_w=40700$ g/mol), l'interface a une énergie faible. Ce résultat est attendu.

En effet, les points mécaniquement faibles se trouvent dans la couche de fondu, composé de petites chaînes. Ceci est dû au fait que la force nécessaire pour désenchevêtrer une chaîne

est proportionnelle à sa masse. La couche de fondu est alors beaucoup moins enchevêtrée, donc plus fragile que les deux plaques de substrat qui la prennent en sandwich. Comme le substrat n'est pas homogène et que l'on n'applique pas la contrainte de manière symétrique sur tout l'échantillon, on observe aussi la nucléation dans la zone de craquèlement de microfractures qui dévient ensuite vers le substrat. Toutefois, comme suggéré par les mesures de faisceau d'ions, ces déviations s'interrompent car le substrat a une énergie de fracture élevée (300 J/m^2).

Masses moyennes.

Pour des masses de fondu M_w allant jusqu'à $422\,000 \text{ g/mol}$, on observe une première hausse de l'énergie de fracture, qui monte à une valeur plateau (définie dans les barres d'erreur), de l'ordre de 55 J/m^2 . Les mesures de réflectométrie ne font pas état de grandes différences dans les mécanismes d'interdiffusion. Pour toutes ces chaînes, on trouve que la largeur de l'interface est supérieure ou de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes du fondu. Il n'est donc pas étonnant de trouver des valeurs voisines. Notons, en regardant plus en détail, que la ténacité passe par un minimum pour $M_w=244\,000 \text{ g/mol}$, ce que nous n'expliquons pas.

Les mesures de réflectivité traduisent un rétrécissement de l'interface quand M_w croît. La tendance générale à la croissance de G_c , alors que l'interface rétrécit, est contradictoire avec un modèle basé sur le seul désenchevêtrement des chaînes depuis l'interface. D'autre part, les mesures de NRA mettent en évidence le rôle prépondérant du substrat : quand la masse du fondu augmente, le chemin de la fracture se modifie. On a en fait deux « branches » (dessinées en pointillé sur la Figure 4-29) :

- l'une correspondant aux petites masses, où la rupture a lieu sous le réseau (mode (1)). Les temps de recuit substrat/réseau sont courts, en fait beaucoup plus courts que le temps caractéristique de la cinétique de perméation de chaînes de masses voisines dans le réseau (voir valeurs pour $137\,000$ et $250\,000$ obtenues par réflectivité, de 20 à 40H à 130°C), qui s'est avéré étonnement longⁱⁱ,
- l'autre correspondant aux grandes masses, où la fracture a lieu au dessus (mode 3, ou 3 et 2) avec un temps de recuit substrat/réseau long (env. 40 H à 130°C).

Rediscutons maintenant séparément sur chaque masse moléculaire.

ⁱⁱ En fait nous avons décidé de ces temps de recuit pour la fracture avant que les mesures de réflectivité ne nous révèlent l'existence de plus grands temps.

Pour $M_w=137000$ g/mol, mécaniquement, il n'y a pas de grandes différences entre le substrat et le fondu. Comme l'interdiffusion entre fondu et substrat est plus achevée qu'entre substrat et fondu, la fracture se propagera donc préférentiellement dans cette deuxième zone. Le réseau lui-même, moins déformable, participe à la création de cette zone hétérogène. En fait, la couche du réseau ($0.2 \mu\text{m}$) n'est pas assez épaisse pour que l'on puisse différencier les interfaces substrat/réseau et réseau/fondu. Le réseau joue néanmoins un rôle important, en particulier de barrière aux chaînes du substrat : en son absence, comme pour le cas substrat/réseau/substrat on aurait mesuré des énergies d'adhésion plus élevées¹.

Pour $M_w=244000$ g/mol, la légère décroissance semble correspondre à un saut de la première à la seconde branche. La NRA montre également que les déviations de fracture côté substrat au dessus du fondu deviennent plus nombreuses. Ceci est en accord avec un éventuel renforcement de l'interface réseau/fondu : selon la réflectivité, la largeur de l'interface réseau/fondu diminue mais reste supérieure au rayon de giration du fondu. Cela revient à ce qu'aient pénétré dans le réseau des chaînes plus longues, et plus enchevêtrées.

Masses grandes.

Pour $M_w=422000$ g/mol, la ténacité a augmenté, le chemin de la fracture s'est modifié : celle-ci se propage maintenant plutôt à l'interface entre le fondu et le substrat. D'après les mesures de réflectivité, la perméation du fondu dans le réseau ne semble pas changer de mécanisme fondamental ni en cinétique - le produit $D \cdot M^2$ reste constant, ni en conditions limites. L'épaisseur de l'interface est donc plus petite, y compris, cette fois-ci, inférieure au rayon de giration du fondu : une partie non négligeable des chaînes du fondu ne sont donc pas complètement entrées dans le réseau et pourraient en être plus aisément arrachées. Pourtant, la résistance mécanique de cette interface ne diminue pas, puisque l'énergie d'adhésion a cru, et que les mesures de faisceau d'ions montrent que la fracture ne se propage pas à cette interface. De plus, un fait surprenant est que la fracture se propage dans le substrat au dessus du fondu, et non plus dans le substrat côté réseau, comme si cette interface était devenue mécaniquement plus résistante. Ceci pourrait être dû aux importantes durées de recuit pour ces échantillons, qui atteignent ici les valeurs nécessaires pour une interpénétration fondu/réseau complète.

Finalement, pour $M_w=1432000$ g/mol, on constate à nouveau une augmentation nette de l'énergie d'adhésion, malgré une largeur d'interface très inférieure au rayon de giration du fondu (réflectivité). Par contre, le chemin de la fracture n'est pas très bien défini et a un parcours sinueux dans la couche de fondu et dans le substrat se trouvant de part et d'autre.

Comme la masse du fondu est très grande, la zone plastique doit être plus grande que dans les cas précédents. Les zones mécaniquement fragiles sont les interfaces substrat/réseau/fondu et fondu/substrat. Les déviations importantes de fissures corroborent ces suppositions. Ici le temps de recuit, 39 H à 130°C, est suffisant pour le renforcement substrat : réseau. Par contre il est **inférieur au dixième du temps terminal**. Ceci peut expliquer que le fondu soit plus fragile.

Les valeurs de G_c encore plus grandes font paraître encore plus faibles les ténacités pour une interface substrat/réseau/substrat (section précédente) Il apparaît donc que dans cette étude, il ne faut pas considérer les interfaces substrat/réseau et réseau/fondu séparément mais comme formant une sorte de « triplet mécanique ».

En résumé, on assiste à un renforcement de l'interface lorsque la masse du fondu croît. Ce renforcement s'accompagne d'une diminution de la largeur de l'interface, ce qui peut sembler paradoxal. Pour les échantillons constitués des fondus de masse $M_w=422000$ g/mol et $M_w=1432000$ g/mol, on observe une augmentation des valeurs d'énergie d'adhésion ainsi qu'un changement dans le cheminement de la fracture. C'est ce que résume la Figure 4-30.

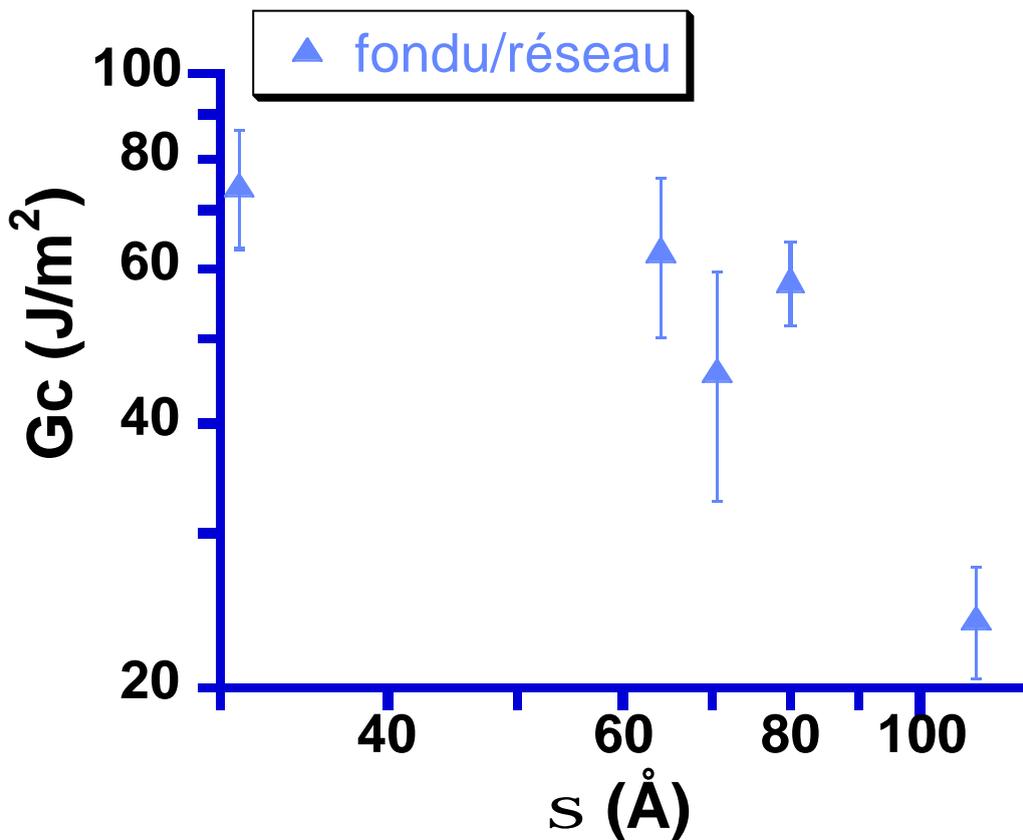


Figure 4-30 : variation de l'énergie d'adhésion en fonction de la largeur de l'interface réseau/fondu (N~235, couche épaisse)

4.4.3 VERS UNE TECHNIQUE ORIGINALE DE RENFORCEMENT DE L'INTERFACE

Le but de cette thèse est de relier la largeur de l'interface à l'énergie d'adhésion. Nous pensions naïvement que cette énergie devait diminuer avec la largeur. Or, pour obtenir une interface étroite, il faut soit utiliser des réseaux très réticulés soit des fondus de très grandes masses.

Pour le premier cas, nous avons fait varier le taux de réticulation : un réseau a une nature très hétérogène, c'est à dire qu'il doit coexister des zones plus ou moins réticulées. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont montré² que les réseaux amino-éthylés sont propices à la formation de zones très réticulées au sein du reste. Ainsi, les chaînes du fondu pourraient localement diffuser plus avant dans le réseau, en perméant les zones faiblement réticulées. De plus ces zones plus molles pourraient dissiper plus efficacement l'énergie.

Pour des réseaux très réticulés, l'abaissement de G_c dû à une interface étroite pourrait être compensé par l'existence d'agrégats de jonctions, qui a lieu d'autant plus que le taux de réticulation augmente. Nous n'observons pas d'effets forts : l'énergie d'adhésion est de l'ordre de 25 J/m^2 , ce qui est quand même assez grand devant les interfaces escomptées (10 à 15 \AA . selon notre expérience) : on ne peut nier le rôle des hétérogénéités, mais le renforcement est plus faible qu'escompté. Ceci peut être dû au fait que le taux moyen élevé suffit à limiter la pénétration des chaînes.

Pour des réseaux moins réticulés, on augmente la largeur de l'interface et peut être des zones molles deviennent plus pénétrables. En pratique, on observe qu'en diminuant le taux de réticulation, on augmente l'énergie d'adhésion. On a donc renforcé l'interface jusqu'à des valeurs de 50 J/m^2 , ce qui est assez grand, mais reste 6 fois plus faible qu'au sein d'un fondu.

Pour un réseau donné, nous devrions affaiblir cette interface en augmentant la masse du fondu. La largeur de l'interface diminuant, les chaînes du fondu sont de moins en moins enchevêtrées avec le réseau, entraînant une diminution de l'énergie de l'interface, par analogie avec le cas d'un fondu¹. Une telle étude à maille de réseau constante devrait permettre d'établir les rôles dans l'adhésion entre le réseau et le fondu. Nous avons représenté sur la Figure 4-31 les variations de l'énergie d'adhésion en fonction de la largeur d'interface dans les interfaces fondu/fondu et réseau/fondu.

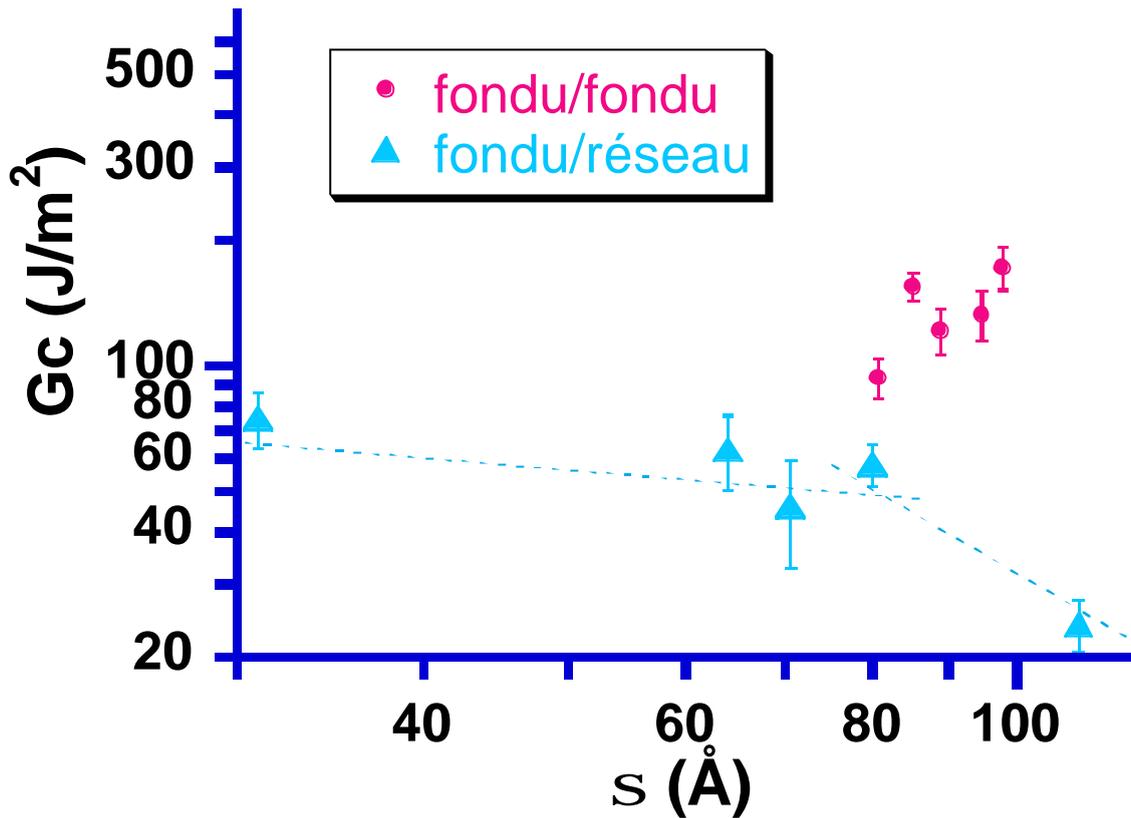


Figure 4-31 : variation de l'énergie d'adhésion en fonction de la largeur de l'interface dans les cas fondu/fondu (d'après Schnell R. et collaborateurs¹) et réseau/fondu ($N \sim 235$, couche épaisse)

Cette étude aboutit à des conclusions opposées. Tout d'abord, il apparaît clairement que l'on doit considérer l'interface dans un sens très large. Le réseau, le fondu ainsi que le substrat forme un tout. La raison essentielle est la faculté qu'a le polystyrène à former une zone de craquellement. Cette zone a des dimensions macroscopiques qui va au delà de nos épaisseurs de couches, sur plusieurs microns. La plus grande surprise demeure qu'en augmentant la masse du réseau on constate un renforcement de l'interface, contrairement au cas fondu/fondu (Figure 4-31). Ceci nous indique que la structure (des chaînes) de l'interface réseau/fondu est différente de celle fondu/fondu.

Nous proposons une explication simple : il faut tenir compte des extrémités de chaîne. C'est essentiellement par ces extrémités, à la diffusion plus rapide à l'échelle locale³, que les chaînes de fondu vont pénétrer dans le réseau. On obtient ainsi la création très rapide d'une interface étroite, que l'on observe par réflectivité neutrons. Lorsque la masse de la chaîne est trop grande, le coût élastique du gonflement n'est plus compensé par le gain en entropie de mélange (voir Chapitre 1). La progression de la chaîne est donc limitée. Mais l'extrémité de chaîne peut se déplacer latéralement le long de l'interface, et finalement revenir en arrière en

effectuant des détours. Il est donc tout aussi possible, après un certain temps, qu'une partie centrale de la chaîne se retrouve dans le réseau. Afin d'équilibrer l'énergie de déformation du réseau et d'augmenter l'entropie de mélange des autres chaînes, l'extrémité de la chaîne reviendra dans le fondu en ayant formé une boucle avec le réseau.

En confinant les chaînes du fondu dans une interface étroite, on favorise ainsi la formation de boucles et de manière inattendue on renforce mécaniquement l'interfaceⁱⁱⁱ. C'est ce que nous avons essayé de schématiser sur la Figure 4-32 :

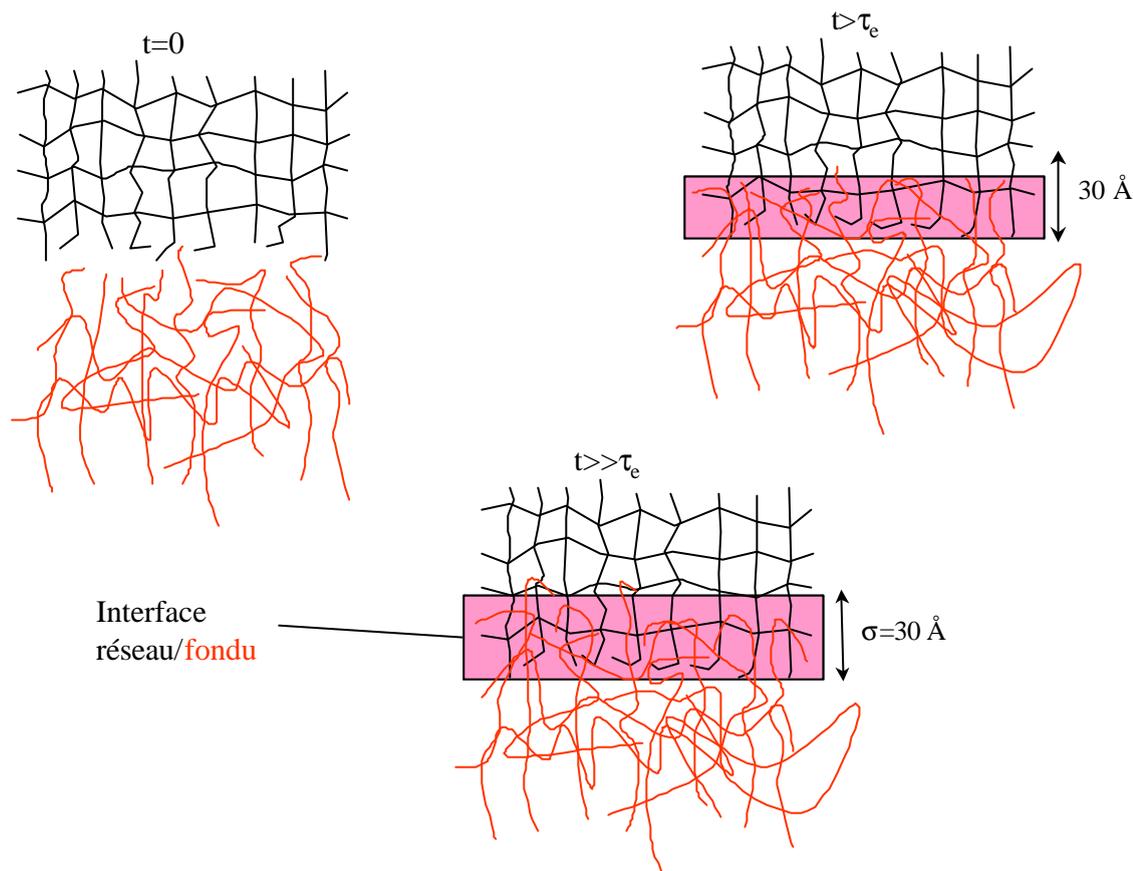


Figure 4-32 : représentation schématique de la formation de l'interface a l'instant initial (absence d'interface) et aux temps supérieurs et très supérieurs à t_e .

