

Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères

Costantino Creton

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et Milieux Divisés

E.S.P.C.I.

10, Rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05

email : Costantino.Creton@espci.fr

Historiquement les problèmes d'adhésion des polymères ont été appréhendés par deux voies diamétralement différentes : la physico-chimie de surface, qui réduit l'adhésion à la formation et à la rupture de liaisons ou d'interactions physiques ou chimiques dans le plan de l'interface, et la mécanique qui ne s'intéresse qu'à l'étude d'une destruction de l'interface et généralement à l'énergie nécessaire pour la détruire. Ces deux échelles d'étude (macroscopique pour la mécanique et moléculaire pour les chimistes) laissent de larges espaces pas ou peu décrits dans le domaine intermédiaire allant de l'échelle macromoléculaire à l'échelle microscopique (Figure 1). D'autre part le physico-chimiste a tendance à voir l'adhésion comme un processus de formation de liaisons alors que le mécanicien la voit comme un processus de rupture de ces mêmes liaisons. Ces deux processus n'étant généralement pas réversibles et posant des problèmes fondamentalement différents, une vision relativement unificatrice de ce domaine, que nous nous attacherons à donner dans cet article, n'est apparue que dans ces dix dernières années en grande partie grâce aux progrès remarquables de la physique des polymères qui a permis de donner une description très fine de la structure des interfaces.

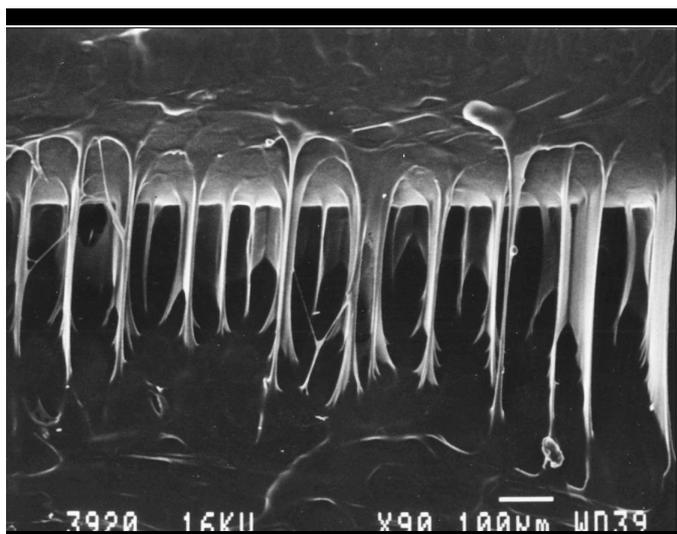


Figure 1 : Image au microscope électronique à balayage de fibrilles formées lors du décollement d'un adhésif autocollant de haute résistance à base de copolymères à bloc. L'adhésif (sur le haut de la figure) a été décollé puis laissé sous contrainte dans le microscope. Image fournie gracieusement par Ken Lewtas (ExxonMobil Chemical Europe).

Au début de années 90, l'utilisation combinée des techniques moléculaires d'analyse de surface, des méthodes de synthèse de copolymères à structure contrôlée et les premières investigations des mécanismes de déformation des polymères à l'échelle microscopique, ont permis des avancées importantes dans la compréhension des paramètres moléculaires contrôlant l'adhésion dans les interfaces entre polymères solides (vitreux et semi-cristallins)¹ et dans les interfaces entre un élastomère bien réticulé et une surface solide^{2,3}.

Après que les études classiques des années 80 aient démontré le rôle de l'interdiffusion dans l'adhésion entre polymères⁴, la notion de transfert de la contrainte à l'interface par des enchevêtrements a été progressivement admise. Il faut alors distinguer deux cas schématisés sur la figure 2 : pour les polymères vitreux, si la longueur de polymère enchevêtrée est

suffisamment longue (Cette longueur critique correspond approximativement à la distance moyenne entre deux enchevêtrements) elle peut transmettre une force allant jusqu'à la rupture d'une liaison C-C (2nN). Dans le cas contraire une extraction de la chaîne peut avoir lieu^{5,6}. Si non seulement les chaînes sont enchevêtrées mais il y en a une densité surfacique suffisante pour transmettre une contrainte moyenne supérieure au seuil de plasticité du polymère, celui-ci se plastifie. Dans ce cas de figure la fracture de l'interface se fait en deux temps : la chaîne polymère est d'abord orientée dans une zone plastique appelée craquelure (voir figure 3) et ensuite fracturée dans son état orienté.

Ce processus d'orientation des chaînes est très dissipatif et contribue grandement à l'énergie d'adhésion mesurée. De fait lorsque deux polymères vitreux ont une bonne adhésion entre eux, l'énergie d'adhésion mesurée peut être 1000 fois supérieure à celle qui est nécessaire à la rupture des liaisons covalentes des chaînes polymères traversant le plan de l'interface.

Pour les élastomères, qui sont rappelons-le des liquides à l'échelle moléculaire, la description de l'adhésion interfaciale est un peu différente². A vitesse de propagation de fissure très lente, des chaînes simplement enchevêtrées ne peuvent donner lieu qu'à un modeste renforcement de l'ordre d'un facteur 10 (à comparer avec plus de 1000 pour les polymères vitreux). Par contre un décollement rapide permet d'activer des processus de dissipation viscoélastiques qui peuvent augmenter grandement l'énergie d'adhésion mesurée en pratique. Plusieurs études aussi bien théoriques qu'expérimentales se sont attachées à comprendre la nature des processus dissipatifs aux interfaces entre élastomères et à les relier aux propriétés des matériaux polymères eux-mêmes⁷⁻⁹. Bien que les idées générales soient bonnes et qu'elles aient été validées pour le cas d'interactions interfaciales faibles, les modèles restent incapables de prédictions quantitatives dans le cas où des liaisons fortes existent à l'interface avec l'élastomère¹⁰. La raison de ces limitations est à rechercher dans la description microscopique du processus de fracture qui change profondément lorsque le polymère devient plus déformable.

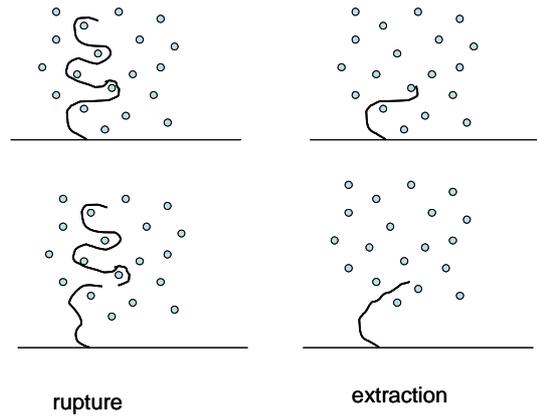


Figure 2 : Schéma de la rupture d'une chaîne longue (à gauche) et de l'extraction d'une chaîne courte (à droite). Les points représentent les contraintes topologiques imposées par les autres chaînes.

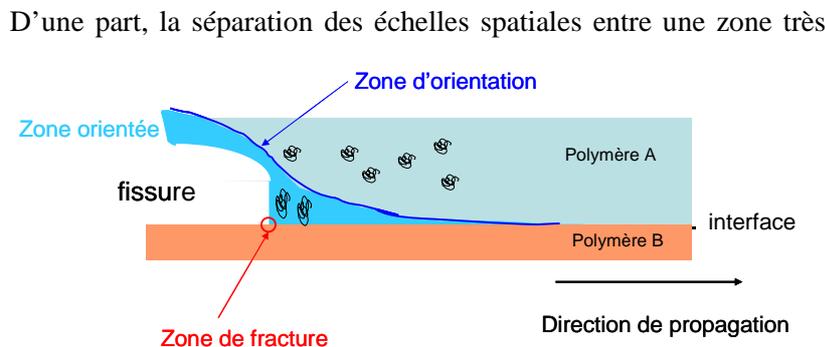


Figure 3 : Schéma d'un zone plastique en tête de fissure à une interface polymère. La zone où l'orientation du polymère se fait est en bleu foncé, la zone orientée est en bleu clair et la zone de rupture est représentée par le cercle rouge.