¹ Schnell R., Stamm M., Creton C., *Macromolecules*, **31**, 2284 (1998)

² Zielinski F. , thèse, Orsay 1991

ⁱⁱⁱ Ceci pourrait expliquer à la fois les résultats pour les grandes chaînes et pour le renforcement progressif de l'interface substrat/réseau au cours du temps, si les grandes chaînes de la distribution viennent former des boucles.

³ Welp K. A., Wool R. P., Satija K. S., Pispas S., Mays J., *Macromolecules* 1998, **31**, 4915-4925

5 INTERFACE ENTRE DEUX RESEAUX

5.1 Interface entre deux réseaux

Nous avons étudié l'interface entre un fondu et un réseau : celle-ci résulte de la diffusion des chaînes libres du fondu dans le réseau. Dans ce chapitre, nous étudions l'interface entre deux réseaux. La nature de l'interface est a priori très différente car les chaînes du réseau sont connectées les unes aux autres par les points de réticulation. L'interface n'est plus le résultat de la diffusion d'un polymère dans l'autre mais le fruit de leur interpénétration des deux réseaux (Figure 5-1). La largeur de l'interface dépend certes de la diffusion des chaînes du réseau dont une extrémité est libre mais aussi de la manière dont les deux réseaux vont se réarranger .

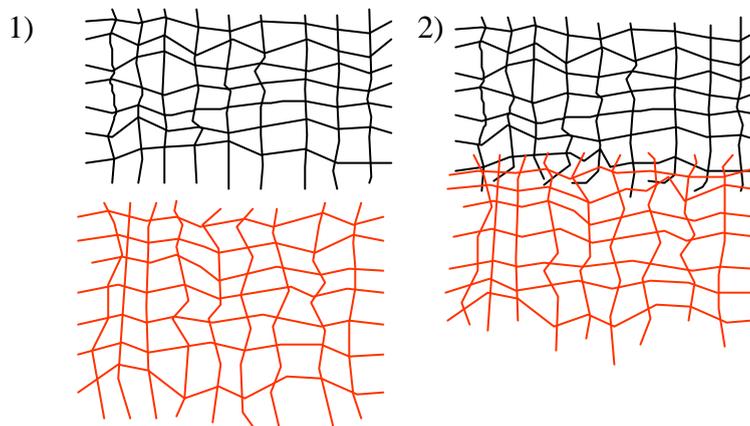


Figure 5-1 : 1) deux réseaux face à face mis en contact 2) s'interpénètrent en se réarrangeant

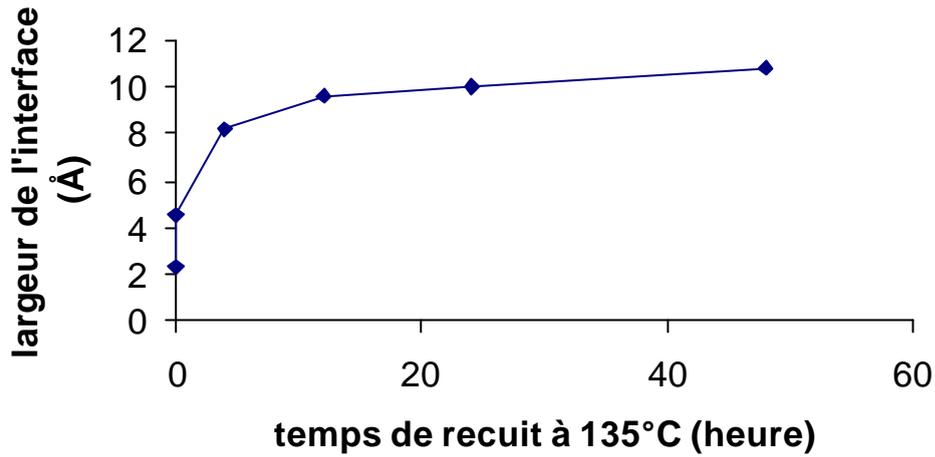
5.1.1 VARIATION DE LA LARGEUR DE L'INTERFACE

Cette interpénétration donne naissance à une interface très étroite dont la largeur semble dépendre du réseau le plus réticulé.

Pour différentes interfaces (du Tableau 5-I au Tableau 5-III), nous avons représenté la variation de la largeur de l'interface en fonction du temps de recuit. Celle-ci vers une valeur inférieure à 10 Å. Si dans le cas de l'interface N=14/N=140 (Tableau 5-I), la largeur de l'interface tend lentement vers un état équilibre, dans les autres cas, cette évolution est plus chaotique. On observe même une diminution.

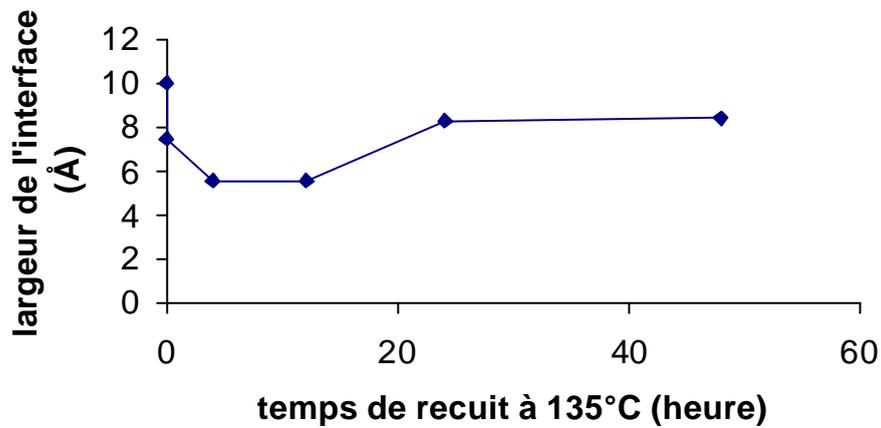
L'analyse de ces données est délicate car vraisemblablement, nous atteignons ici les limites en sensibilité de la techniqueⁱ. Nous pouvons seulement dire que qualitativement, les largeurs des interfaces sont de l'ordre de 10 Å au maximum.

ⁱ Pour une interface entre deux polymères l'un deutérié, l'autre hydrogéné, on est sensible à des interfaces allant jusqu'à 5 Å.



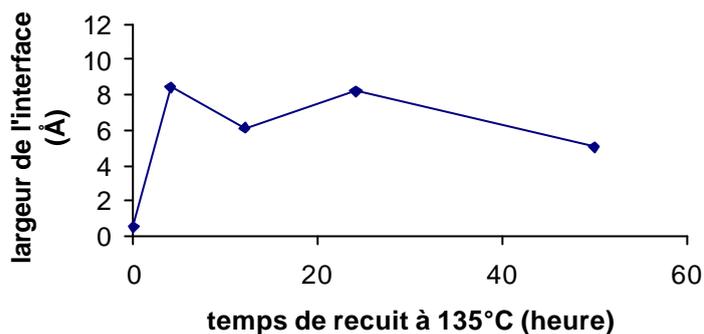
Temps de recuit à 135°C	Rugosité (Å)
0.037382787	2.3
0.037382787	4.5
4.037382787	8.2
12.03738279	9.58
24.03738279	10.02
48.03738279	10.78

Tableau 5-I: variation de la largeur de l'interface entre deux réseaux $N=14/N=140$ en fonction du temps de recuit



Temps de recuit à 135°C	Rugosité (Å)
0	10
0.037382787	7.45
4.037382787	5.6
12.03738279	5.6
24.03738279	8.26
48.03738279	8.44

Tableau 5-II : variation de la largeur de l'interface entre deux réseaux $N=14/N=170$ en fonction du temps de recuit

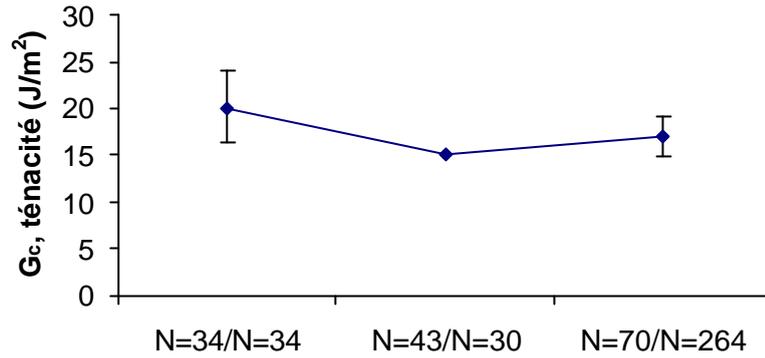


Temps de recuit à 135°C	Rugosité (Å)
2h00 à 120°C	0.51
4h00 à 135°C	8.44
8h00 à 135°C	6.15
12h00 à 135°C	8.15
50h00 à 135°C	5

Tableau 5-III : variation de la largeur de l'interface entre deux réseaux $N=70/N=140$ en fonction du temps de recuit

5.1.2 MESURE DE L'ENERGIE D'ADHESION

Nous avons mesuré l'énergie d'adhésion pour trois échantillons (Tableau 5-IV), dont les valeurs sont comprises entre 15 et 20 J/m². Nous n'observons pas une grande influence de la taille des mailles. Par contre, l'interface a une énergie élevée en comparaison à sa largeur (vraisemblablement de l'ordre de 10 Å). Le mode de propagation observé est un mode de propagation par craquèlement, majoritairement de mode I.



Nature de l'interface Réseau/Réseau	G _c , ténacité moyenne (J/m ²)	Ecart type
N=34/N=34	20.1	3.87
N=43/N=30	15	
N=70/N=264	16.96	2.17

Tableau 5-IV : résultats de mesure d'adhésion dans le cas de l'interface entre deux réseaux

5.1.3 COMMENTAIRES ET DISCUSSION

Ces résultats sont surprenants. En effet, en ce qui concerne ceux de réflectométrie, nous attendions à mesurer une interpénétration plus forte. Celle-ci est de l'ordre du rayon de giration du réseau (Tableau 5-V) le plus réticulé, dans le cas d'échantillons constitués d'un réseau $N=14$. Ce comportement a déjà été observé¹. Par contre, ce n'est pas le cas pour l'échantillon constitué d'un réseau $N=70$; trouver une valeur plus grande ne nous aurait pas surpris car chaque couche a une certaine « rugosité » figé par la réticulation. Mais on mesure une valeur plus petite : l'interface entre les deux couches se réarrange donc.

N, nombre de monomères entre deux points de réticulation	R _g , « rayon de giration » du réseau, considéré comme un fondu de N monomères
14	11
70	24
140	34
170	37

Tableau 5-V : « rayon de giration » des différents réseaux en fonction du nombre de monomères entre chaque point de réticulation

Et que dire des extrémités libres des chaînes de chaque réseau ? on penserait que ces bouts de chaînes diffuseraient dans le réseau opposé et auraient un comportement de chaîne de fondu plongé dans un fondu. L'étroitesse de l'interface est en contradiction avec cette hypothèse. Il est possible que les chaînes pendantes de chaque réseau restent à l'interface. Par contre, nous ne savons pas si elles sont effondrées sur elles-mêmes (Figure 5-2,(1)) ou si elles diffusent partiellement dans le réseau opposé (Figure 5-2,(2)).

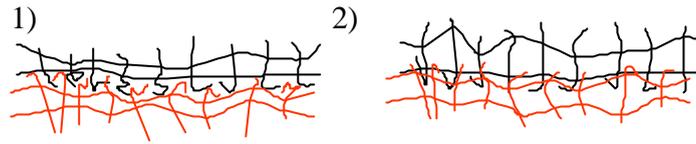


Figure 5-2 : Les chaînes pendantes restent à l'interface : (1) elles sont effondrées, (2) elles diffusent partiellement dans le réseau opposé

Les mesures d'énergie d'adhésion et les observations microscopiques fournissent deux informations. Nous observons une propagation par craquèlement essentiellement de mode I et mesurons une énergie d'adhésion importante pour une interface de l'ordre de 10 \AA . L'existence du craquèlement du mode I montre qu'il y a peu de déviation de fissure lors de la propagation. A priori, dans les réseaux, il n'existe pas de zone de craquèlement. Dans notre cas, en tête de fissure, nous avons la création d'une zone plastique qui va au-delà des deux couches de réseau. La zone de craquèlement se trouve en fait dans le substrat. Comme nous n'avons pas effectué de mesures de faisceau d'ions, nous ne pouvons affirmer avec certitude que la fracture se propage bien entre les deux réseaux. L'interprétation des résultats repose sur cette hypothèse. Il est possible aussi que la fracture se propage à l'interface entre le substrat et le réseau. Dans ce cas, l'interface réseau-réseau est l'interface mécaniquement la plus résistante, dont l'explication serait analogue (renforcement de l'interface par des boucles, formées par les chaînes pendantes du réseau).

L'interface réseau/réseau a une énergie de l'ordre de 20 J/m^2 . Les deux surfaces ne sont pas simplement emboîtées car l'énergie d'adhésion entre deux surfaces non interpénétrées est due aux forces de van der Waals et est de l'ordre de 1 J/m^2 . Pour une même raison, nous supposons que les chaînes pendantes des réseaux ne sont pas effondrées mais diffusent partiellement dans le réseau lui faisant face. Comme la masse de ces chaînes est généralement inférieure à la masse entre enchevêtrements, nous n'avons pas de formation de boucles à l'interface. Les extrémités des chaînes sont probablement confinées à l'interface, partiellement enchevêtrées mais l'énergie d'adhésion entre ces deux couches a une autre origine.

En effet, le réseau que nous utilisons est un réseau statistique qui possède des zones plus ou moins réticulées. Le réseau contient donc des défauts ou hétérogénéités. En surface, les zones peu réticulées vont permettre aux deux réseaux de se «connecter» très localement en s'interdiffusant sur une plus grande profondeur. Nous obtenons donc une interface constituée de deux réseaux peu interpénétrés sauf aux points d'hétérogénéités. Lors de la propagation de

la fracture, les contraintes dans la zone plastique vont s'accumuler en ces points. Les interconnexions entre chaînes interviennent alors pour dissiper rapidement cette énergie accumulée. Le réseau autorise une dissipation d'énergie élastique dans l'échantillon plus rapidement que dans le cas d'un fondu. Il faudra donc fournir au système une énergie supérieure pour propager la fracture. Ce comportement a été prédit par M. Geoghegan¹ et nous pensons que c'est celui-ci que nous vérifions.

5.1.4 CONCLUSION

L'interface entre deux réseaux est très étroite de l'ordre de 10 Å. Son énergie faible (15-20 J/m²) est inférieure à celle de l'interface entre un fondu et un réseau mais reste supérieure à celle que l'on obtiendrait si les forces d'adhésion mises en jeu étaient purement des forces de van der Waals (1 J/m²). Nous faisons l'hypothèse que l'adhésion entre les deux réseaux est due à la présence d'hétérogénéités de structure.

¹ M. Geoghegan, F. Boué, G. Bacri, A. Menelle, and D. G. Bucknall, Eur. Phys. J. B **3**, 83-96 (1998)

Conclusion et perspectives

Nous avons étudié l'interface entre un fondu et un réseau, et en moins approfondie, réseau/réseau. Pour cela nous avons dû résoudre plusieurs difficultés : la synthèse d'un réseau statistique adapté, l'ajustement du profil en concentration à partir des mesures de réflectivité, les mesures mécaniques de l'énergie de fracture sur un sandwich constitué de deux couches minces prises, et l'observation du chemin de fracture par faisceau d'ions.

Difficultés et solutions

Le réseau a été fait par réticulation de polystyrène amino-éthylé. En nous basant sur des travaux antérieurs¹, nous en avons amélioré la synthèse notamment grâce à une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels, ce qui s'est traduit par une augmentation du rendement (de 20% à 80 %), et surtout par l'obtention de taux de réticulation plus faibles. Ceux-ci étaient nécessaires à la réalisation d'interfaces suffisamment larges. Dans les travaux précédents beaucoup avait été fait en piégeant les chaînes non réticulées dans le réseau, alors qu'il fallait ici les laisser pénétrer depuis l'extérieur, ce qui suppose un réseau suffisamment lâche). De plus, nous avons apporté une technique supplémentaire de caractérisation par infrarouge qui permet de mieux suivre les différentes étapes de la synthèse. Cependant, nos informations sur le taux de réticulation ne sont obtenues que sur le polymère pas encore réticulé, avant la dernière étape, celle de la réticulation, que nous ne pouvons que supposer totale alors qu'il serait souhaitable de mieux la contrôler. On pourrait imaginer de mieux caractériser les couches minces finalesⁱ. Enfin, cette information n'est qu'une moyenne, et nous manquons donc actuellement, d'information sur la distribution des points de réticulation.

Les mesures de réflectométrie posent le problème de leur description par un profil de concentration (en polymère deutérié par rapport au réseau non deutérié). Après un important travail d'essais sur un ensemble où ont été variés la maille du réseau, la masse du fondu, et le temps de recuit, nous nous sommes concentrés sur une description simple par une interface de type «gaussienne » (fonction erreur) plus éventuellement un fond plat correspondant aux chaînes ayant perméé le réseau en volume.

Cette description à une seule longueur montre déjà qu'à l'interface entre un réseau et un fondu, certaines caractéristiques d'un réseau perméé par des chaînes mobiles sont moins visibles qu'on aurait pu le penser. En effet les mesures de diffusion de neutrons sur un réseau

ⁱ Peut-être par gonflement en vapeur de solvant, voir entre autre M. geoghegan et al.

similaire en volume font état de la présence d'hétérogénéités fortes de structure. Celles-ci, supposées également présentes en surface pourraient être détectables sur le profil de concentration des chaînes du fondu à l'interface, par exemple par la coexistence de deux largeurs d'interface, ce qui n'est pas notre conclusion. Nous ne pouvons donc que comparer la valeur obtenue aux valeurs attendues pour un réseau homogène. Pour des masses de chaînes linéaires plus grandes que la maille, on s'attend à des valeurs de l'ordre de la taille de la maille, typiquement 40 Å pour une maille de 250 monomères ; les valeurs obtenues sont souvent nettement plus grandes, de l'ordre du double et suggèrent donc des mécanismes supplémentaires. D'autre part, l'analyse en fonction du temps de recuit révèle la cinétique de diffusion des chaînes dans le réseau. Celle-ci est analogue en variation avec t , en dépendance avec la masse, à celle des premiers stades observés dans un fondu. Mais à nouveau, quantitativement, nous mettons en évidence un ralentissement très net par rapport au cas fondu/fondu, dû aux contraintes imposées par le réseau.

La motivation principale de cette étude est cependant de regarder s'il existe un lien entre la largeur de l'interface mesurée aux neutrons et l'énergie d'adhésion de cette même interface. Ce qui est, entre autres, un test du rôle des hétérogénéités dans l'adhésion entre un fondu et un réseau.

Pour cela, nous avons « importé » au laboratoire la technique développée à l'ESPCI par C. Creton, l'ADCB (Asymmetric Double Cantilever Beam test), qui consiste à propager à l'interface considérée une fracture dont la longueur permet de remonter à l'énergie d'adhésion. Jusqu'à présent, l'adhésion mesurée était celle du matériau constituant les plaques, celles-ci étant éventuellement reliées par une couche mince de « connecteurs », comme dans le cas de copolymères blocs. Nous avons étendu la technique au cas de deux couches minces introduites entre les plaques épaisses. En fait ces mesures ont été planifiées en parallèle avec des mesures de faisceau, ce qui s'est avéré essentiel pour leur validité.

En effet, nous avons d'abord effectué des mesures où l'interface était constituée de deux couches minces. Les mesures de faisceau d'ions, sensibles à la concentration en espèces deutériées, ont alors établi que les chaînes du substrat - la plaque, non deutériée, polluaient notre interface. Pour limiter ce phénomène, nous avons modifié notre système en utilisant une couche épaisse de fondu (quelques microns), tout en gardant une couche mince de réseau pour conserver un système aussi proche que possible de celui utilisé pour les neutrons.

D'autre part, nous avons effectué des mesures dites statiques, où on attend 24 heures entre la propagation de la fracture et la mesure, et des mesures dites dynamiques où on mesure la longueur de la fracture tout en imposant une vitesse à la lame (ici, de 5 $\mu\text{m/s}$). Nous avons

constaté une différence importante comme, par exemple, une augmentation significative de la mesure de G_C entre les deux types de mesures, laissant penser que les phénomènes dissipatifs dus à la viscoélasticité sont à prendre en compte même pour une si faible vitesse.

Cela étant mis au point, il restait essentiel de déterminer la localisation de la fracture. Une surprise a été de constater que la technique de faisceau d'ions choisie, l'ERDA (ou Elastic Recoil Detection Analysis) pourtant la plus sensible ne donnait aucun résultat. Une explication possible est la rugosité importante des échantillons, qui n'avait pas encore été rencontrée dans ce type d'étude et est sans doute caractéristique de notre système. Mais il rester à établir qu'elle puisse mener à de si faibles signaux. Nous nous sommes alors tournés, grâce à F. Abel, vers une autre technique de faisceau d'ions, la NRA (Nuclear Reaction Analysis), moins sensible mais sondant plus en profondeur, sur plusieurs microns, donc moins handicapée par la rugosité. Les mesures sont alors très satisfaisantes (bien que les faibles extensions de profil observées n'expliquent pas totalement les difficultés en ERDA).

Contre toute attente, le chemin de la fracture n'est pas localisé à l'interface entre le réseau et le fondu, mais se trouve être mal défini, serpentant entre les différentes interfaces : substrat/réseau, réseau/fondu, fondu/substrat. Notons donc qu'il n'est donc pas possible d'observer hétérogénéités de grande taille à l'interface entre un réseau et un fondu. Nous expliquons le serpentement de la manière suivante. La zone plastique en amont de fissure couvre une surface supérieure à notre interface. Le substrat, étant un mélange polydisperse de chaînes et possédant de nombreuses impuretés est propice à la formation de micro-fissures et constitue ainsi un terrain favorable à la formation d'une fracture. Mais ceci n'explique pas tout, car l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure dans le substrat, de l'ordre de 300 J/m^2 , est supérieure aux énergies que nous rencontrons. La présence du réseau fragilise probablement cette zone plastique et facilite la propagation de la fracture.

Résultats finaux

Les différentes difficultés ayant été surmontées, qu'en est-il des résultats finaux, c'est-à-dire de la relation entre la largeur de l'interface et son énergie ? Des mesures similaires effectuées sur l'interface entre deux fondus ont montré que l'énergie augmentait avec la largeur de l'interface. Dans notre cas, de façon analogue, pour un même réseau, la diminution de largeur de l'interface quand la masse du fondu augmente devrait s'accompagner d'une diminution de l'adhésion. Or ce n'est pas vraiment ce qui est observé.

Il apparaît plutôt que l'énergie de l'interface augmente pour les grandes chaînes, alors que la largeur de l'interface est de l'ordre d'une vingtaine d'Angströms. Nous expliquons ce

paradoxe par le fait que les grandes chaînes sont confinées à l'interface sur une profondeur très faibles et ne peuvent diffuser dans le réseau sans le déformer. Elles ont comme autre possibilité de revenir dans le fondu, ce qui entraîne la formation de boucles supplémentaires. Ce sont ces boucles qui joueraient le rôle de connecteurs et seraient responsables du renforcement de l'interface, que nous mesurons. Pour renforcer notre hypothèse, il faudrait considérer la même interface, mais en variant la taille de la maille du réseau, pour observer ainsi différents régimes d'adhésion.

Nous avons également débuté l'étude de l'interface entre deux réseaux. Du fait de l'interconnexion des chaînes, l'adhésion entre deux réseaux est due à une interpénétration des deux polymères, à l'interface de la taille des mailles des réseaux. L'énergie d'adhésion (entre 15 et 20 J/m², en statique), plus importante que ce qu'on prévoyait avec la seule donnée de la largeur de l'interface (entre 8 et 10 Å), peut se justifier par la présence d'hétérogénéités en surface. Pour l'instant, les mesures que nous avons effectuées ne sont pas assez nombreuses pour être concluantes.

Améliorations expérimentales possibles

Ce manuscrit constitue une première étape pour l'étude de l'interface entre un réseau et un fondu. Il reste plusieurs points à poursuivre et/ou améliorer :

- Pour des raisons de synthèse, nous avons surtout utilisé un réseau hydrogéné. La conséquence a été que pour la réflectométrie de neutrons, la couche réticulée était peu contrastée, ce qui nous a permis de bien caractériser le comportement des chaînes du fondu, au détriment des mailles du réseau. Il serait donc utile d'effectuer des mesures complémentaires avec un réseau deutérié. On pourrait alors mesurer avec précision le gonflement du réseau par exemple.
- Nous n'avons pas mis en évidence la présence d'hétérogénéités. Peut-être que celles-ci interviennent pour des temps de recuit très long. Mais alors, le fondu pourrait démouiller. Il serait alors intéressant d'étudier s'il n'y avait pas un lien de cause à effet entre le démouillage et la présence d'hétérogénéités en surface.
- Les mesures d'énergie d'adhésion ont montré le rôle important du substrat, qui d'une part est un polymère propice à la formation d'une zone de craquèlement, d'autre part qui pollue l'interface. Pour limiter la formation du craquèlement, on peut modifier la masse entre enchevêtrements des chaînes. Augmenter les épaisseurs des couches du réseau et du fondu serait une réponse pour limiter la pollution du substrat. Mais finalement, on pourrait utiliser comme substrat un matériau moins propice au

craquèlement que le polystyrène et qui ne serait pas miscible. On peut penser à l'échantillon suivant : PMMA substrat /PMMA-PS/Réseau/PS/PS-PMMA/PMMA substrat, mais il faut vérifier au faisceau d'ions que l'interface mécaniquement faible est la bonne.

- On pourrait effectuer des mesures d'énergie d'adhésion en dynamique, où la lame aurait une vitesse continue, modulée par une vitesse sinusoïdale plus faible en amplitude (c'est à dire travailler en petit signal) afin d'avoir la variation de l'énergie d'adhésion en fonction de la fréquence de la modulation. Ces mesures nous permettraient de mieux caractériser le comportement viscoélastique de notre système.

¹ F. Ziéliniski, thèse

Annexes

A. Définitions

A.1 UN PEU DE STATISTIQUE

A une grandeur statistique X , on associe $p(X=x)=p(x)$ la probabilité qu'elle prenne une valeur comprise entre x et $x+dx$. A partir de la fonction de probabilité $p(x)$, on définit la fonction de distribution associée à la grandeur X $f(x)$ tel que :

$$p(x) = f(x)dx \quad (\text{A-1})$$

On appelle moment d'ordre n d'une distribution noté $\langle x^n \rangle$ l'intégrale :

$$\langle x^n \rangle = \int x^n f(x)dx \quad (\text{A-2})$$

En particulier, le moment d'ordre zéro est égal à 1, le moment d'ordre 1 s'appelle la moyenne, et la racine carré de la différence entre le moment d'ordre deux et la moyenne au carré s'appelle l'écart quadratique et se note σ , ce qui se traduit par les équation suivantes :

$$\langle x^0 \rangle = \int f(x)dx = 1 \quad (\text{A-3})$$

$$\langle x \rangle = \int x f(x)dx$$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

Le cas particulier est la probabilité gaussienne dont l'expression est :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left(\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (\text{A-4})$$

Où m est la moyenne. La particularité de la fonction gaussienne est que tous ses moments d'ordres supérieurs à deux sont nuls, et réciproquement toute distribution dont ses moments d'ordre supérieur à deux sont nuls est une distribution gaussienne.

Grandeurs caractéristiques d'un mélange de polymère

Après la synthèse d'un polymère à partir de monomères, on a généralement un mélange de chaînes dont la distribution en masse est centré autour d'une valeur moyenne. Celle-ci est caractérisé par son indice de polydispersité I , qui s'écrit :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{A-5})$$

Où M_n est la moyenne en nombres des masses moléculaires et M_w la moyenne en poids. On considère que la distribution en masse est discrète. On appelle n_i le nombre de chaîne de masse moléculaire M_i . Les expressions de M_n et M_w sont alors :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{A-6})$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

M_n est le moment d'ordre 1 et M_w le moment d'ordre 2 de la distribution.

On considère qu'un mélange de polymère est monodisperse si $I < 1.1$.

A.1.1 Description d'une chaîne de polymère¹

Une chaîne de polymère est constituée de N monomères, chaque monomère étant représenté par un segment de longueur b . En considérant une origine O , la position d'un monomère M_i est donnée par son vecteur position (Figure A-3) : $\mathbf{R}_i = \mathbf{OM}_i$

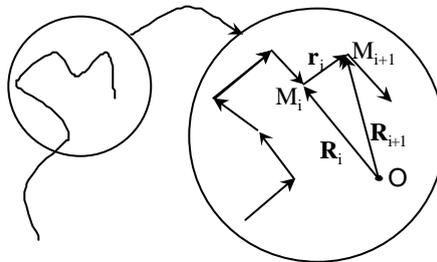


Figure A-3 : modélisation d'une chaîne de polymère

A chaque segment i de la chaîne, on associe un vecteur \mathbf{r}_i défini par la différence des vecteurs positions de ses extrémités : $\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i$

On prendra les moyennes sur les configurations possibles de la chaîne. Comme un segment explore de manière aléatoire toutes les configurations possibles, on a la même probabilité d'obtenir le vecteur \mathbf{a}_i et $-\mathbf{a}_i$, donc la moyenne sur toutes les conformations du vecteur associé à un segment est nulle :

$$\langle \mathbf{r}_i \rangle = 0 \quad (\text{A-7})$$

On définit le vecteur bout à bout comme étant le vecteur entre les deux extrémités de la chaîne. Il est aussi égal à la somme des (N-1) segments \mathbf{r}_i de la chaîne :

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_1 & (A-8) \\ &= \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1} + \mathbf{R}_{N-1} - \dots - \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1 \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i) = \sum_{i=1}^{N-1} \mathbf{r}_i \end{aligned}$$

On définit la position du centre de masse de la chaîne de la manière suivante :

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i \quad (A-9)$$

On définit le rayon de giration comme étant égal à la racine carré de la moyenne des distances moyennes au carré entre les extrémités des segments et le centre de masse.

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_G)^2 \rangle \quad (A-10)$$

ou encore en remplaçant \mathbf{R}_G par son expression :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 \rangle$$

La grandeur R_g a une portée très générale. En effet, le volume occupé par une chaîne de polymère est de l'ordre de R_g^3 . On mesure R_g expérimentalement sans avoir à émettre des hypothèses sur un modèle ou la structure du polymère (polymères linéaires ou branché).

A.2 LA CHAÎNE IDEALE

On peut considérer le modèle suivant :

Les segments i de la chaîne ont une même longueur b . En moyenne, le vecteur associé à un segment est nul car chaque segment explore toutes les conformations possibles. De plus, on suppose que les segments ne sont pas corrélés entre eux. Donc :

$$\langle r_i \rangle = 0 \quad (A-11)$$

$$\langle r_i r_j \rangle = b^2 \cdot \mathbf{d}_{i,j} \text{ où } \delta_{i,j} \text{ est l'indice de Kronecker}$$

En moyenne, le vecteur bout à bout \mathbf{R} est nul car à tout vecteur \mathbf{R} lui est associé le vecteur opposé $-\mathbf{R}$ (on intervertit les bouts). Ce n'est pas le cas pour sa norme. On peut donc calculer la moyenne de sa norme au carré :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{R} \rangle &= \sum_{i=1, N-1} \langle \mathbf{r}_i \rangle = 0 & (A-12) \\ \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \mathbf{R}_0^2 = \sum_{i, j=1, N-1} \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i, j=1, N-1} b^2 \cdot \delta_{i, j} = (N-1)b^2 \\ &= N \cdot b^2 \text{ pour } N \text{ grand}\end{aligned}$$

On trouve qu'en moyenne, la norme au carré du vecteur bout à bout est proportionnel à N pour N grand. Ce résultat est très général. En effet, dans notre modèle, nous n'avons considéré que des interactions à courtes distances. Il ne s'agit pas ici de distance spatiale mais de distance dans les polymères : un monomère interagit avec ses proches voisins sur la chaîne. On néglige les interactions à longue distance qui seraient des interactions entre deux monomères proches dans l'espace mais éloignés dans la chaîne. Pour tenir compte de telles interactions, des modèles comme le modèle d'interaction à volume exclu ont été développés.

Dans le cas des modèles à courte distance, pour N grand, on retrouve les relations données par les équations (A-12). On dit que la chaîne a un comportement de chaîne idéale. Généralement, on néglige les interactions entre trois voisins (ou plus). On considère donc comme nuls les moments de la distribution du vecteur bout à bout supérieure ou égale à trois. Dans ce cas, la distribution du vecteur bout à bout est gaussienne.

A.3 LA CHAÎNE IDEALE GAUSSIENNE

Nous avons admis précédemment que la description statistique des chaînes dépend de la portée des interactions et non de leur description en détail. On peut donc considérer le cas particulier où la distribution des segments suit une loi gaussienne. A trois dimensions, la probabilité $p(\mathbf{r})$ qu'un segment ait un vecteur associé égal à \mathbf{r} est :

$$p(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{r}^2}{2b^2} \right) \quad (A-13)$$

On retrouve alors :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{r}^2 \rangle &= b^2\end{aligned} \quad (A-14)$$

Dans une chaîne gaussienne, le vecteur $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ suit une loi gaussienne et plus précisément, on a la relation suivante :

$$\langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle = |n - m| \cdot b^2 \quad (A-15)$$

En prenant le cas particulier du vecteur bout à bout, on retrouve l'expression (A-12). On peut aussi écrire l'expression du rayon de giration d'après (A-10):

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |i-j| \cdot b^2 \quad (\text{A-16})$$

Pour N grand, on peut passer à la limite en passant à l'écriture intégrale :

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{b^2}{2N^2} \int_0^N di \int_0^N |i-j| dj \\ &= \frac{b^2}{N^2} \int_0^N di \int_0^i (i-j) dj \end{aligned} \quad (\text{A-17})$$

finalement :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N b^2$$

Dans le cas de la chaîne idéale gaussienne, pour N grand, le rayon de giration au carré est proportionnel à la moyenne du carré du vecteur bout à bout.

¹ Doi M. et Edwards S. F., The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Science Publications

B. Rappels d'élasticité

B.1 LE TENSEUR DES DEFORMATIONS

On considère un solide isotrope déformé sous l'action d'une force extérieure. La position de chaque point est connue par son vecteur position \mathbf{r} ($\mathbf{r}=\mathbf{OM}=\mathbf{x}\mathbf{i}+\mathbf{y}\mathbf{j}+\mathbf{z}\mathbf{k}$ dans le cas d'un repère orthonormé). Du fait de la déformation, chaque point se déplace à une nouvelle position \mathbf{r}' d'un vecteur $\mathbf{u}=\mathbf{r}'-\mathbf{r}$, que l'on appelle vecteur déformation. On définit le tenseur des déformations comme suit :

$$\mathbf{u}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{B-18})$$

Le tenseur \mathbf{u}_{ij} représente la variation de l'élément de longueur lors de la déformation du solide. Il est symétrique. On peut donc trouver une base dans laquelle le tenseur des déformations est diagonal. On dit que l'on a réduit le tenseur à ses axes principaux.

B.2 LE TENSEUR DES CONTRAINTES

Un solide déformé n'est plus à l'équilibre et subit des contraintes internes. On considère un volume d^3V du solide. Soit \mathbf{F} la force agissant sur une unité de volume. $\mathbf{F}d^3V$ est la force qui agit sur le volume d^3V .

Dans le solide, la somme des forces en volume est nulle. Seules agissent les forces sur la surface du solide. Cela implique que chaque composante F_i de la force \mathbf{F} est la divergence d'un tenseur (du second ordre)ⁱ :

$$F_i = \frac{\partial \mathbf{s}_{ik}}{\partial x_k} \quad (\text{B-19})$$

σ_{ik} est appelé tenseur des contraintes.

B.3 CAS ISOTROPE

Pour des faibles déformations, on peut effectuer un développement limité de l'énergie libreⁱⁱ :

ⁱ On utilise la règle générale de notation des sommes. On supprime les signes de sommation sur les indices vectoriels et tensoriels. Par exemple :

$$F_i = \frac{\partial \mathbf{s}_{ik}}{\partial x_k} = \sum_{k=(x,y,z)} \frac{\partial \mathbf{s}_{ik}}{\partial x_k}$$

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \lambda \mathbf{u}_{ii}^2 + \mu \mathbf{u}_{ik} \mathbf{u}_{kl} \quad (\text{B-20})$$

Pour un système à deux dimensions, l'expression (B-20) s'écrit :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \mathbf{l} \left(\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy} \right)^2 + \mathbf{m} \left(\mathbf{u}_{xx}^2 + \mathbf{u}_{yy}^2 + 2\mathbf{u}_{xy}^2 \right) \quad (\text{B-21})$$

λ et μ sont appelés les coefficients de Lamé. μ est le module de cisaillement. On peut également décomposer l'énergie libre en deux termes :

un terme de cisaillement pur (déformation sans changement de volume du solide)

un terme de compression

Pour cela, on décompose le tenseur des déformations en faisant apparaître le terme de cisaillement pur (dont la somme des termes diagonaux est nulle) et le terme correspondant à une compression biaxiale :

$$\mathbf{u}_{ij} = \left(\mathbf{u}_{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{d}_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) \right) + \frac{1}{2} \mathbf{d}_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) \quad (\text{B-22})$$

On peut alors écrire une nouvelle expression de l'énergie libre :

$$F = F_0 + \frac{\mathbf{m}}{2} \sum_{i,j=x,y} \left(\mathbf{u}_{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{d}_{ij} (\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy}) \right)^2 + \frac{\mathbf{l} + \mathbf{m}}{2} \left(\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy} \right)^2 \quad (\text{B-23})$$

où on retrouve μ , le coefficient de cisaillement, et on fait apparaître le terme $(\lambda + \mu)$ qui est le module de compression isotrope du solide. Comme l'énergie est minimale à l'équilibre thermodynamique, μ et $(\lambda + \mu)$ sont positifs.

On peut définir le tenseur des contraintes \mathbf{s}_{ij} à partir de l'énergie libre et du tenseur des déformationsⁱⁱⁱ :

$$\mathbf{s}_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \mathbf{u}_{ij}} = \mathbf{l} \mathbf{u}_{kk} \mathbf{d}_{ij} + 2\mathbf{m} \mathbf{u}_{ij} \quad (\text{B-24})$$

qui s'écrit sous sa forme développée à deux dimensions :

$$\begin{cases} \mathbf{s}_{xx} = \mathbf{l} \left(\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy} \right) + 2\mathbf{m} \mathbf{u}_{xx} \\ \mathbf{s}_{yy} = \mathbf{l} \left(\mathbf{u}_{xx} + \mathbf{u}_{yy} \right) + 2\mathbf{m} \mathbf{u}_{yy} \\ \mathbf{s}_{xy} = 2\mathbf{m} \mathbf{u}_{xy} \end{cases} \quad (\text{B-25})$$

ⁱⁱ F_0 est l'énergie libre du matériau au repos

ⁱⁱⁱ le lecteur trouvera plus de détails dans la littérature consacrée, par exemple dans la, théorie de l'élasticité de L. Landau et E. Lifchitz.

On en déduit alors :

$$dF = \sum \frac{\partial F}{\partial \mathbf{u}_{ij}} d\mathbf{u}_{ij} = \sum \mathbf{s}_{ij} d\mathbf{u}_{ij} \quad (\text{B-26})$$

Comme nous avons linéarisé les équations (développement au premier ordre), il en résulte une relation linéaire entre les tenseurs des contraintes et des déformations. C'est la loi de Hook. Cette loi a une portée plus générale et demeure valable dans le cas anisotrope. Elle s'écrit alors $\mathbf{s}_{ij} = \mathbf{C}_{ijkl} \mathbf{u}_{kl}$ et $\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{S}_{ijkl} \mathbf{s}_{kl}$ où \mathbf{C}_{ijkl} et \mathbf{S}_{ijkl} sont respectivement les matrices de rigidité (ou de module) et de complaisance. A priori, les expressions des matrices de rigidité et de complaisance ne sont pas triviales. En tenant compte des symétries et en se plaçant dans des cas simples (déformation plane par exemple), ces expressions se simplifient.

B.4 COEFFICIENT DE POISSON ET MODULE DE YOUNG

On peut inverser l'expression (B-24) ou sa forme développée à deux dimensions. On obtient alors sous forme développée :

$$\begin{cases} \mathbf{u}_{xx} = \frac{1}{2\mathbf{m}} \left(\mathbf{s}_{xx} - \frac{\mathbf{l}}{2(\mathbf{l} + \mathbf{m})} (\mathbf{s}_{xx} + \mathbf{s}_{yy}) \right) \\ \mathbf{u}_{yy} = \frac{1}{2\mathbf{m}} \left(\mathbf{s}_{yy} - \frac{\mathbf{l}}{2(\mathbf{l} + \mathbf{m})} (\mathbf{s}_{xx} + \mathbf{s}_{yy}) \right) \\ \mathbf{u}_{xy} = \frac{1}{2\mathbf{m}} \mathbf{s}_{xy} \end{cases} \quad (\text{B-27})$$

L'expression (B-27) se simplifie en introduisant ν , le coefficient de Poisson et E le module de Young, qui sont liés aux coefficients de Lamé par la relation suivante :

$$\begin{cases} E = \frac{4\mathbf{m}(\mathbf{l} + \mathbf{m})}{2\mathbf{m} + \mathbf{l}} \\ \frac{E}{1 + \nu} = 2\mathbf{m} \end{cases} \quad (\text{B-28})$$

On obtient alors une nouvelle expression de la déformation en fonction de la contrainte que l'on appelle la loi de Hook :

$$\mathbf{u}_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \mathbf{s}_{ij} - \frac{\nu}{E} \mathbf{s}_{kk} \delta_{ij} \quad (\text{B-29})$$

La loi de Hook est valable dans le cas des petites déformations dans le régime élastique.