D'une part, la séparation des échelles spatiales entre une zone très dissipative localisée à proximité immédiate de l'interface qui est fracturée, et une zone élastique linéaire dans le reste de l'échantillon, devient de plus en plus incorrecte et on doit parler de couplage entre les conditions aux limites à l'interface et la déformation dans le volume adjacent. Ceci pose un problème de définition d'une énergie d'adhésion puisque elle devient dépendante de la taille de l'échantillon. D'autre part une fissure se propageant dans un matériau de faible module

élastique peut s'arrêter complètement et s'émousser lorsque l'adhésion devient forte devant le module¹¹.

Nous avons récemment attaqué ce problème de l'adhésion des matériaux déformables par le biais d'un exemple qui est celui des adhésifs autocollants. Un problème en apparence simple, puisque les expériences sont à la portée de tout le monde, mais comme nous allons le voir, une description très riche impliquant la chimie macromoléculaire, la physique de la matière molle et la mécanique des milieux continus.

Les adhésifs PSA

Les adhésifs autocollants (en anglais pressure-sensitive-adhesives ou PSA) sont commercialisés depuis l'après-guerre, mais pendant de nombreuses années leur formulation a été principalement empirique et les connaissances scientifiques cantonnées aux centres de recherche industriels. Dans les années 70, la communauté des mécaniciens a entrepris de caractériser de façon plus systématique les propriétés adhésives de ces matériaux, typiquement par des tests de pelage à différentes températures et vitesses de pelage. Ces résultats ont mis en évidence le caractère très viscoélastique des adhésifs PSA (voir figure 1), mais la littérature de l'époque ne les différencie pas encore vraiment des polymères fondus ou des élastomères.

Dans la décade successive, Zosel, un physicien travaillant chez BASF, publia une série de travaux remarquables¹²⁻¹⁴ posant les fondements scientifiques définissant ce qu'est un bon PSA. Ses travaux se sont largement appuyés sur les mesures effectuées sur un appareil conçu spécialement pour tester les adhésifs de faible module dans une géométrie confinée, décrite schématiquement sur la figure 4 et appelée en anglais "probe tack". Dans cette géométrie un poinçon à face plane est mis en contact avec un film d'adhésif, beaucoup plus mince que le diamètre du poinçon puis retiré à vitesse constante. La courbe force-déplacement obtenue pendant la phase de traction sur le film d'adhésif caractérise ses propriétés de collant.

Ces études lui ont permis entre autres de mettre en évidence que le travail nécessaire à décoller les adhésifs PSA était dû à la formation de fibrilles pontant les deux surfaces. Ces fibrilles ont été par la suite observées également dans les tests de pelage et un exemple est donné sur la figure 1.

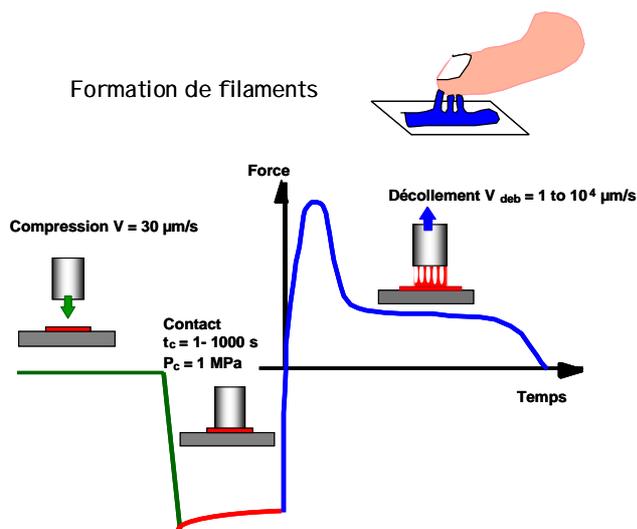


Figure 4 : Représentation schématique d'un test de tack avec un poinçon plan.