C. Calcul de la ténacité dans le cas d'une double poutre

Dans cette annexe, nous rappelons la géométrie de double-poutre considérée, l'expression de la rigidité d'une plaque mince², la définition de l'appui de Winkler¹ avant de commenter le calcul proprement dit de Kanninen³.

C.1 GEOMETRIE ETUDIEE

Les échantillons que nous utilisons sont constitués de deux plaques homogènes identiques d'épaisseur h que nous pressons l'une sur l'autre (Figure 5-5). La longueur des plaques est L et leur largeur b (avec $b \ll L$). La longueur de la fracture a est prise à partir d'une extrémité. On appellera c la distance entre le front de fissure et l'autre extrémité. On a $L = a + c$. On prend comme origine O le front de fissure. L'abscisse d'un bord est $(-a)$ et celle de l'autre (c) . On appelle déflexion $w(x)$ la distance qui correspond au déplacement d'un point d'abscisse x de l'axe (Ox) après propagation de la fissure.

Flexion d'une plaque

Landau a traité dans *la théorie de l'élasticité*² de la flexion des barres et des plaques. Lorsque l'on courbe une plaque, les points situés dans la partie convexe sont soumis à une tension, les points situés dans la partie concave à des compression. Il existe au sein du matériau une surface appelée surface neutre où la tension en chaque point est nulle. On prendra comme origine O de l'espace un point de cette surface neutre (Figure 5-4). Avant déformation, la surface neutre coïncide avec le plan (xOy) . On appelle la déflexion $w(x,y)$ le déplacement vertical des points de la ligne neutre après déformation. (c'est à dire leur ordonnée). Dans le cas des plaques minces, le déplacement des points de la surface est égal au déplacement de la surface neutre (au deuxième ordre près).

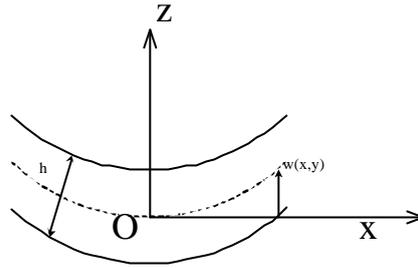


Figure 5-4 : Flexion d'une plaque mince de largeur h . En traits pleins sont représentés les surfaces de la plaque et en traits pointillés, la surface neutre qui a subi un déplacement $w(x,y)$.

L'équation d'équilibre d'une plaque mince déformée par des forces extérieures pour des flexions faibles :

$$D.\Delta^2 w - P = 0 \quad (5-30)$$

Où P est la pression exercée, D la rigidité de la plaque. Dans le cas de poutres minces rectangulaires de côtés b et h , de longueur L avec $b \ll L$:

$$D = \frac{Eh^3 b}{12} \quad (5-31)$$

C.2 MODELE DE LA DOUBLE POUTRE

Pour mesurer l'énergie, on effectue le test de la double poutre qui est représenté sur la Figure 1-14. L'intérêt d'une telle méthode est que l'on se ramène à l'étude de la déformation d'une poutre mince, dont une extrémité est libre et l'autre est supportée par un appui élastique. La deuxième poutre agit sur la première via l'appui élastique. Il existe différents types d'appuis. Kanninen³ s'est placé dans le cas simple de l'appui de Winkler. Le choix de cet appui est vérifié a posteriori en comparant les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

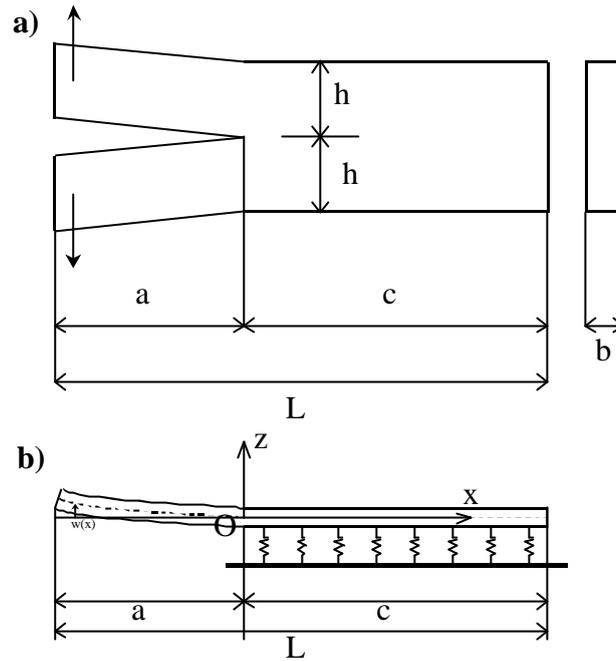


Figure 5-5 : test de la double poutre, (a) géométrie de l'échantillon, (b) modélisation dans le cadre de l'appui de Winkler

Dans le cadre de cette hypothèse, l'appui est un milieu continu élastique, constitué de ressorts de raideur k . Alors, la force agissant sur une unité de longueur de la barre est linéaire à la déflexion :

$$P = kw \tag{5-32}$$

Dans ce cas, en se plaçant dans le plan $0xz$, d'après (5-31) et (5-32), l'équation (5-30) devient :

$$\frac{d^4 w}{dx^4} + 4I^4 \cdot H(x)w(x) = 0 \tag{5-33}$$

Où $H(x)$ est la fonction d'Heaviside, $\lambda^4 = 3k/Ebh^3$. Les conditions aux limites sont données par : $w''(-a) = 0$, $w^{(3)}(-a) = D$ et $w'(c) = w^{(3)}(c) = 0$

Habituellement, le module élastique de l'appui est indépendant des caractéristiques de la poutre. Ici ce n'est pas le cas, car l'appui élastique représente l'action de la poutre manquante. La contrainte en un point de l'appui est donnée par :

$$s = \frac{P}{b} = \frac{kw(x)}{b} \tag{5-34}$$

La poutre manquante réagit à cette contrainte pour maintenir l'appui. Sa déformation en ce même point est donnée par ($h/2$ étant la position avant déformation) :

$$u_{zz} = \frac{w(x)}{h/2} \quad (5-35)$$

D'après la loi de Hooke, de (5-34) et (5-35), nous en déduisons :

$$\mathbf{s} = \frac{k w(x)}{b} = E u_{zz} = \frac{E w(x)}{h/2} \quad (5-36)$$

Ainsi, on en déduit la valeur de k, ainsi que la nouvelle expression de λ .

$$k = \frac{2Eb}{h} \text{ et } \mathbf{I} = \frac{6^{1/4}}{h} \quad (5-37)$$

On définit δ comme la déflexion en $x=-a$: $\delta=w(-a)$. De plus, si $c \gg h$, les expressions se simplifient et alors on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{d}}{\mathbf{P}} &= \frac{4a^3}{Ebh^3} \left(1 + \frac{3}{6^{1/4}} \left(\frac{h}{a} \right) + \frac{3}{6^{1/2}} \left(\frac{h}{a} \right)^2 + \frac{3}{2} \frac{1}{6^{3/4}} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right) \\ &= \frac{4a^3}{Ebh^3} \left(1 + 1.92 \left(\frac{h}{a} \right) + 1.22 \left(\frac{h}{a} \right)^2 + 0.39 \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right) \end{aligned} \quad (5-38)$$

Nous avons obtenu une relation entre d et le chargement P, dont nous avons besoin par la suite.

Taux de restitution de l'énergie, G

Dans le cas d'un déplacement imposé, nous avons les égalités suivantes, en tenant compte pour l'écriture de l'énergie élastique que notre système est constitué de deux poutres symétriques :

$$dV = 0 \quad (5-39)$$

$$U_{elas} = 2 * \frac{1}{2} P \mathbf{d}$$

$$G = - \frac{\partial E_p}{\partial A}$$

Ou encore en écrivant que la fracture avance sur une longueur da ($dA=bda$) :

$$G = - \frac{1}{b} \frac{d(P \mathbf{d})}{da}, \text{ pour un déplacement constant} \quad (5-40)$$

D'après (5-38), on peut réécrire $P\delta$ en éliminant la pression :

$$G = \frac{\mathbf{d}^2 h^3 E}{4} \frac{\partial}{\partial a} \left(\left(a^3 + \frac{3}{6^{1/4}} ha^2 + \frac{3}{6^{1/2}} h^2 a + \frac{3}{2} \frac{1}{6^{3/4}} h^3 \right)^{-1} \right) \quad (5-41)$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{3d^2h^3E}{4a^4} \frac{\left(1 + \frac{1}{6^{1/4}} \frac{h}{a}\right)^2}{\left(1 + \frac{3}{6^{1/4}} \left(\frac{h}{a}\right) + \frac{3}{6^{1/2}} \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \frac{3}{2} \frac{1}{6^{3/4}} \left(\frac{h}{a}\right)^3\right)^2} \quad (5-42) \\
 &= \frac{3d^2h^3E}{4a^4} \frac{\left(1 + 0.64 \frac{h}{a}\right)^2}{\left(1 + 1.92 \left(\frac{h}{a}\right) + 1.22 \left(\frac{h}{a}\right)^2 + 0.39 \left(\frac{h}{a}\right)^3\right)^2}
 \end{aligned}$$

Cas d'une poutre asymétrique

On procède de même pour calculer la ténacité d'une poutre asymétrique⁴ mais en mettant des indices pour différencier les deux poutres. Les hypothèses faites sont les suivantes :

le chargement appliqué est le même pour les deux poutres : $P_1=P_2$

l'écartement entre les deux poutres est la somme des deux écartements $\delta_1+\delta_2$ que l'on note Δ .

L'expression de la ténacité devient dans le cas où l'on a deux demi-poutres de natures et d'épaisseurs différentes (Figure 1-15). :

$$G = \frac{3\Delta^2 E_1 h_1^3 E_2 h_2^3}{8a^4} \left[\frac{E_1 h_1^3 C_2^2 + E_2 h_2^3 C_1^2}{[E_1 h_1^3 C_2^3 + E_2 h_2^3 C_1^3]^p} \right] \quad (5-43)$$

où $C_i=1+0.64h_i/a$

E_i , h_i sont respectivement le module de Young et l'épaisseur du matériau i . a est la longueur de la fracture, Δ l'écartement total. En remplaçant Δ par 2δ et en prenant un seul matériau ($h_1=h_2=h$, etc...), on retrouve l'équation (5-42).

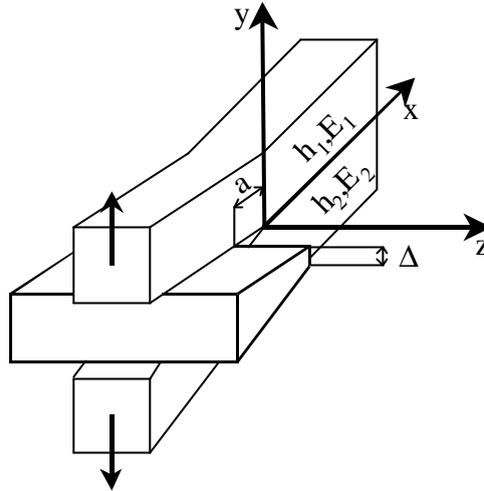


Figure 5-6 : ADCB tes ; introduction d'une lame d'épaisseur D et propagation d'une fracture de longueur a , h_i , E_i étant respectivement l'épaisseur et le module de Young de la poutre en matériau i

L'expression (1-66) est utilisée expérimentalement, du fait de sa simplicité de mise en œuvre : il suffit de mesurer la longueur de la fracture, pour des échantillons transparents. En pratique, on suppose que le système atteint rapidement son état d'équilibre.

¹ Kerr A. D., Journal of Applied Mechanics 1964, **31**, 491-498

² Landau L. and Lifchitz E., Théorie de l'élasticité, ed Mir

³ Kanninen M.F., Int. Journ. Of Fracture, 9 (1973) 83-92

⁴ Creton C., Kramer E. J., Hui C-Y., Brown H., Macromolecules 1992, 25, 3075-3088

D. Réflectivité de neutrons

Une onde en se réfléchissant sur une surface interagit avec elle. Pour une lumière incidente polarisée, en analysant par exemple la polarisation de l'onde lumineuse réfléchie, on peut mesurer l'épaisseur d'une couche et son indice optique (ellipsométrie). De même pour les rayons X, qui sont des ondes électro-magnétiques (comme la lumière), on définit un indice optique. Nous allons voir ci-dessous que nous pouvons effectuer la même analogie pour les neutrons.

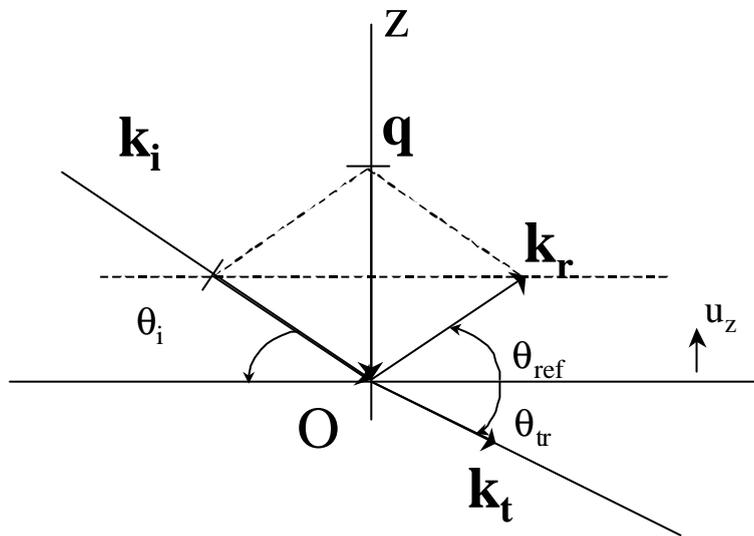


Figure 5-7 : réflectivité, définition des vecteurs

Le faisceau incident de neutrons de vecteur d'onde \mathbf{k}_i se réfléchit sur une surface plane avec un angle incident θ_i (Figure 5-7). On définit \mathbf{k}_{ref} , θ_{ref} , \mathbf{k}_r , θ_r respectivement comme le vecteur d'onde et l'angle par rapport à la surface des faisceaux réfléchis et transmis. En pratique, on mesure le vecteur de diffusion \mathbf{q} , défini comme suit :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{ref} - \mathbf{k}_i \quad (5-44)$$

$$\mathbf{q} = \frac{4p}{l} \sin \theta_i \mathbf{u}_z = 2k_{i,z} \mathbf{u}_z$$

$k_{i,z}$ est la projetée de \mathbf{k}_i sur l'axe (Oz) normal à la surface, de vecteur unitaire \mathbf{u}_z (Figure 5-7). Le vecteur de diffusion \mathbf{q} est égal au double du projeté du vecteur incident sur l'axe (Oz) . On a $\theta_i = -\theta_{ref}$.

D.1 INTRODUCTION

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\mathbf{y}(\mathbf{r},t)+V(\mathbf{r},t)\mathbf{y}(\mathbf{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{y}(\mathbf{r},t) \quad (5-45)$$

$V(\mathbf{r},t)$ est le potentiel d'interaction entre le neutron et le noyau. On choisit comme potentiel le pseudo-potentiel de Fermi, qui est indépendant du temps :

$$V(\mathbf{r},t)=\frac{2\mathbf{p}\hbar^2}{m}b_n\mathbf{d}(\mathbf{r}) \quad (5-46)$$

b_n est la longueur de diffusion du noyau. $\delta(\mathbf{r})$ est la fonction de Dirac.

On considère les solutions stationnaires de la forme :

$$\mathbf{y}(\mathbf{r},t)=\mathbf{j}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} \quad (5-47)$$

On pose $E=\hbar\omega=(\hbar^2/2m)k_0^2$, qui est l'énergie du neutron dans le vide. L'équation (5-45) devient :

$$\Delta\mathbf{j}(\mathbf{r})+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(\mathbf{r}))\mathbf{j}(\mathbf{r})=0 \quad (5-48)$$

Généralement, on néglige l'absorption des neutrons par la matière. Celle-ci peut-être importante pour certains noyaux. Dans ce cas, la longueur de diffusion nucléaire devient complexe et possède une partie imaginaire qui dépend de la section efficace d'absorption σ_a du noyau :

$$\begin{cases} b = b' - ib'' \\ b'' = \frac{k \sigma_a}{4\mathbf{p}} \end{cases} \quad (5-49)$$

De plus, on rencontre des isotopes à l'état naturel. Ceux-ci sont à l'origine d'une diffusion incohérente, que l'on peut négliger, sauf dans le cas de l'hydrogène. Dans ce cas, celle-ci est prise en compte dans la partie imaginaire de la longueur de diffusion (en première approximation).

D.2 PROPAGATION D'UN NEUTRON DANS UN MILIEU HOMOGENE

Nous venons de considérer le cas de l'interaction d'un neutron avec un noyau. Dans le cas d'un milieu homogène de volume Ω , il faut tenir compte du potentiel dû aux autres noyaux. La résolution exacte du problème est à priori complexe. Nous effectuons un calcul de champ moyen qui consiste à négliger les fluctuations. Ca revient à remplacer sur tout le volume Ω de

l'échantillon le potentiel de Fermi (équation (5-46)) par le potentiel moyen créé par tous les noyaux :

$$V = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2p\hbar^2}{m} b_n \rho \quad (5-50)$$

Où ρ est la densité atomique par unité de volume¹. L'équation (5-48) devient :

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) + k_{n,z}^2 \varphi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5-51)$$

Où on a posé :

$$k_{n,z}^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\mathbf{r})) = k_0^2 - 4\pi b_n \rho \quad (5-52)$$

$k_{n,z}$ a physiquement les dimensions d'un vecteur d'onde. Comme pour des raisons de symétrie (invariance par translation dans le plan (xOy)), $\varphi(\mathbf{r})$ ne dépend que de z, $k_{n,z}$ représente le projeté sur l'axe (Oz) du vecteur d'onde \mathbf{k}_n du neutron dans un milieu d'indice n.

La solution générale de l'équation (5-51) est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = A_n e^{-i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} = A_n e^{-ik_{n,z} \cdot z} \quad (5-53)$$

L'équation (5-51) est l'équivalent pour les neutrons de l'équation de propagation d'un champ électrique de vecteur d'onde \mathbf{k}_n (dite équation de Helmholtz).

$$\Delta\mathbf{E} + k_n^2 \mathbf{E} = 0 \quad (5-54)$$

On définit alors l'indice n de réfraction du milieu par la relation :

$$n = \frac{k_{n,z}}{k_0} \Leftrightarrow n^2 = 1 - \frac{4\pi b_n \rho}{k_0^2} = 1 - \frac{b'_n \rho}{\pi} \lambda^2 + i \frac{\sigma_a \rho}{2\pi} \lambda \quad (5-55)$$

Dans le cas des neutrons, la quantité $\varepsilon = 1 - n^2$ est généralement très inférieure à 1 (de l'ordre de 10^{-5}). Pour écrire n, on effectue un développement au premier ordre :

$$n = 1 - \frac{b'_n \rho}{2\pi} \lambda^2 + i \frac{\sigma_a \rho}{4\pi} \lambda \quad (5-56)$$

A partir de(5-51), après redéfinition de n, en imposant comme condition la continuité de la composante normale du champ \mathbf{E} (5-54) à l'interface, on retrouve les équations de Fresnel et les lois de Descartes. En particulier la relation suivante entre l'angle incident θ_i et l'angle transmis θ_t à l'interface entre l'air et un milieu d'indice n:

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_t \quad (5-57)$$

¹ $\rho = \frac{1}{\Omega} \int d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$

Une autre particularité de l'indice n (voire (5-57)) est qu'il est inférieur à 1. On aura réflexion totale pour les angles θ_i inférieurs à un angle critique θ_c défini par :

$$\cos \theta_c = n \quad (5-58)$$

Comme n est proche de 1, θ_c reste toujours petit. On peut donc développer l'équation (5-58) au deuxième ordre en θ , ce qui donne :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{\rho b_n}{\pi}} \lambda \quad (5-59)$$

Comme les angles sont petits, $\sin(\theta)$ est égal au premier ordre à θ . Le vecteur d'onde critique $\mathbf{k}_{c,n}$ est donné par :

$$k_{c,n} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_c = \sqrt{4\pi\rho b_n} \quad (5-60)$$

Il ne dépend que des propriétés intrinsèques au matériau (longueur de diffusion nucléaire et densité atomique). En remplaçant l'égalité (5-60) dans (5-52), on obtient pour un milieu d'indice n la condition soit en vecteur d'onde soit en vecteur de diffusion :

$$\begin{cases} k_{z,n}^2 = k_{z,0}^2 - k_{c,n}^2, \text{ en vecteur d'onde} \\ q_n^2 = q_0^2 - q_{c,n}^2, \text{ en vecteur de diffusion} \end{cases} \quad (5-61)$$

$k_{c,n}$ et $q_{c,n}$ sont respectivement les vecteurs d'onde et de diffusion critiques pour un milieu d'indice n . $k_{z,0}$ et q_0 sont respectivement les vecteurs d'onde et de diffusion dans le vide (ou l'air).