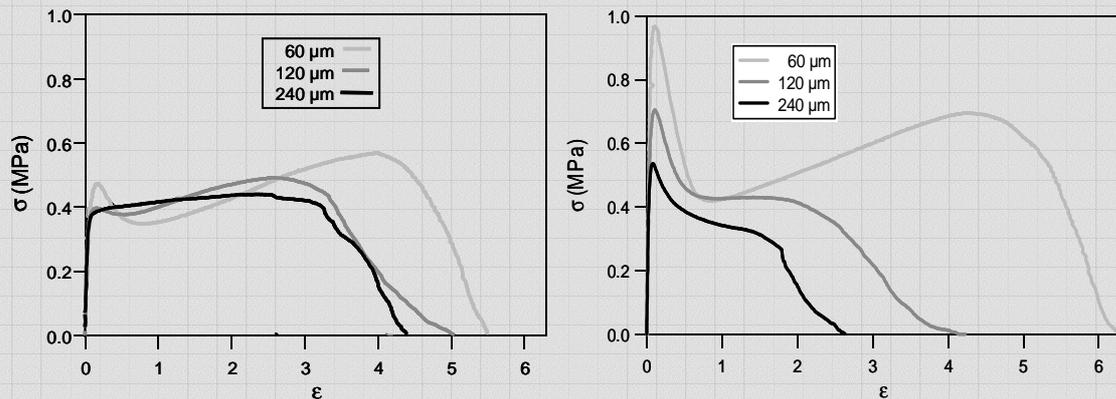
Dans ce contexte nous nous sommes attachés dès 1995 à montrer comment ces fibrilles pouvaient se former et plus généralement à comprendre les détails des mécanismes intervenant lorsqu'un matériau aussi déformable est décollé d'une surface. A partir d'un montage expérimental analogue à celui de Zosel mais équipé d'une caméra de visualisation, nous avons pu mettre en évidence que les fibrilles se forment à la suite de l'étirement dans la direction de traction de parois entre cavités¹⁵. Aucune fibrillation ne peut donc être observée sans une formation préalable de cavités dans la couche homogène d'adhésif. La physique de la formation des cavités et le rôle joué par ces cavités pour les propriétés adhésives a d'ailleurs fait l'objet de beaucoup d'attention et est traité de façon plus détaillée dans l'encadré 1.

En testant différents types d'adhésifs PSA, nous avons également remarqué que, une fois les cavités apparues à l'interface, les mécanismes de décollage pouvaient se diviser en trois grandes catégories, décrites sur la figure 5:

- soit le décollage se faisait par nucléation d'un faible nombre de cavités initiales, qui ensuite se propagent sous forme de fissures interfaciales pendant que la force de traction diminue de façon continue (figure 5a)
- soit les cavités initiales ne se propagent pas à l'interface mais restent limitées à une taille de l'ordre de l'épaisseur initiale du film. Dans ce cas l'énergie d'adhésion est élevée et pratiquement uniquement pilotée par l'extension maximale des fibrilles (Figure 5b)
- soit la rupture est interfaciale et fragile et se fait par la propagation d'une fissure unique.

Encadré 1: La cavitation: un effet ventouse ou pas ?

Lors de la publication des premiers résultats expérimentaux montrant que le décollement des adhésifs PSA était précédé par la formation de cavités, un article théorique fortement médiatisé²⁷ avait fait l'analogie entre les bulles observées dans les adhésifs et des ventouses en notant fort à propos que la pression à l'intérieur des bulles était proche de zéro alors qu'à l'extérieur elle était de 0.1 MPa. Qu'en est-il quelques années après ? Nous savons que la pression atmosphérique ne limite l'expansion des bulles que pour les adhésifs de très faible module, représentant une fraction infime des applications, ou pour les liquides²⁸. Pour tous les autres c'est essentiellement l'élasticité de l'adhésif qui empêche la bulle de croître^{22, 29, 30}.