D.3 MILIEU STRATIFIE

Matrice de transfert

On considère la réflexion d'un neutron à la frontière entre deux couches notées respectivement (n) et $(n+1)$. Par convention, l'onde incidente sera notée $-$ et l'onde réfléchie $+$. Dans la couche (n) , la fonction d'onde d'un neutron est la superposition des ondes incidente $A_n^- e^{-ik_{n,z} \cdot z}$ et réfléchie $A_n^+ e^{ik_{n,z} \cdot z}$:

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = A_n^- e^{-ik_{n,z} \cdot z} + A_n^+ e^{ik_{n,z} \cdot z} \quad (5-62)$$

Du passage de la couche (n) à la couche $(n+1)$, à une altitude z_n , la fonction d'onde et sa dérivée première sont continues :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{n+1}(z_n) &= \mathbf{j}_n(z_n) \\ \mathbf{j}'_{n+1}(z_n) &= \mathbf{j}'_n(z_n) \end{aligned} \quad (5-63)$$

Des équations (5-62) et (5-63), on exprime A_n^- et A_n^+ en fonction de A_{n+1}^- et A_{n+1}^+ . Par la suite, en adoptant le formalisme matriciel, cette expression s'écrit :

$$\begin{bmatrix} A_n^+ \\ A_n^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_n e^{i(k_{n+1z} - k_{nz}) \cdot z_n} & m_n e^{-i(k_{n+1z} + k_{nz}) \cdot z_n} \\ m_n e^{i(k_{n+1z} + k_{nz}) \cdot z_n} & p_n e^{-i(k_{n+1z} - k_{nz}) \cdot z_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n+1}^+ \\ A_{n+1}^- \end{bmatrix} \quad (5-64)$$

Où

$$p_n = \frac{k_{nz} + k_{n+1z}}{2k_{nz}} \quad (5-65)$$

$$m_n = \frac{k_{nz} - k_{n+1z}}{2k_{nz}}$$

La matrice carrée introduite dans l'équation (5-64) est appelée matrice de passage des amplitudes A_n^\pm à A_{n+1}^\pm , notée $M_{n,n+1}$.

Coefficients de réflexion

Il existe différents coefficients de réflexion :

- le coefficient de réflexion entre deux dioptries d'indice (n) et (n+1), noté $r_{n,n+1}$ dont l'expression est :

$$r_{n,n+1} = \frac{m_n}{p_n} = \frac{k_{n,z} - k_{n+1,z}}{k_{n,z} + k_{n+1,z}} \quad (5-66)$$

- le coefficient de réflexion en valeur $r'_{n,n+1}$, défini comme étant le rapport entre les valeurs complexes des ondes incidente et réfléchie, ce qui se traduit par :

$$r'_{n,n+1} = \frac{A_n^+}{A_n^-} e^{2ik_{n,z} \cdot z_n} \quad (5-67)$$

En particulier, on définit le coefficient de réflexion r de la surface située par convention à une altitude $z=0$:

$$r = r'_{0,1} = \frac{u_0^+(z_0)}{u_0^-(z_0)} = \frac{A_0^+}{A_0^-} \quad (5-68)$$

- le coefficient de réflexion en intensité comme étant le rapport des intensitésⁱⁱ des ondes incidente et réfléchie, égal au carré du module du coefficient de réflexion de la surface, ce qui se traduit par :

$$R = |r|^2 = r \cdot r^* \quad (5-69)$$

Physiquement, nous ne mesurons que cette dernière grandeur, mais il est plus simple de conserver l'écriture complexe comme intermédiaire de calcul.

Calcul par récurrence du coefficient de réflexion

La définition du coefficient de réflexion $r'_{n,n+1}$ fait intervenir le rapport des amplitudes A_n^+ sur A_n^- , qui se déduisent de A_{n+1}^+ et de A_{n+1}^- par la matrice de transfert donnée par l'équation (5-64). On peut donc écrire¹ une relation de récurrence entre $r'_{n,n+1}$ et $r'_{n+1,n+2}$:

$$r'_{n,n+1} = \frac{r_{n,n+1} + r'_{n+1,n+2} e^{-2ik_{n,z} \cdot d_{n+1}}}{1 + r_{n,n+1} \cdot r'_{n+1,n+2} e^{-2ik_{n+1,z} \cdot d_{n+1}}} \quad (5-70)$$

Où $d_{n+1} = z_{n+1} - z_n$.

Une telle relation permet les calculs à tout n à partir de l'hypothèse usuelle : le substrat est infini. Il en résulte qu'à l'interface avec le substrat, il n'y a pas d'onde réfléchie, ce qui implique :

$$A_s^+ = 0 \quad (5-71)$$

Entre le substrat et la première couche de l'échantillon, la couche n , on obtient d'après (5-64) la relation suivante :

$$\frac{A_n^+}{A_n^-} = r_{n,s} e^{-2ik_{n,z} z_n} \Rightarrow r'_{n,s} = r_{n,s} = \frac{k_{n,z} - k_{s,z}}{k_{n,z} + k_{s,z}} \quad (5-72)$$

On remonte donc du substrat, couche par couche, jusqu'au coefficient de réflexion à la surface, $r = A_0^+ / A_0^-$.

La description matricielle est appelée également théorie dynamique.

Nous détaillons ci-dessous les calculs dans deux cas simples :

la surface idéale

le cas d'une couche

La surface idéale

Il s'agit du cas particulier où l'on n'a que l'air d'indice $n=0$ et un milieu infini d'indice s (le substrat). Nous n'avons qu'à écrire une seule matrice de transfert :

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} A_0^+ \\ A_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_0 & m_0 \\ m_0 & p_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_s^+ \\ A_s^- \end{bmatrix} \\ A_s^+ = 0 \end{cases} \quad (5-73)$$

Le coefficient de réflexion en amplitude s'écrit :

ⁱⁱ L'intensité d'une onde complexe est son module au carré

$$\begin{cases} r = \frac{m_0}{p_0} = \frac{k_{0,z} - k_{s,z}}{k_{0,z} + k_{s,z}} \\ k_s^2 = k_0^2 - 4\pi b_s \rho = k_0^2 - k_{c,s}^2 \end{cases} \quad (5-74)$$

ρ est la densité atomique par unité de volume du substrat. $k_{c,s}$ est le vecteur d'onde critique du substrat défini en (5-60). Le coefficient en intensité d'après (5-69) devient :

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{k_{c,s}^2}{k_0^2}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{k_{c,s}^2}{k_0^2}}} \right)^2 \quad (5-75)$$

La fonction R de k_0 est monotone décroissante pour $k_0 > k_{c,s}$. Elle n'est pas définie pour $k_0 < k_{c,s}$ car il y a réflexion totale. R est alors égal à 1, et on retrouve pour $R=1$ les lois de Descartes (équation (5-58)).

On appelle $R=f(k_0)$ la courbe de Fresnel du système (substrat seul). Nous l'avons représentée sur la Figure 5-8 pour un substrat de Si à un angle de 1.4° .

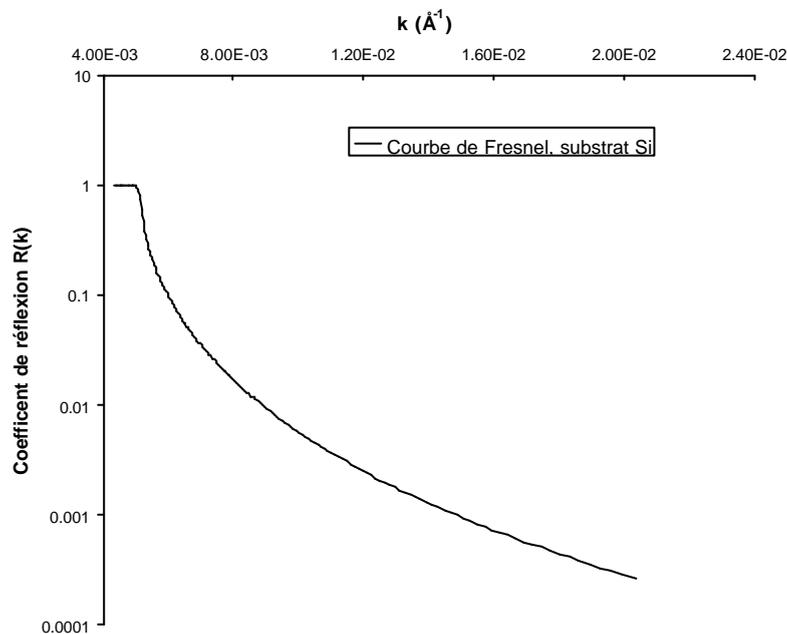


Figure 5-8 : Courbe de Fresnel d'un substrat de Si à un angle $q=1.4^\circ$

On peut calculer la limite du produit $R(k_0).k_0^4$ pour k_0 grand :

$$\lim_{k_0 \rightarrow \infty} R(k_0).k_0^4 = \frac{1}{4} k_c^4 \quad (5-76)$$

Cette limite est une constante proportionnelle à k_c^4 . Ce résultat a une portée plus générale, c'est la loi de Porod que l'on retrouve également en diffusion aux petits angles de neutrons.

Monocouche

Un système monocouche implique trois milieux :

l'air, milieu 0

la monocouche d'épaisseur h (couche 1)

le substrat considéré comme infini (couche 2=s)

Donc, $z_0=0$, $z_1=h$. Alors, les matrices de transfert s'écrivent :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} A_0^+ \\ A_0^- \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_0 & m_0 \\ m_0 & p_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1^+ \\ A_1^- \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} A_1^+ \\ A_1^- \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} p_1 e^{i(k_{2z}-k_{1z})h} & m_1 e^{-i(k_{2z}+k_{1z})h} \\ m_1 e^{i(k_{2z}+k_{1z})h} & p_1 e^{-i(k_{2z}-k_{1z})h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_s^+ \\ A_s^- \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5-77)$$

En tenant compte de la condition usuelle du substrat infiniⁱⁱⁱ, on obtient finalement :

$$\begin{bmatrix} A_0^+ \\ A_0^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (p_0 m_1 e^{-ik_{1z}h} + m_0 p_1 e^{ik_{1z}h}) e^{-ik_{2z}h} . A_s^- \\ (m_0 m_1 e^{-ik_{1z}h} + p_0 p_1 e^{ik_{1z}h}) e^{-ik_{2z}h} . A_s^- \end{bmatrix} \quad (5-78)$$

Et le coefficient de réflexion en amplitude :

$$r = \frac{A_0^+}{A_0^-} = \frac{p_0 m_1 e^{-ik_{1z}h} + m_0 p_1 e^{ik_{1z}h}}{m_0 m_1 e^{-ik_{1z}h} + p_0 p_1 e^{ik_{1z}h}} \quad (5-79)$$

En introduisant le coefficient de réflexion d'un dioptre constitué par deux couches (n) et (n+1) défini en (5-66), on obtient :

$$r = \frac{r_{01} + r_{1s} e^{-2ik_{1z}h}}{1 + r_{01} r_{1s} e^{-2ik_{1z}h}} \quad (5-80)$$

Le coefficient en intensité $R=r.r^*$ est alors :

$$R = \frac{r_{01}^2 + r_{1s}^2 + 2r_{01} r_{1s} \cos(2k_{1z}h)}{1 + r_{01}^2 r_{1s}^2 + 2r_{01} r_{1s} \cos(2k_{1z}h)} \quad (5-81)$$

R n'est plus une fonction monotone décroissante en k. Des oscillations apparaissent, dites franges de Kiessig. La période en k de ces oscillations est égale à $1/2h$. Elles ont pour origine les interférences constructives et destructives dues aux réflexions multiples du faisceau de neutrons se réfléchissant aux interfaces air/couche et couche/substrat. La Figure 5-9 représente la réflexion d'une couche de polymère deutérié d'épaisseur 1000 Å sur un substrat de silicium pour un angle d'incidence de 1.4° .

ⁱⁱⁱ $A_s^+ = 0$

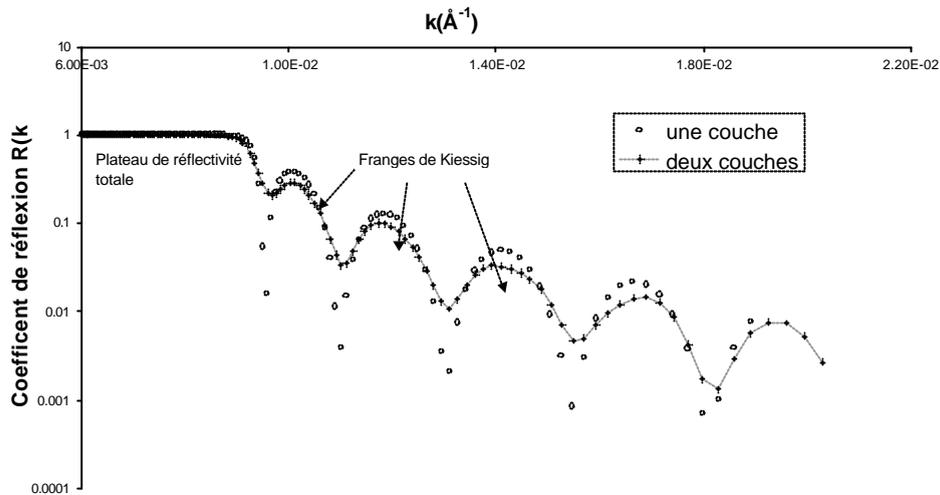


Figure 5-9 : Courbe de réflectivité pour un angle $q=1.4^\circ$ dans les cas : (1) une couche deutériée de 1000 Å sur un substrat de Si ; (2) deux couches, l'une hydrogénée (1500 Å) sur une couche deutériée (1000 Å)

De manière générale, quand on ajoute une couche, des oscillations supplémentaires apparaissent. Sur la Figure 5-9, nous avons tracé la courbe de réflectivité dans le cas de deux couches de polymère sur un substrat de Si à un angle de 1.4° . La couche supérieure est hydrogénée d'épaisseur 1500 Å. La couche inférieure est deutériée d'épaisseur 1000 Å. Nous avons considéré le cas où il n'y avait pas d'interpénétration d'une couche dans l'autre. Les couches sont supposées idéales avec une rugosité nulle.

Les oscillations supplémentaires ne sont pas a priori visibles pour un néophyte et se présentent d'abord sous la forme d'une modulation de la courbe obtenue dans le cas d'une couche : comme pour les interférences entre deux ondes, on observe un phénomène de battement. Ici, pour cette gamme de k et les épaisseurs et indices utilisés, on n'est sensible qu'au premier battement. Mais une oscillation supplémentaire due à la deuxième couche apparaît aussi pour des valeurs plus grandes de k .

Mais les couches réelles ont une certaine rugosité. Nous allons voir au chapitre suivant comment la prendre au compte.

D.4 REFLEXION SUR UNE SURFACE RUGUEUSE

La résolution des mesures de réflectométrie est de l'ordre de la longueur d'onde du neutron. Celle-ci est de quelques Angströms. Dans ces conditions, toutes surfaces, aussi lisses soient-elles apparaissent comme rugueuses. Le faisceau de neutrons n'est pas ponctuel mais a une section finie et éclaire une surface en général très grande (de l'ordre de $3 \times 5 \text{ cm}^2$). La mesure

de réflectométrie est en fait une mesure moyenne sur cette surface. Nous nous attacherons donc à une description statistique des surfaces.

Description statistique d'une surface rugueuse

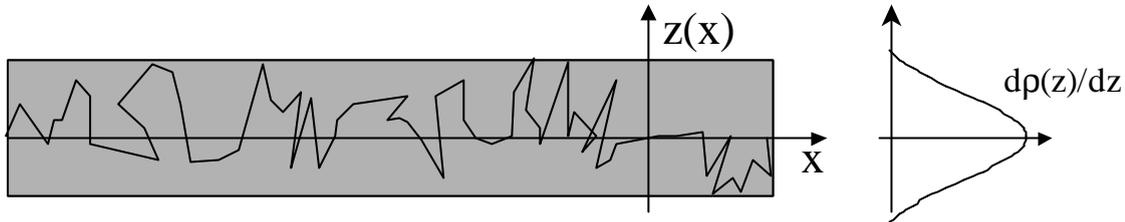


Figure 5-10 : Représentation de la rugosité d'une couche et approximation gaussienne

On considère le plan (xOy) . Chaque point $M(x,y)$ de la surface est caractérisé par son altitude $z(x,y)$. Nous avons représenté le cas à deux dimensions^{iv} sur la Figure 5-10. On s'intéresse alors aux caractéristiques statistiques comme la moyenne (sur le plan xOy) et la variance de l'altitude z des points M :

$$\bar{z} = \langle z(x, y) \rangle_{x,y} \quad (5-82)$$

$$s^2 = \langle (z(x, y) - \bar{z})^2 \rangle_{x,y}$$

Toutes les moyennes sont prises sous-entendues sur le plan xOy . Si ce n'est pas le cas, c'est alors précisé.

On appelle rugosité la racine carrée σ de la variance. La rugosité a comme dimension une longueur. Par la suite, on choisira l'origine O pour que la moyenne de la distribution de l'altitude soit nulle.

On suppose que la surface est stationnaire, c'est à dire que la moyenne du carré des hauteurs ne dépend pas du point considéré :

$$\langle z^2(x, y) \rangle = \langle z^2(x + X, y + Y) \rangle = \sigma^2 \quad (5-83)$$

Conséquence de la rugosité sur la matrice de transfert

Le calcul d'une courbe de réflectivité est basé sur une décomposition discrète en couches du système étudié. Pour n couches, on a $(n+1)$ interfaces, chaque interface ayant sa propre rugosité. Dans les calculs précédents, on supposait que les couches étaient idéales, c'est à dire que l'altitude de l'interface entre les couches $(n-1)$ et (n) , z_n était constante.

^{iv} Dans ce cas, la surface d'altitude $z(x,y)$ devient une courbe d'ordonnée $z(x)$

Tenir compte de la rugosité implique que l'altitude de la couche fluctue de $\delta z_n(x,y)$ autour de sa position moyenne z_n . Nous reformulons la matrice de transfert en remplaçant z_n par $z_n + \delta z_n$:

$$\begin{bmatrix} A_n^+ \\ A_n^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_n e^{i(k_{n+1,z} - k_{n,z})(z_n + \delta z_n)} & m_n e^{-i(k_{n+1,z} + k_{n,z})(z_n + \delta z_n)} \\ m_n e^{i(k_{n+1,z} + k_{n,z})(z_n + \delta z_n)} & p_n e^{-i(k_{n+1,z} - k_{n,z})(z_n + \delta z_n)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n+1}^+ \\ A_{n+1}^- \end{bmatrix} \quad (5-84)$$

Comme le faisceau de neutron n'est pas ponctuel, la mesure est sensible à la valeur moyenne de la matrice de transfert sur la surface éclairée :

$$\begin{bmatrix} A_n^+ \\ A_n^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_n e^{i(k_{n+1,z} - k_{n,z})z_n} \langle e^{i(k_{n+1,z} - k_{n,z})\delta z_n} \rangle & m_n e^{-i(k_{n+1,z} + k_{n,z})z_n} \langle e^{-i(k_{n+1,z} + k_{n,z})\delta z_n} \rangle \\ m_n e^{i(k_{n+1,z} + k_{n,z})z_n} \langle e^{i(k_{n+1,z} + k_{n,z})\delta z_n} \rangle & p_n e^{-i(k_{n+1,z} - k_{n,z})z_n} \langle e^{-i(k_{n+1,z} - k_{n,z})\delta z_n} \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n+1}^+ \\ A_{n+1}^- \end{bmatrix} \quad (5-85)$$

Nous supposons que les fluctuations des couches sont petites, ce qui nous permet d'effectuer un développement limité au deuxième ordre de l'exponentielle :

$$\begin{aligned} \langle e^{i a \mathbf{d}z_n(x,y)} \rangle &= \left\langle 1 + i a \mathbf{d}z_n(x,y) - \frac{1}{2} a^2 \mathbf{d}z_n^2(x,y) \right\rangle \\ &= 1 + i a \langle \mathbf{d}z_n(x,y) \rangle - \frac{1}{2} a^2 \langle \mathbf{d}z_n^2(x,y) \rangle \end{aligned} \quad (5-86)$$

$\delta z_n(x,y)$ est défini de telle sorte que $\langle \mathbf{d}z_n(x,y) \rangle = 0$. Nous posons $\mathbf{s}_n^2 = \langle \mathbf{d}z_n^2(x,y) \rangle$. Alors l'équation (5-86) devient :

$$\langle e^{i a \mathbf{d}z_n(x,y)} \rangle = 1 - \frac{1}{2} a^2 \mathbf{s}_n^2 \quad (5-87)$$

L'équation (5-87) peut-être interprétée comme étant le développement au premier ordre en (σ_n^2) d'une exponentielle :

$$\langle e^{i a \mathbf{d}z_n(x,y)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} a^2 \mathbf{s}_n^2} \quad (5-88)$$

On obtient une nouvelle matrice de transfert :

$$\begin{bmatrix} A_n^+ \\ A_n^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_n e^{-\frac{(k_{n+1,z} - k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}} e^{i(k_{n+1,z} - k_{n,z})z_n} & m_n e^{-\frac{(k_{n+1,z} + k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}} e^{-i(k_{n+1,z} + k_{n,z})z_n} \\ m_n e^{-\frac{(k_{n+1,z} + k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}} e^{i(k_{n+1,z} + k_{n,z})z_n} & p_n e^{-\frac{(k_{n+1,z} - k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}} e^{-i(k_{n+1,z} - k_{n,z})z_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{n+1}^+ \\ A_{n+1}^- \end{bmatrix} \quad (5-89)$$

Prendre en compte la rugosité a pour conséquence de multiplier les coefficients p_n et m_n respectivement par les coefficients $e^{-\frac{(k_{n+1,z} - k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}}$ et $e^{-\frac{(k_{n+1,z} + k_{n,z})^2 \sigma_n^2}{2}}$. Nous avons défini plus haut le coefficient de réflexion $r_{n,n+1}$ entre deux couches (n) et (n+1) par le rapport m_n/p_n . C'est

cette quantité qui intervient dans le calcul du coefficient de réflectivité en intensité. En tenant compte de la rugosité, nous multiplions $r_{n,n+1}$ par la quantité :

$$e^{-2k_{n+1,z} \cdot k_{n,z} S_n^2} \quad (5-90)$$

qui est analogue à un facteur de Debye-Waller. Ce facteur est d'autant plus important aux grands vecteur d'onde.

La rugosité a donc pour effet d'atténuer le coefficient de réflexion. Cette atténuation augmente avec le vecteur d'onde. Aux grands vecteurs d'onde (donc aux petites longueur d'onde), cette atténuation prédomine, ce qui se traduit par une diminution de l'amplitude des oscillations et un abaissement de la courbe.

Nous avons représenté sur la Figure 5-11 le cas de deux couches, l'une deutériée d'épaisseur 1000 Å, l'autre hydrogénée d'épaisseur 1500 Å sur un substrat de Si, pour une rugosité entre les deux couches de 100 Å.

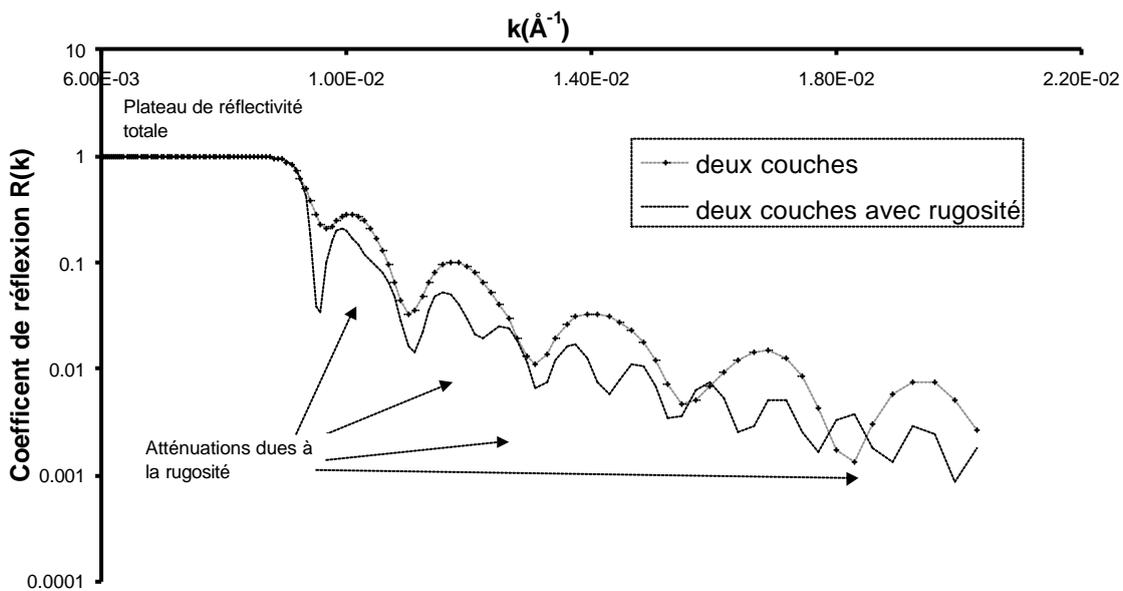


Figure 5-11 : Courbe de réflectivité de deux couches, l'une hydrogénée (1500 Å) sur une couche deutériée (1000 Å), pour un angle $\theta=1.4^\circ$ dans les cas : (1) sans rugosité ; (2) avec une rugosité de 100 Å à l'interface entre les deux couches

Limitation du modèle

Nous avons effectué une description statistique d'une interface. Nous ne considérons que les deux premiers moments de la distribution des points $M(x,y)$ de l'interface que nous supposons donc être gaussienne. Dans notre description, nous ne faisons pas de différences entre une interface douce (interdiffusion entre deux couches, Figure 5-12) et une accidentée.

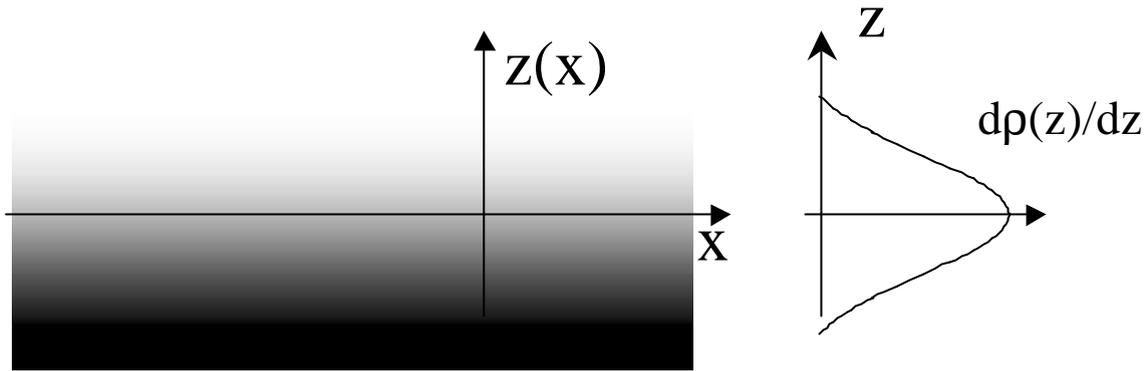


Figure 5-12 : Cas de l'interdiffusion : une interface rugueuse douce

Nous avons représenté sur la Figure 5-13 quelques cas de rugosité, équivalents en réflectométrie de neutrons.

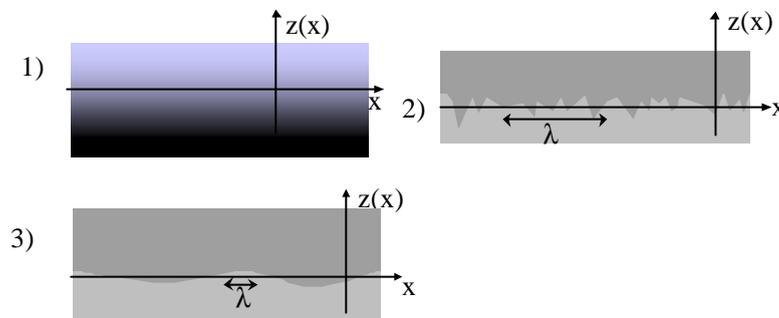


Figure 5-13 : Représentation de différents cas de rugosité : interface diffuse (1), interface rugueuse localement (2), interface rugueuse à grande échelle (3)

Rugosité gaussienne et fonction erreur

Il est important de noter qu'il est équivalent de considérer le cas de deux couches avec une rugosité σ_n à l'interface d'altitude z_n et celui de deux couches avec comme profil de concentration à l'interface une fonction erreur $\text{erf}\left(\frac{z - z_n}{s_n \sqrt{2}}\right)$.

En se situant suffisamment loin de l'interface entre les couches n et $(n-1)$, les concentrations atomiques par unité de volume sont considérées comme constante (que l'on notera ρ_{n-1} et ρ_n respectivement pour les couches $(n-1)$ et n). On note $\Delta\rho = \rho_n - \rho_{n-1}$.

Nous avons fait l'approximation que $\delta z_n(x, y)$ est une variable aléatoire gaussienne d'écart type σ_n . Ceci revient à convoluer une interface infiniment étroite située en z_n (c. à d. une

fonction créneau) avec une fonction gaussienne². On en déduit alors la dérivée du profil de concentration $\rho(z)$:

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial z} = \frac{\Delta \mathbf{r}}{\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}} e^{-\frac{(z-z_n)^2}{2\mathbf{s}^2}} \quad (5-91)$$

On considère un profil de concentration normalisé, compris entre 0 et 1 afin de ne pas alourdir l'écriture. En prenant comme condition $\rho(z_n) = (\rho_{n-1} + \rho_n)/2$, on peut calculer le profil $\rho(z)$ en intégrant l'équation ci-dessus :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(z) - \mathbf{r}(z_n) &= \int_{z_n}^z \frac{\partial \mathbf{r}(u)}{\partial u} du \quad (5-92) \\ &= \frac{\Delta \mathbf{r}}{\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}} \int_{z_n}^z e^{-\frac{(u-z_n)^2}{2\mathbf{s}^2}} du \\ &= \frac{\Delta \mathbf{r}}{\sqrt{\mathbf{p}}} \int_0^{\frac{(z-z_n)}{\mathbf{s}\sqrt{2}}} e^{-v^2} dv = \frac{\Delta \mathbf{r}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{(z-z_n)}{\mathbf{s}\sqrt{2}}\right) \end{aligned}$$

ce qui est équivalent à :

$$\mathbf{r}(z) = \frac{\Delta \mathbf{r}}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{(z-z_n)}{\mathbf{s}\sqrt{2}}\right) \right) + \mathbf{r}_{(n-1)}$$

On définit la largeur de l'interface w comme suit :

On trace la tangente passant par le point $M(z_n, \rho(z_n)=1/2)$. La dérivée en ce point est égale à $\Delta \mathbf{r}/\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}$. Cette tangente coupe les deux droites asymptotes $y = \rho_{n-1}$ et $y = \rho_n$ en deux points d'abscisses respectives $z_n - \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{2}}\mathbf{s}$ et $z_n + \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{2}}\mathbf{s}$. Par définition, la largeur de l'interface est prise égale à la quantité $\mathbf{s}\sqrt{2\mathbf{p}}$. Nous avons représenté sur la Figure 5-14 la variation de la densité atomique $\rho(z)$ de deutérium en fonction de z pour le système formé d'un empilement de deux couches (l'une hydrogénée d'épaisseur 1500 Å sur une couche deutériée d'épaisseur 1000 Å) sur un substrat en Silicium. La rugosité de l'interface est prise égale à $\sigma = 100$ Å.

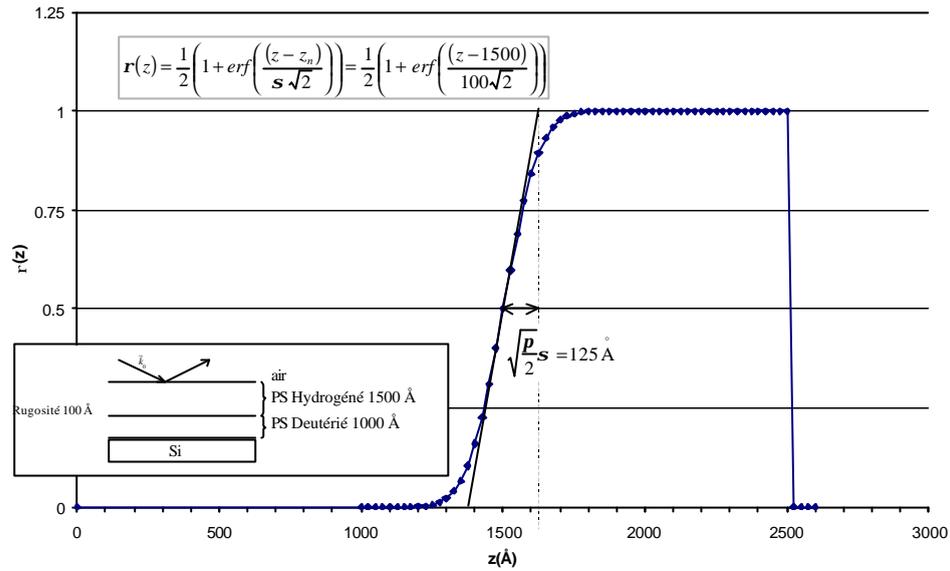


Figure 5-14 : Fonction erreur et rugosité

Pour aller plus loin, il faudrait tenir compte du hors-spéculaire, c'est à dire des neutrons qui ne sont pas réfléchis dans le plan $(xOz)^2$. Pour les surfaces solides, on peut utiliser des méthodes de mesures complémentaires comme la microscopie à force atomique (AFM). Ce n'est en général que dans ce cas que le hors-spéculaire est compris pour l'instant.

D.5 DESCRIPTION DU REFLECTOMETRE EROS

Schéma de principe

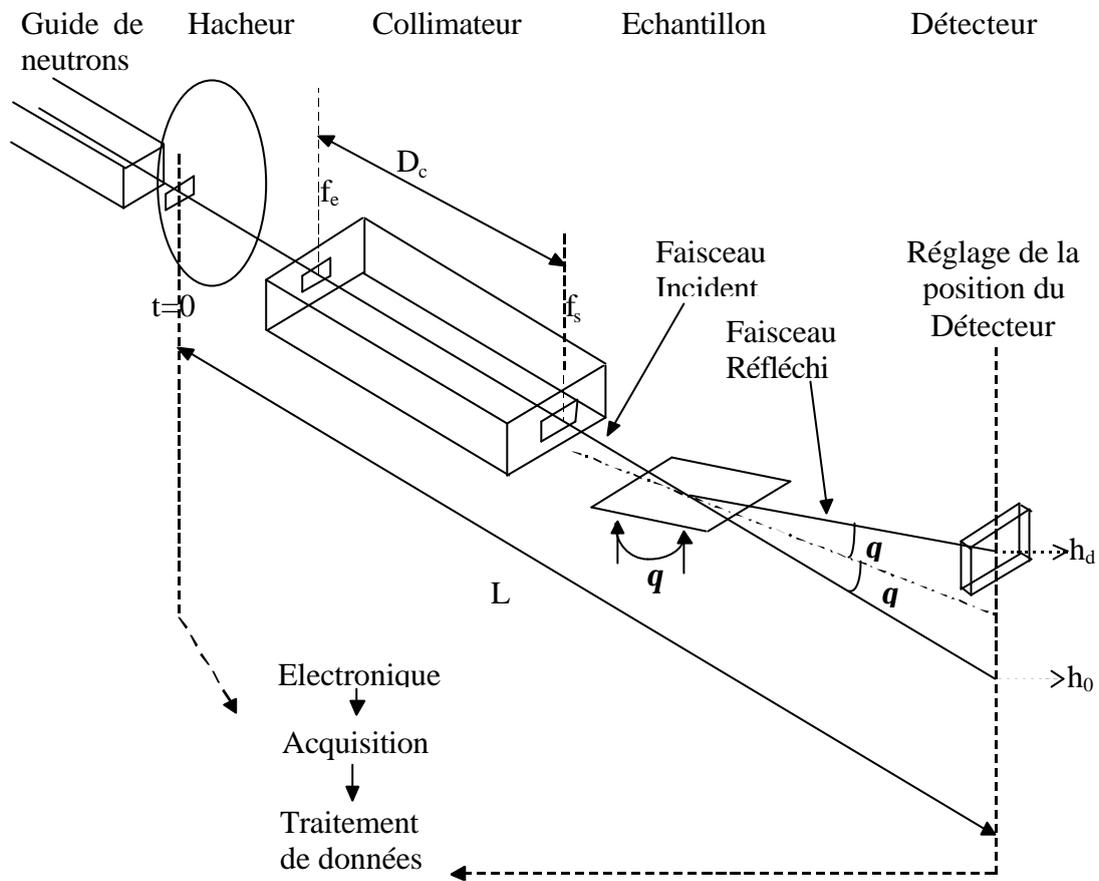


Figure 5-15 : Schéma fonctionnel d'Eros

Le réflectomètre Eros est représenté schématiquement sur la Figure 5-15³. Il s'agit d'un spectromètre à temps de vol⁴. Le faisceau de neutrons émis par le réacteur Orphée est un faisceau polychromatique de longueurs d'onde comprises entre 3 Å et 25 Å. La technique du temps de vol permet de sélectionner les neutrons en longueurs d'onde. En effet, le faisceau de neutrons arrive dans un «hacheur» (chopper) (Figure 5-15) dont le but est de produire des paquets de neutrons. Le paquet polychromatique ainsi formé «s'étale» en parcourant une longueur L , car la vitesse des neutrons dépend de leur longueur d'onde. A un instant t , le neutron de masse m qui a parcouru une longueur L a une longueur d'onde donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{mL} t \quad (5-93)$$

Le hacheur est un disque en rotation fait en matériau absorbant les neutrons sur lequel se trouvent une ou plusieurs fentes faites dans un matériau non-absorbant. Grâce à ces fentes, la

durée entre deux paquets de neutrons traversant le disque est contrôlée par la vitesse de rotation. Ainsi on interdit aux neutrons rapides d'un paquet de rejoindre ceux plus lents d'un paquet précédent. L'intérêt de la technique est que l'erreur sur la longueur d'onde est constante en longueur d'onde. Pour le réflectomètre Eros on a :

$$\Delta l = 0.15 \text{ \AA} \quad (5-94)$$

L'inconvénient est qu'alors la résolution en longueur d'onde du spectromètre $\Delta\lambda/\lambda$ dépend de la longueur d'onde.

Le faisceau est ensuite «collimaté » (sélectionné en direction) par de deux fentes : la fente d'entrée (f_e) et la fente de sortie (f_s), espacées d'une distance D_c (Figure 5-15). La divergence angulaire $\delta\theta$ du faisceau en sortie est définie par :

$$\tan \mathbf{dq} = \frac{f_e + f_s}{2D_c} \quad (5-95)$$

La résolution angulaire est alors $\delta\theta/\theta$. Pour le réflectomètre Eros, $D_c=3890$ mm, pour une configuration $f_e=f_s=1$ mm, $\delta\theta=0.015^\circ$ et $\delta\theta/\theta=0.01$ (pour $\theta=1.4^\circ$).

En pratique, la mauvaise planéité des échantillons entraîne une augmentation, de la résolution angulaire ($\delta\theta\sim 0.05^\circ$).

Fonction de résolution

Les fentes de collimation ainsi que celle du chopper donnent une forme à la distribution angulaire. Celle-ci est décrite par la fonction de résolution de l'appareil. En général, elle s'écrit sous la forme d'une fonction gaussienne, centrée en \bar{k} :

$$\text{Res}(\mathbf{k}, \bar{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\Delta k \sqrt{2\mathbf{p}}} e^{-\frac{(\mathbf{k}-\bar{\mathbf{k}})^2}{2\Delta k^2}} \text{ avec } \Delta k^2 = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \mathbf{q}}{\mathbf{q}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2 \right) k^2 \quad (5-96)$$

Le facteur $1/2$ vient du fait que l'on suppose que la fonction de résolution angulaire est un triangle de demi-largeur à mi-hauteur $\delta\theta^4$ et que la fonction de résolution en longueur d'onde est une fonction gaussienne (le faisceau de neutrons est un faisceau gaussien⁵).