Courbes de tack pour le même adhésif mais trois épaisseurs différentes. A gauche le test est effectué sur une surface rugueuse. A droite le test est effectué sur une surface lisse et avec un adhésif sans défauts. Un pic important de contrainte et qui dépend de l'épaisseur du film, est observé avant la fibrillation.

Les travaux récents d'Arnaud Chiche³¹ ont montré toutefois que la tension de surface de l'adhésif joue un rôle important en retardant l'expansion des bulles résultant des défauts les plus petits (à l'interface avec l'adhérent ou dans le volume de l'adhésif). Lorsqu'une contrainte de traction est appliquée à la couche d'adhésif, les bulles ou défauts préexistants de taille supérieure à γ/E , vont subir une expansion progressive à une valeur de la contrainte qui peut être correctement prédite par la mécanique des milieux continus. Si la majorité des défauts rentre dans cette catégorie, le pic de force associé à la cavitation peut être presque complètement supprimé. Si, par contre, peu de défauts de taille supérieure à γ/E existent nous observons des bulles qui n'apparaissent qu'à des niveaux de contrainte variables, nettement plus élevés et qui croissent rapidement. Ceci est dû à l'effet de la tension de surface qui rend d'autant moins probable la croissance d'une bulle que son rayon initial est petit. La croissance très rapide de ces petites bulles peut être expliquée par la bifurcation de la solution qui minimise l'énergie potentielle du système pour $\sigma > 5/6^E$. Au-delà de cette valeur seuil, il existe une solution métastable où la bulle reste proche de son état initial, et un état stable où la bulle est expansée³². Plus la contrainte appliquée est élevée et plus la probabilité de saut d'une solution à l'autre est grande. C'est pourquoi, par exemple la valeur du maximum de contrainte dépend de la rugosité de la surface de contact³³.