L'intensité réfléchie mesurée $I(\bar{\mathbf{k}})$ est alors égale à :

$$I(\bar{\mathbf{k}}) = \int \text{Res}(\mathbf{k}, \bar{\mathbf{k}}) \cdot R(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} \quad (5-97)$$

Sur la Figure 5-16, nous avons représenté l'influence de la résolution sur la courbe de réflectivité dans le cas de deux couches. Celle-ci a tendance à adoucir la courbe. La coupure du palier de réflexion totale n'est plus un point anguleux, mais au contraire est adoucie. L'amplitude des oscillations est atténuée. Par la suite, on confondra $I(k)$ et $R(k)$.

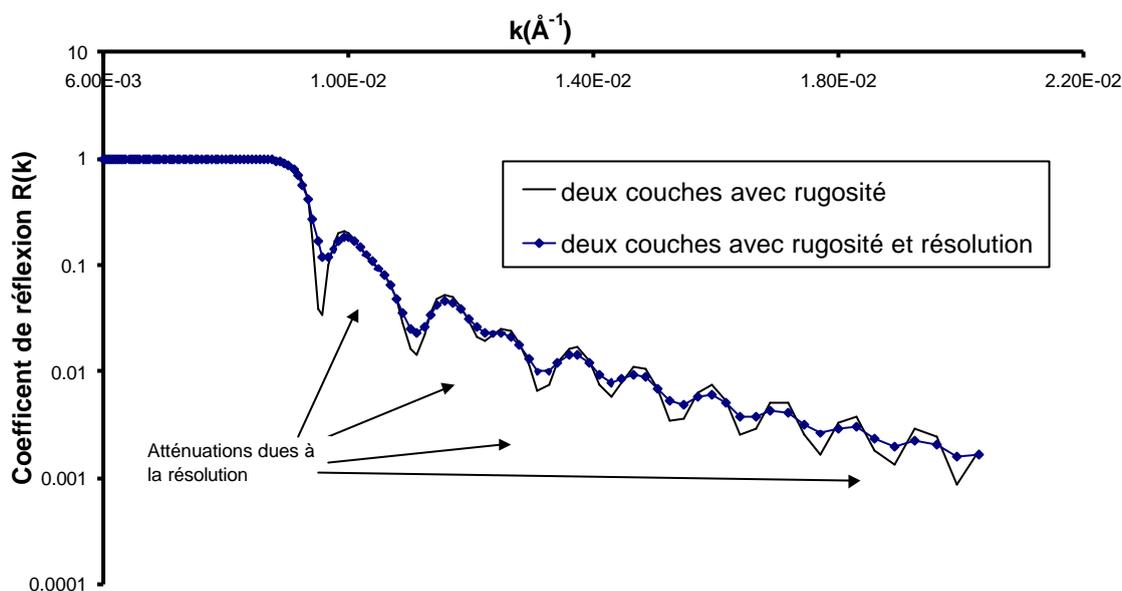


Figure 5-16 : Influence de la résolution ; la courbe en trait plein représente le cas représenté en Figure 2-17, de deux couches l'une hydrogénée, l'autre deutériée avec une rugosité d'interface de 100 Å. L'autre courbe représente le même système, en prenant en compte la résolution de l'appareil ($Dl=0.15$ Å et $dq=0.05^\circ$, pour $q=1.4^\circ$)

D.6 QUELQUES EXEMPLES DE PROFILS

Dans le cas de l'interdiffusion de deux couches d'espèces mobiles, on rencontre deux familles de profils :

les profils symétriques quand les coefficients de diffusion sont les mêmes de part et d'autre de l'interface, par exemple l'interface entre deux fondus de même distribution en masse (les deux couches contiennent des chaînes mobiles)

les profils asymétriques quand les coefficients de diffusion sont différents de part et d'autres de l'interface, par exemple l'interface entre deux fondus de masses différentes, ou entre un fondu et un réseau (les espèces libres du fondu perméent le réseau) ou encore deux réseaux (l'un des deux réseau se réarrange plus que l'autre).

Profils symétriques

Profil de deux couches rugueuses et fonction erreur

Nous avons déjà vu précédemment le cas de l'interface de rugosité σ qui implique une fonction erreur pour le profil de concentration $\varphi(z)$ ^v :

$$\mathbf{j}(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s\sqrt{2}} \right) \right) \quad (5-98)$$

Par définition, la largeur de ce profil est égale à $s\sqrt{2p}$.

Profil « tangente hyperbolique »

En pratique, on peut utiliser à la place du profil « fonction erreur » un profil « tangente hyperbolique »²⁶ (Figure 2-19). Le calcul du coefficient de réflectivité correspondant est peu différent (Figure 5-17). L'expression du profil de concentration pour une interface centrée en z_0 de rugosité σ est alors pour **une même largeur d'interface** :

$$\varphi(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{(z - z_0)}{\sigma\sqrt{\pi/2}} \right) \right) \quad (5-99)$$

^v En pratique lors de la simulation des courbes de réflectivité, on observe des différences dues probablement aux erreurs de calculs (Figure 2-18).

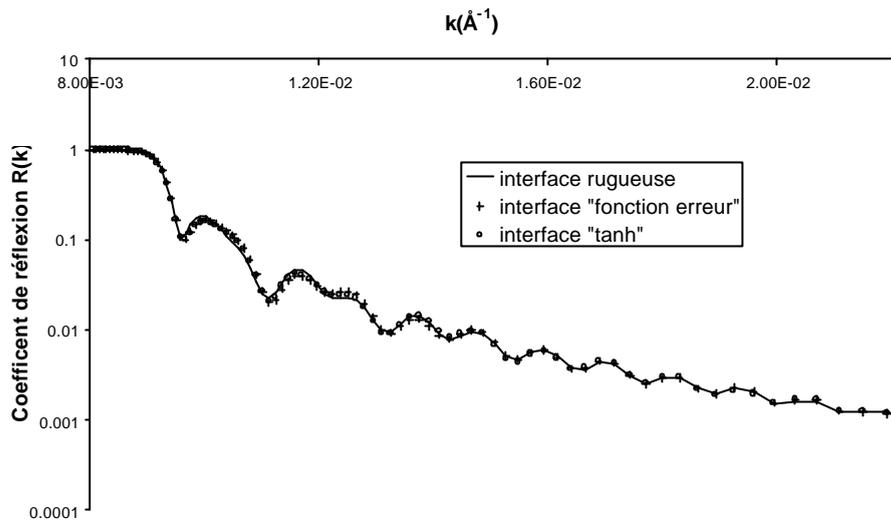


Figure 5-17 : Courbes de réflectivité pour trois expressions analytiques de profils correspondant toutes à une même interface rugueuse de 100 Å.

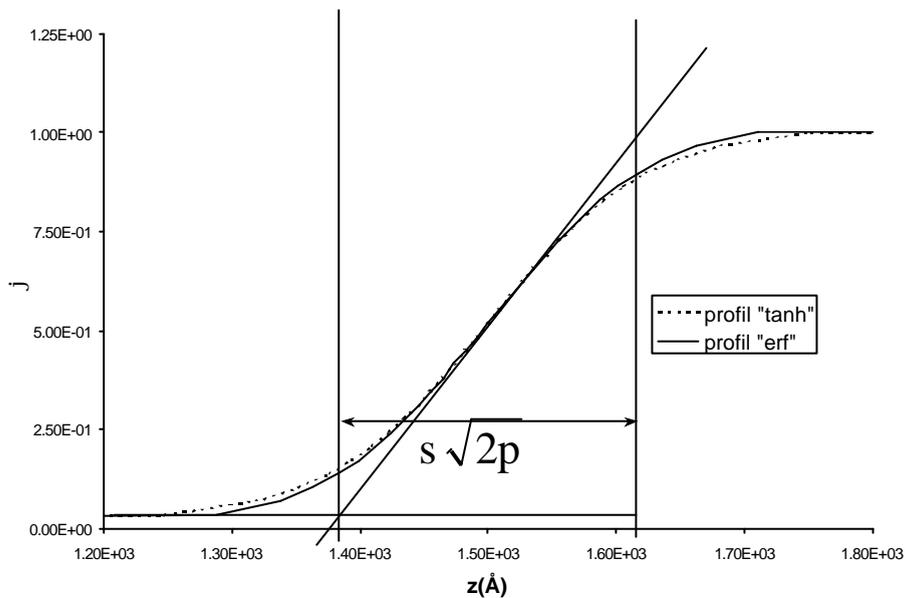


Figure 5-18 : Comparaisons dans l'espace directe entre les expressions analytiques des profils « fonction erreur » et « tangente hyperbolique »

Profils asymétriques

Dans le cas de couches physiquement différentes, le profil de concentration n'est plus symétrique par rapport à l'interface. Nous utilisons l'expression suivante⁷ qui remplace l'expression (2-19) :

$$j = \frac{1}{2} \sqrt{\left(1 + \tanh\left(\frac{z - z_1}{w_1}\right)\right) \left(1 + \tanh\left(\frac{z - z_2}{w_2}\right)\right)} \quad (5-100)$$

z_1 , z_2 , w_1 et w_2 sont des paramètres du profil mais n'ont pas trivialement une signification physique. On préfère définir une rugosité gauche σ_g et une demi-largeur gauche $s_g \sqrt{p/2}$ ainsi qu'une rugosité droite σ_d et une demi-largeur droite $s_d \sqrt{p/2}$, la position de l'interface est définie pour $\varphi(z_0)=1/2$. Pour déterminer les rugosités gauche et droite, on ajuste la courbe du profil la fonction $f(z)$ suivante :

$$\begin{cases} z < z_0 : f(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s_g \sqrt{2}} \right) \right) \\ z > z_0 : f(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{(z - z_0)}{s_d \sqrt{2}} \right) \right) \end{cases} \quad (5-101)$$

L'inconvénient d'une telle fonction est que sa dérivée n'est pas continue en $f(z_0)$. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser pour les ajustements un profil asymétrique à tangente hyperbolique (qui est plus facile à mettre en œuvre numériquement). Par contre, physiquement, il est plus parlant d'utiliser l'équation (2-21) où l'on a directement les grandeurs physiques pertinentes (σ_g et σ_d). Sur la Figure 2-20, nous avons représenté deux courbes de profils asymétrique dont les équations sont données respectivement par (2-20) et (2-21), afin de mettre en évidence le fait que les paramètres du profil dit « tangente hyperboliques » ne sont pas reliés trivialement aux caractéristiques physiques de l'interface (rugosité). Sur la Figure 2-21, nous avons représenté trois courbes de réflectivité : la première correspond à une courbe très asymétrique de rugosités gauche et droite respectivement égales à 50 Å et 100 Å. Les deux autres courbes correspondent à des profils symétriques de rugosité respectivement 50 Å et 100 Å. La courbe de réflectivité du profil asymétrique est une courbe intermédiaire entre ces deux dernières courbes. Quand la différence entre les rugosités gauche et droite est faible, en pratique, on ne fait pas la différence entre un profil symétrique et asymétrique. D'ailleurs, on commence par ajuster les courbes de réflectivité avec un profil symétrique et ensuite, on regarde si en partant de ce profil, on ne peut pas trouver un profil asymétrique.

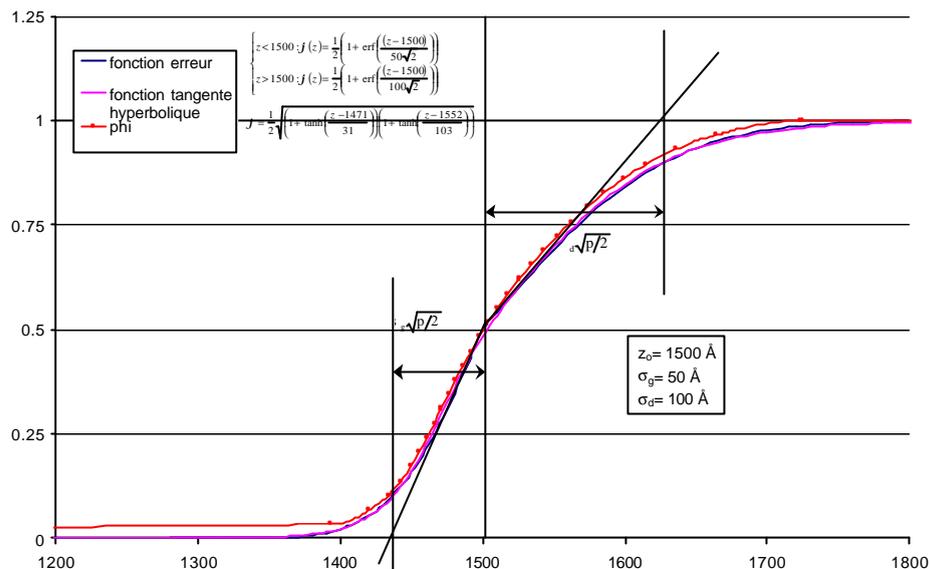


Figure 5-19 : Exemple dans l'espace directe d'un profil asymétrique

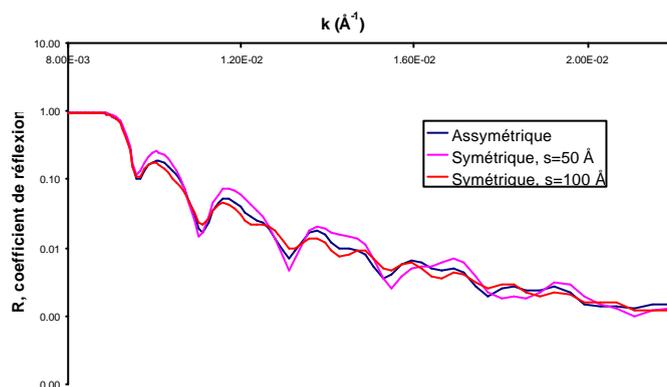


Figure 5-20 : Courbes de réflectivité d'un profil asymétrique ($s_g=50 \text{ \AA}$, $s_d=100 \text{ \AA}$) et de deux profils symétriques de rugosités 50 \AA et 100 \AA .

¹ Russel, T.P. Mter. Sci. Rep. **5** 171-271 (1990)

² A. Gibaud, école française de réflectivité

³ B. Ballot, thèse de Doctorat, paris XI, 1995

⁴ D. Lairez, J. Phys. IV France, **9** 67-81 (1999)

⁵ Pour en savoir plus sur les faisceaux gaussiens, on peut se référer à tout cours d'initiation au laser.

⁶ Anastasiadis S.H., Russel T. P., Satija S. K., Majkrzak C. F., J. Chem. Phys **92** 5677-5691 (1990)

⁷ M. Geoghegan, F. Boué, G. Bacri, A. Menelle, and D. G. Bucknall, Eur. Phys. J. B **3**, 83-96 (1998)

E. Optimisation d'une fonction- la méthode du simplex¹

Le but d'un algorithme d'optimisation est de déterminer le minimum absolu d'une fonctionⁱ. Cette fonction (Figure 5-21) est constituée de minima locaux, l'algorithme utilisé doit donc pouvoir trouver le minimum absolu sans rester piégé dans un minimum local (fig). Il existe de nombreux algorithmes adaptés à chaque type de problème. Nous utilisons la méthode du simplex qui est un algorithme généraliste, mais n'est pas toujours le plus rapide, pour trouver la solution.

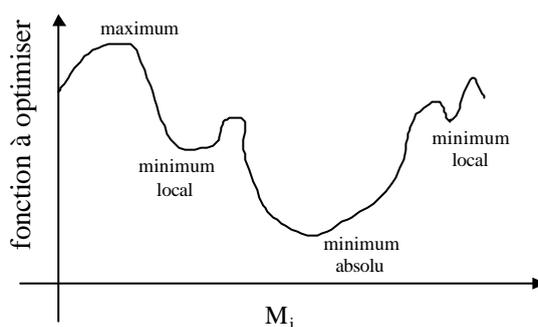


Figure 5-21 : Représentation de la fonction à optimiser en variant un de ses paramètres M_i en maintenant les autres constants. Nous avons représenté les minimums (locaux et absolu) et le maximum absolu.

E.1 DEFINITION

La méthode du simplex est une méthode de résolution géométrique. La fonction à optimiser est une fonction à N paramètres indépendants. Nous considérons un espace à N -dimensions. On appelle un *simplex* un objet géométrique constitué de $N+1$ points. A deux dimensions, le simplex est un triangle et à trois dimensions, c'est un tétraèdre. Le simplex est dit non dégénéré si son volume intérieur est fini de dimension N .

On construit le simplex à partir d'un premier point M_0 . La valeur de ce point est fixée par les conditions initiales. On construit les autres points M_i du simplex, en utilisant une base de

ⁱ On utilise la même méthodologie pour maximiser une fonction

vecteurs unitaires $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_N)$ où à chaque vecteur unitaire \mathbf{e}_i est associé un paramètre indépendant de la fonction. Les N points M_i s'écrivent donc :

$$\mathbf{M}_0 \mathbf{M}_i = \lambda_i \mathbf{e}_i \quad (\text{E-102})$$

Où les valeurs des λ_i sont les longueurs caractéristiques du problème.

E.2 MISE EN ŒUVRE

A chaque point du simplexe on associe la valeur qu'atteint la fonction en ce point. On définira respectivement les points maximum et minimum comme les points du simplexe dont la fonction associée a respectivement la plus grande et la plus petite valeur (Figure 5-21). De plus, un troisième point joue un rôle c'est le deuxième point maximum, c'est à dire le point dont la valeur est juste inférieure au maximum.

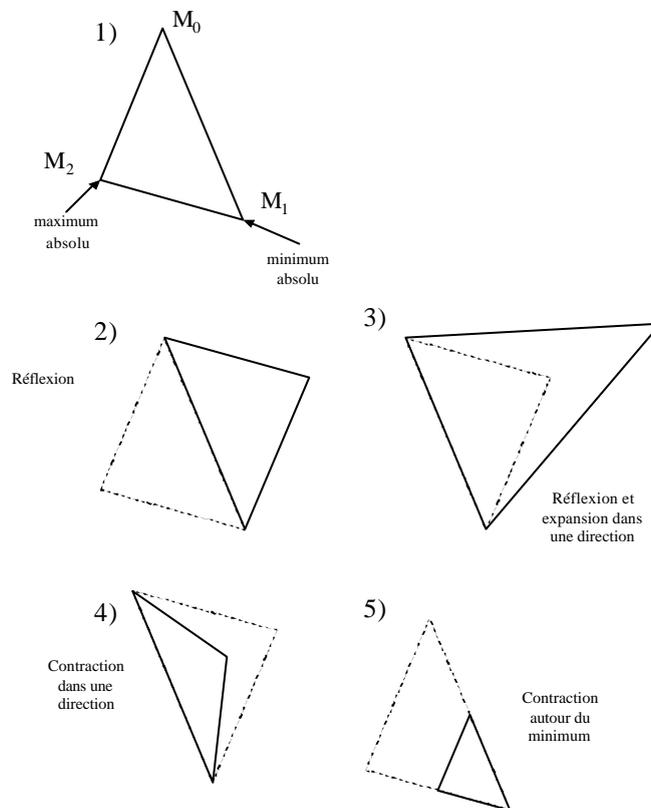


Figure 5-22 : Représentation (1) du simplexe d'une fonction à deux paramètres, construit à partir de son point initial M_0 et des différentes transformations (2) réflexion du maximum (3) expansion dans la direction du maximum (4) contraction dans la direction du maximum (5) contraction autour du minimum

On effectue différentes transformations géométriques (Figure 5-22). On commence par une réflexion du point maximum par rapport à la surface opposée qui contient le point minimum

(Figure 5-22, 2). On teste si le point image a une valeur inférieure au point minimum. Si c'est le cas, on effectue une expansion supplémentaire d'un facteur deux dans la direction du maximum (Figure 5-22, 3). Le simplex s'étend ainsi dans l'espace dans une direction. Quand il a atteint un plateau, le simplex ne peut plus s'étendre. Dans ce cas, il essaie de se contracter dans les directions transverses pour passer ce plateau (Figure 5-22, 4). S'il n'y arrive pas, il va se contracter dans toutes les directions autour de son point le plus bas (Figure 5-22, 5).

L'algorithme est représenté schématiquement (Figure 5-23). Il s'arrête quand la variation de la fonction à optimiser est inférieure à une valeur fixée qui est généralement la précision souhaitée pour le calcul. C'est l'inconvénient de la méthode : on doit fixer un critère d'arrêt. Pour s'assurer que l'on se trouve bien dans un minimum absolu, on relance l'algorithme en réinjectant comme condition initiale le point donnée précédemment.