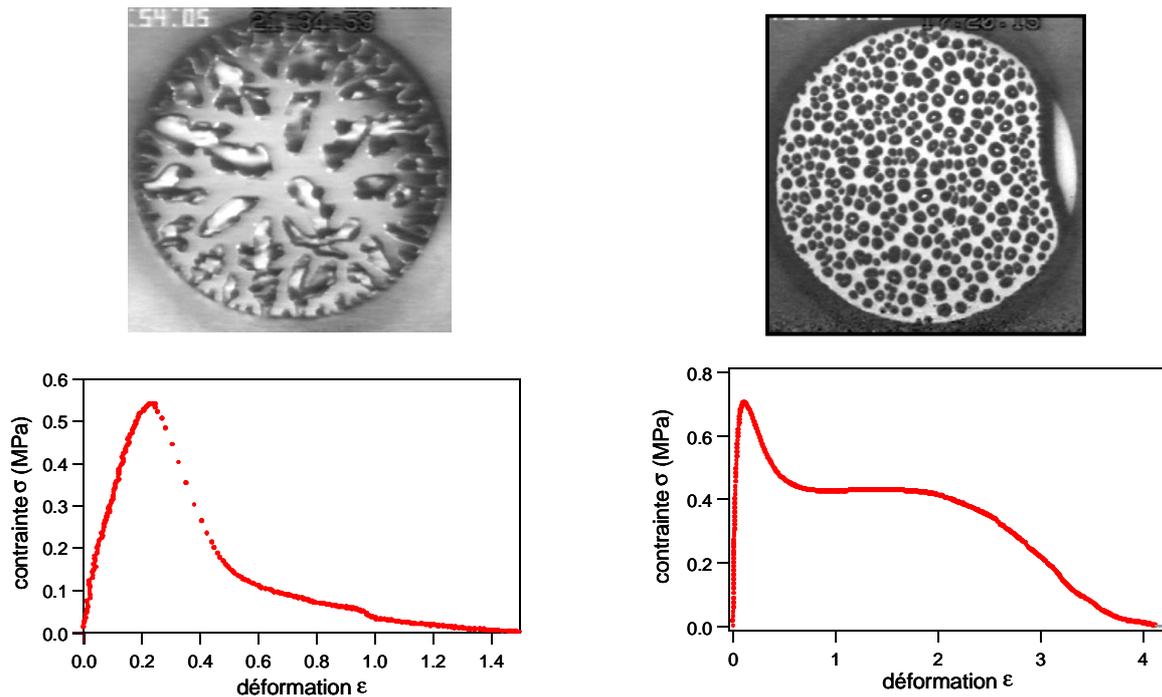


Figure 5 : Courbes typiques contrainte-déformation de tests de tack complétées par des images du décollement du poinçon prises après le maximum de force. Adhésif repositionnable de faible adhésion (à gauche) et adhésif semi-permanent (à droite). Il est important de noter les mécanismes très différents de décollement. A gauche nous observons de la propagation de fractures alors qu'à droite ce sont des cavités uniquement.

Ces trois types de mécanismes peuvent être observés pour le même adhésif ou la même surface en modifiant la température du test et la vitesse de décollement du poinçon.

Bien qu'une description complète de ces phénomènes soit encore hors de portée, deux paramètres importants contrôlant le type de mécanisme de décollement observé ont été identifiés :

- D'un côté, l'énergie par unité de surface dissipée durant la propagation d'une fissure interfaciale. Ce paramètre appelé G_c dépend de la vitesse à laquelle la fissure se propage. Plus elle est rapide et plus G_c est élevé¹⁶. Il dépend également des propriétés viscoélastiques de l'adhésif : plus le rapport $\tan \delta$ entre la partie imaginaire et la partie réelle de son module de cisaillement est grande, plus le G_c sera élevé. Finalement il dépend de l'interface proprement dite. Des travaux récents¹⁷⁻¹⁹ ainsi que nos propres travaux²⁰, indiquent que plus l'interface a une mobilité moléculaire importante, plus G_c est faible.
- De l'autre côté, le module élastique E mesuré en petites déformations. Pour un matériau élastomérique ce module joue aussi le rôle un peu particulier de seuil de cavitation et de seuil d'émoussement de fissure. En effet, une cavité préexistante dans un matériau incompressible obéissant à l'élasticité caoutchoutique, croît de façon incontrôlée si elle est soumise à une pression hydrostatique négative supérieure à $5/6 E$ ²¹⁻²³. D'autre part un travail très récent a montré qu'une fissure pouvait s'émousser (ne plus se propager du tout) lorsque le module devenait trop faible devant l'adhésion¹¹.

L'observation de l'un plutôt que l'autre mécanisme peut être qualitativement prédite par deux paramètres adimensionnels²⁴ : G_c/Ea et a/h . Le premier reflète le rapport entre l'énergie nécessaire à la propagation d'une fracture à l'interface et l'énergie nécessaire à former une cavité ou un début de fibrille. Le deuxième est un paramètre géométrique caractérisant le degré de confinement de la couche, (le rapport entre le diamètre du poinçon et son épaisseur). Pour de faibles valeurs de G_c/Ea , la

propagation interfaciale est favorisée et la figure 5a est observée. Par contre pour de fortes valeurs de G_c/Ea , l'adhésion est bonne et la propagation à l'interface demande beaucoup de dissipation d'énergie ce qui favorise la cavitation du matériau et la formation de fibrilles, telles qu'elles sont illustrées sur la figure 5b. La valeur critique de G_c/Ea est d'autant plus faible que a/h est grand.

Dans le régime de propagation interfaciale, l'énergie d'adhésion est pilotée par la compétition entre propagation des fractures et élongation de fibrilles. Généralement plus la vitesse de décollement est grande plus la formation de fibrilles étirées est favorisée ce qui donne une énergie d'adhésion qui est directement corrélée avec la déformation maximale observée (voir figure 6 par exemple). Dans ce régime qui est généralement observé à haute température et faible vitesse, la part de l'énergie d'adhésion due à la fibrillation croît continûment avec la vitesse de décollement. C'est G_c qui pilote l'adhésion.