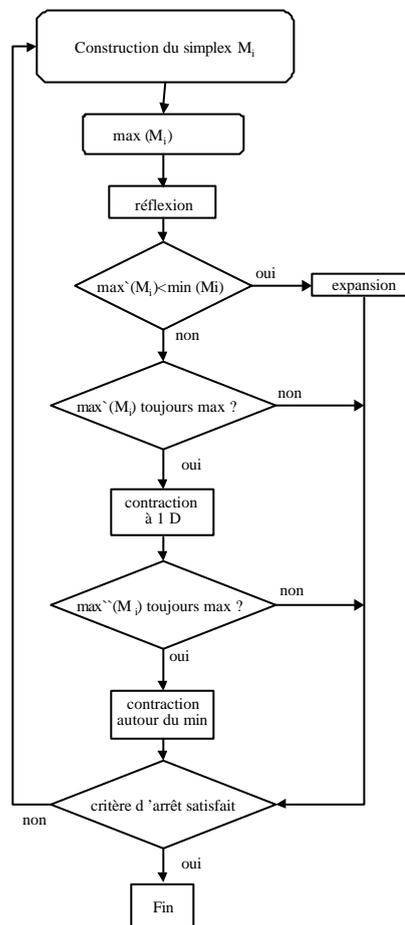


Figure 5-23 : Organigramme de l'algorithme du simplex

¹ Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., Numerical Recipes in C: the art of scientific computing, 2nd edition, Cambridge University Press

F. Autophobicité

F.1 MOUILLAGE D'UN FILM DE POLYMERE

Pour des raisons d'entropie, l'angle de mouillage entre un fondu et une brosse de polymère de même nature n'est pas obligatoirement nul. Ce phénomène est appelé autophobicité car le fondu forme des gouttes avec un angle de mouillage fini au lieu de s'étaler sur la couche de polymère adsorbée en surface de la brosse. Leibler et al.¹ a proposé un modèle simple, en introduisant dans l'expression de l'énergie du système un terme dû au gonflement des brosses par le fondu. T. Kerle et al.² ont repris ce modèle et l'ont appliqué au système voisin qui nous intéresse : le mouillage d'une couche de fondu sur un réseauⁱ. C'est ce modèle que nous présentons.

Pour caractériser le mouillage d'un liquide sur une surface, on définit le paramètre de mouillage S égal à la différence des énergies par unité de surface des surface sèche f_{sec} et mouillée $f_{\text{mouillé}}$:

$$S \equiv f_{\text{sec}} - f_{\text{mouillé}} = g_{\text{SV}} - (g_{\text{SL}} + g_{\text{LV}}) \quad (\text{F-10})$$

3)

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} sont respectivement les tensions de surface aux interfaces Solide/Vapeur, Solide/Liquide et Liquide/vapeur. Si $S > 0$, on aura une situation de mouillage total et si $S < 0$, une situation de mouillage partiel. Dans le cas d'une brosse, on introduit un terme supplémentaire f_L tenant compte de l'interpénétration entre un fondu de P monomères et une brosse de N monomères entre chaque contact, qui s'écrit :

$$f_L \approx k_B T \left(\frac{A}{l a} - \frac{B l}{P a^3} \right) \quad (\text{F-10})$$

4)

Où a est la longueur d'un segment et $\lambda = (12/\pi^4)^{1/3} (N a \Sigma)^{1/3}$ caractérise la profondeur de pénétration du fondu de P monomères dans la brosse de N monomères. A et B sont des constantes de l'ordre de l'unité. L'équation (F-103) devient alors :

$$S \equiv f_{\text{sec}} - (f_{\text{mouillé}} + f_L) \quad (\text{F-10})$$

$$\approx -g_{\text{air/fondu}} + g_{\text{air/brosse}} - g_{\text{brosse/fondu}} - k_B T \left(\frac{A}{l a} - \frac{B l}{P a^3} \right) \quad 5)$$

ⁱ En quelque sorte, on considère que la surface d'un réseau constitue une brosse de polymère

Les termes dominants de l'équation (F-105) sont $\gamma_{\text{air/fondu}}$ et $\gamma_{\text{air/brosse}}$ qui sont de l'ordre de $k_B T/a^2$. En absence de réticulation, on trouve que S est nul ($\gamma_{\text{air/fondu}} = \gamma_{\text{air/brosse}}$, $\gamma_{\text{brosse/fondu}} = 0$, le terme f_L n'existe pas) : on retrouve une situation de mouillage totale qui a effectivement lieu dans le cas de l'interdiffusion entre deux fondus.

Lorsque que le taux de réticulation du réseau augmente (N diminue), on mesure expérimentalement que $\gamma_{\text{air/fondu}}$ et $\gamma_{\text{air/brosse}}$ gardent une valeur proche et a priori $\gamma_{\text{brosse/fondu}}$ a une valeur faible. Le terme dominant devient donc le terme entre parenthèse et contrôle le signe de S . Pour N grand, le deuxième terme entre parenthèses domine : S est positif. Nous avons une situation de mouillage total. N diminuant, la densité des chaînes en surface augmente, ceci implique une décroissance de λ . Le premier terme entre parenthèses dans l'équation (F-105) devient dominant et S négatif. On assiste à une transition d'une situation de mouillage total à celle de mouillage partiel (l'autophobicité).

En pratique², on observe une deuxième transition d'un mouillage partiel vers un mouillage total. Celle-ci n'est pas expliquée par le modèle de Leibler et al. Des mesures d'AFM² ont montré que la rugosité de surface d'un film de réseau augmente avec son taux de réticulation. La surface exposée à l'air augmente donc d'un facteur α dépendant de la rugosité, égal à un dans le cas d'une surface idéale. α est le rapport entre la surface occupée et surface géométrique, dont la valeur est supérieure ou égale à un. L'équation (F-105) s'écrit alors :

$$S \approx -g_{\text{air/fondu}} + a(g_{\text{air/brosse}} - g_{\text{brosse/fondu}}) - ak_B T \left(\frac{A}{Ia} - \frac{BI}{Pa^3} \right) \quad (\text{F-106})$$

Les termes $\gamma_{\text{air/fondu}}$ et $\alpha \gamma_{\text{air/brosse}}$ ne se compensent plus et S redevient positif. Une deuxième transition d'un mouillage partiel vers un mouillage total a lieu, dont la cause est la rugosité de surface.

F.2 CONSEQUENCES

Pour un même film de polymère, nous pouvons observer une transition de mouillage en faisant varier le taux de réticulation, c'est à dire grand N , en gardant P constant. En pratique, il est plus simple de garder le même réseau et de faire varier la masse du fondu, c'est à dire P . Car ce qui compte est le rapport entre les deux grandeurs N et P . Pour un réseau, de taille de maille $N \sim 250$ monomères entre points de réticulation; nous avons photographié la surface de échantillons, obtenus après un nombre important de recuit pour les masses de fondu $M_w = 49000$ g/mol (Figure 5-24), $M_w = 137000$ g/mol (Figure 5-25), $M_w = 244000$ g/mol (Figure 5-26), $M_w = 422000$ g/mol (Figure 5-27).

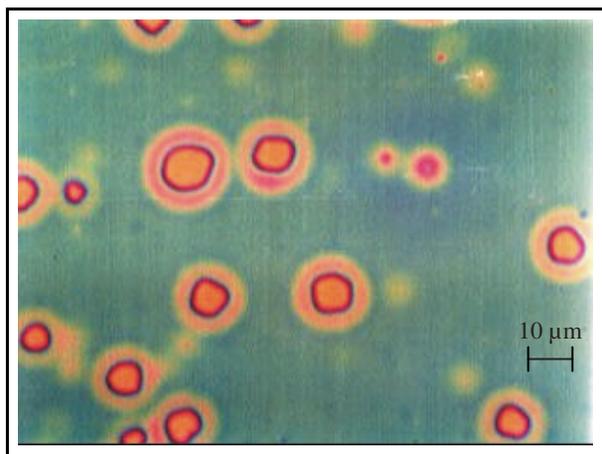


Figure 5-24 : mouillage partiel d'un film de fondu $M_w=49000$ g/mol sur un film de réseau $N=264$

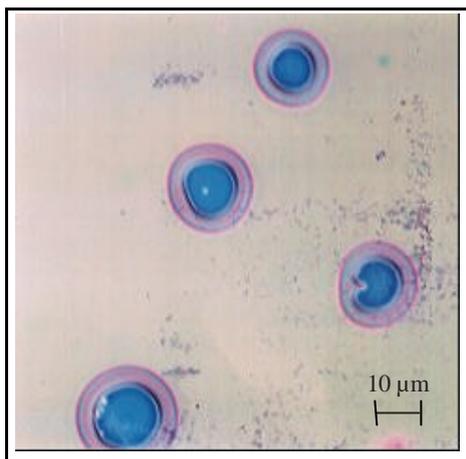


Figure 5-25 : mouillage partiel d'un film de fondu $M_w=137000$ g/mol sur un film de réseau $N=240$

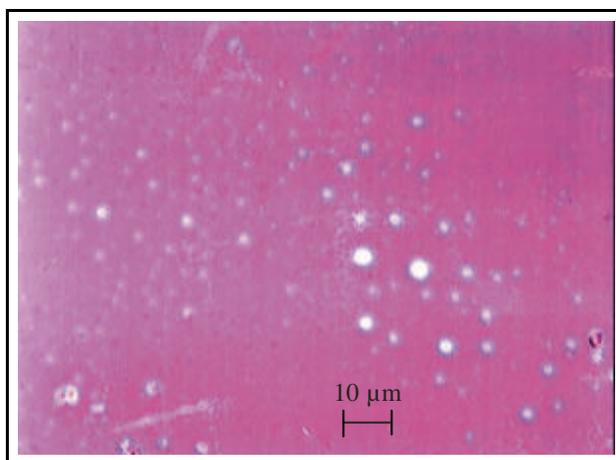


Figure 5-26 : mouillage partiel d'un film de fondu $M_w=244000$ g/mol sur un film de réseau $N=240$

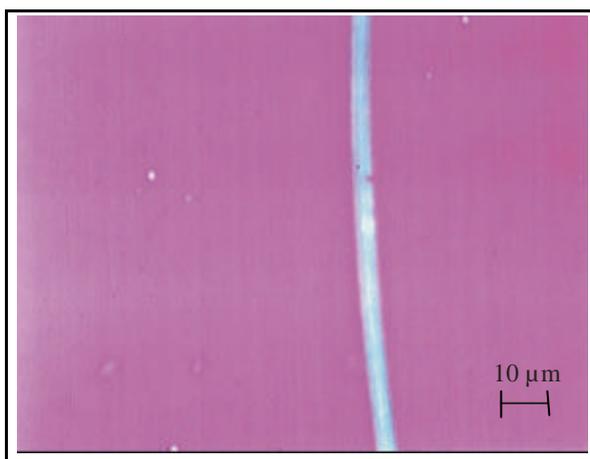


Figure 5-27 : mouillage partiel ou total d'un film de fondu $M_w=422000$ g/mol sur un film de réseau $N=240$, la ligne est une craquelure du réseau qui résulte du gonflement

D'après le modèle ci-dessus, pour P petit, on observe un mouillage total, le fondu diffusant dans le réseau. C'est effectivement le cas pour un fondu de masse $M_w=9000$ g/mol. Lorsque

P augmente, on observe une transition vers un mouillage partiel ($M_w=49000$ g/mol). Nous l'observons pour des temps de recuit dont la durée augmente avec la masse. Cette augmentation s'explique par une augmentation de la viscosité du polymère mais aussi par une augmentation de la rugosité du réseau. Pour des grandes masses, on observe une transition vers un mouillage totale ($M_w=422000$ g/mol, Figure 5-27). Cette deuxième transition est délicate à observer, car nous ne sommes pas certain que le système ait atteint un état d'équilibre thermodynamique.

¹ Leibler, L., Adjari A., Mourran A., Coulon G., Chatenay D. In Ordering in macromolecular systems ; Teramoto, A., Norisuya, T., Eds ; Pringer Verlag : Berlin 1994

² Kerle T., Yerushalmi-Rozen R., Klein J., *Macromolecules* 1998, 31, 422-429

Introduction	3
1 Généralités.....	5
1.1 Chaîne gaussienne et réseau de chaînes gaussiennes	13
1.1.1 Force exercée par une seule chaîne.....	13
1.1.2 Déformation d'un réseau.....	14
1.1.3 Energie libre d'un mélange de deux polymères	17
1.1.4 Mélange fondu-réseau	17
1.2 Dynamique d'une chaîne	23
1.2.1 Dynamique d'une chaîne en solution diluée, modèle de Rouse.....	23
1.2.2 Dynamique d'une chaîne dans un fondu ou dans un réseau, modèle de reptation	26
1.2.3 Interdiffusion de deux fondus.....	30
1.2.4 Influence de la température sur la dynamique des chaînes	34
1.3 Introduction à la mécanique de la fracture	36
1.3.1 Représentation d'une fissure.....	36
1.3.2 Taux de restitution d'énergie d'une fracture	37
1.3.3 Cas d'une double poutre	41
1.4 Contexte : les mesures d'adhésion.....	44
1.4.1 Energie d'adhésion dans un substrat et formation d'une interface.....	44
1.4.2 Processus de cicatrisation (ou <i>healing process</i>).....	45
1.4.3 Modes de propagation d'une fracture.....	47
1.4.4 Conséquences sur le renforcement d'interface mécaniquement faible	57
1.4.5 Conclusion	58
2 Méthodes et techniques.....	61
2.1 Synthèse d'un réseau statistique	62
2.1.1 Synthèse du polystyrène amino-éthylé, dite de Merifield.....	62
2.1.2 Méthodes de caractérisation	69
2.2 Réflectivité de neutrons	75
2.2.1 Introduction	75
2.2.2 Définitions.....	76
2.2.3 La surface réelle	79
2.2.4 Quelques exemples de profil d'interface.....	83
2.3 Faisceau d'ions	88
2.3.1 Elastic Recoil Detection Analysis (ou Forward Recoil Spectrometry).....	88
2.3.2 Nuclear Reaction Analysis	93
2.3.3 Mise en œuvre des mesures de faisceau d'ions	96
2.3.4 Conclusion	96

2.4	Réalisation des échantillons	97
2.4.1	Réalisation des échantillons pour la réflectivité	97
2.4.2	Réalisation des échantillons pour l'adhésion et le faisceau d'ions	101
3	<i>Etablissement de l'interface fondu/réseau.....</i>	107
3.1	Données de réflectivité de neutrons	109
3.1.1	Mailles plus petites que la masse entre enchevêtrements ($M_c < M_e$)	109
3.1.2	Mailles plus grandes que la masse entre enchevêtrements ($M_c > M_e$)	116
3.2	Interprétations statique et dynamique de l'interdiffusion	126
3.2.1	Interdiffusion entre deux fondus	126
3.2.2	Proposition d'un modèle de diffusion d'un fondu dans un réseau	127
3.2.3	Vérification expérimentale	130
3.2.4	Constante de diffusion	135
3.2.5	Résumé.....	142
4	<i>Mesures d'adhésion de l'interface fondu/réseau</i>	145
4.1	Energie d'adhésion.....	147
4.1.1	Les mesures statiques	147
4.1.2	Les mesures dynamiques	152
4.1.3	Conclusion	155
4.2	Faisceau d'ions	156
4.2.1	Les mesures d'ERDA	156
4.2.2	Les mesures de NRA	163
4.2.3	Conclusion	172
4.3	Interprétation : chemin de la fracture	173
4.3.1	Cas des couches minces	173
4.3.2	Cas des couches épaisses	175
4.3.3	Conclusion	180
4.4	Discussion de l'énergie d'adhésion.....	181
4.4.1	Influence du taux de réticulation.....	181
4.4.2	Influence de la masse du fondu	184
4.4.3	Vers une technique originale de renforcement de l'interface	188
5	<i>Interface entre deux réseaux</i>	193
5.1	Interface entre deux réseaux	195
5.1.1	Variation de la largeur de l'interface	195
5.1.2	Mesure de l'énergie d'adhésion	198
5.1.3	Commentaires et discussion	199
5.1.4	Conclusion	201
	<i>Conclusion et perspectives.....</i>	202

Difficultés et solutions	203
Résultats finaux	205
Améliorations expérimentales possibles	206
Annexes	208
A. Définitions	209
A.1 Un peu de statistique	209
A.2 La chaîne idéale	211
A.3 La chaîne idéale gaussienne.....	212
B. Rappels d'élasticité	215
B.1 Le tenseur des déformations	215
B.2 Le tenseur des contraintes	215
B.3 Cas isotrope	215
B.4 Coefficient de Poisson et module de Young	217
C. Calcul de la ténacité dans le cas d'une double poutre	219
C.1 Géométrie étudiée	219
C.2 Modèle de la double poutre	220
D. Réflectivité de neutrons	225
D.1 Introduction	226
D.2 Propagation d'un neutron dans un milieu homogène	226
D.3 Milieu stratifié	228
D.4 Réflexion sur une surface rugueuse.....	233
D.5 Description du réflectomètre EROS	240
D.6 Quelques exemples de profils	242
E. Optimisation d'une fonction- la méthode du simplex	247
E.1 Définition.....	247
E.2 Mise en œuvre	248
F. Autophobicité	250
F.1 Mouillage d'un film de polymère	250
F.2 Conséquences	251

ETUDE DE L'INTERFACE ENTRE DEUX POLYMERES : RELATION ENTRE LE PROFIL DE L'INTERFACE ET L'ENERGIE

Nous étudions l'interface formée par la mise en contact -

d'un polymère fondu constitué de chaînes libres

- d'un réseau de chaînes interconnectées par des points de réticulation, dessinant des « mailles » Le profil de cette interface réseau/fondu est étudié par réflectométrie de neutrons. On trouve que les chaînes perméent le réseau en volume seulement si leur masse est inférieure à celle de la maille. Au-delà, le gonflement à l'équilibre est très faible en volume. L'interface se limite à la taille de la maille. L'existence d'hétérogénéités de réticulation, établie dans des travaux antérieurs par diffusion de neutrons en volume, est peu nette ici. La cinétique d'établissement de l'interface est plus lente que dans le cas de l'interdiffusion entre deux fondus.

L'adhésion à cette interface réseau/fondu est étudiée par clivage : on sépare les deux couches fines de réseau et de fondu, préalablement pressées en sandwich entre deux plaques de polymère. Les problèmes de pollution de l'interface par le polymère des plaques ont été résolus. Dans la thématique de l'adhésion, les aspects originaux sont ici : une interface contrôlée, éventuellement large du fait des hétérogénéités (d'où une interface résistante) et la cohésion des chaînes en réseau (d'où une dissipation coopérative de l'énergie). Nous avons comparé clivages statique et dynamique. Le sondage de la surface après fracture par faisceau d'ions (détection du deutérium) permet une caractérisation précise de son cheminement, après résolution des problèmes de rugosité.

Ces mesures d'adhésion montrent un renforcement de l'interface quand la masse du fondu est grande devant la maille du réseau, malgré une interface plus étroite. Nous interprétons ce paradoxe par une augmentation du nombre de boucles à l'interface. Mais nous n'avons pas de signature de l'existence d'hétérogénéités en surface.

Enfin, ce texte rapporte aussi des études préliminaires mais prometteuses de l'interface entre deux réseaux.

STUDY OF THE INTERFACE BETWEEN TWO POLYMERS : RELATIONSHIP BETWEEN THE PROFILE OF THE INTERFACE AND THE ENERGY

We study the interface, formed by the welding of: -

a polymer melt, composed of free chains

- a network of interconnected chains, designated by "meshes"

The profile of this network/melt interface is studied by neutron reflectometry. We find that the chains permeate the bulk network only if their weight is below that of the mesh. Above that, the swelling of the network at equilibrium remains very weak. The width of the interface is restricted to the size of a mesh. The existence of heterogeneities in the réticulation (established in previous studies of neutron scattering) is not clear in the présent study. The kinetic of establishment of the interface is slower than in the case of interdiffusion between two melts.

The adhesion of this network/melt interface is studied by cleavage of two thin layers of network and melt, previously welded in a sandwich between two polymer sheets. Here, the problems of contamination of the interface by diffusion of polymer from the sheets have been resolved. In the context of adhesion, the original aspects here are: a controlled interface (possibly wide because of heterogeneities, hence a strong interface) and the cohésion of the chains in a network (hence a coopérative dissipation of energy). We have also compared the static and dynamic measurements of cleavage. The probing of the surface after the crack by ion beam spectroscopy (détection of deutérium) allows an accurate characterization of the crack path, after solving problems of roughness.

These measurements of adhesion show a strengthening of the interface when the weight of the melt is higher than that of the mesh, in spite of a narrower interface. We interpret this paradox by an increase in the number of loops at the interface.

We also report also preliminary but promising studies of the interface between two networks.