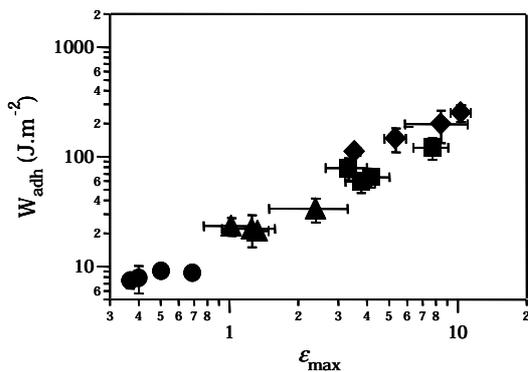


Figure 6 : Energie d'adhésion en fonction de l'extension maximale ϵ_{max} pour quatre adhésifs différents se décollant tous par propagation interfaciale de fractures. La corrélation entre ces deux grandeurs est excellente (voir texte).

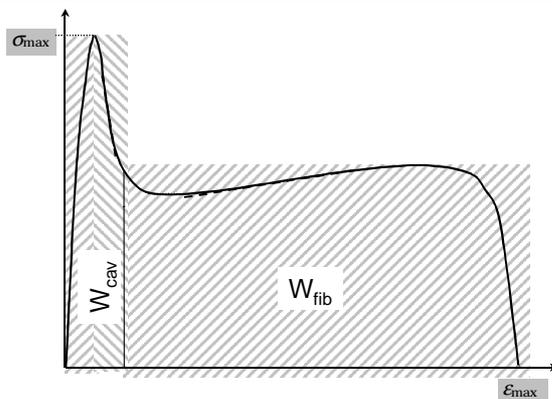


Figure 7 : Division schématique d'une courbe de tack représentative d'un adhésif permanent montrant la proportion du travail de décollement correspondant à la formation et à l'extension de fibrilles W_{fib} .

Lorsque le mécanisme dominant est la cavitation par contre, les fibrilles se forment et se décollent à une valeur fixe de l'extension qui ne dépend que de leur structure chimique et en particulier des points de réticulation chimique ou physique dans la structure. Dans ce régime qui est observé dans une gamme de température plus bas que le précédent, l'énergie d'adhésion est la plus élevée et près de 80% de l'énergie est dissipée dans la zone fibrillaire (cf figure 7). C'est un domaine où les propriétés adhésives sont pilotées par les propriétés élongationnelles de l'adhésif et peuvent être prédites par un test de traction des films.

Si la température est encore baissée ou la vitesse de décollement augmentée, nous rentrons dans un domaine où le contact entre le polymère et la surface n'est plus complet. Dans ce régime discuté dans un travail théorique antérieur²⁵, on observe une diminution brutale de l'énergie d'adhésion. Aucune formation de fibrilles n'est plus observée et la rupture est interfaciale et fragile.

Finalement on peut se demander quel est le rôle de l'interface elle-même sur l'adhésion des PSA. En effet la condition de collant impose de ne pas être très sensible à la nature chimique de la surface. De fait ce sont les forces de Van der Waals toujours présentes entre deux surfaces qui sont à l'origine des forces agissant à l'interface. La question sera donc plutôt par quel moyen est-il possible de réduire leur efficacité pour réduire le degré de collant comme par exemple sur les surfaces de protection des étiquettes autocollantes avant emploi ?

La force de pelage d'un même adhésif acrylique sur trois surfaces, polyéthylène, polypropylène et un

élastomère de éthylène-propylène amorphe se classe $F_{PP} > F_{PE} \gg F_{EP}$ bien que la tension de surface aille clairement dans l'ordre : $\gamma_{PP} < \gamma_{EP} < \gamma_{PE}$. En fait la force de pelage est minimale pour la surface en élastomère. Ce résultat est une démonstration du rôle joué par la mobilité moléculaire à l'interface : plus elle est grande et plus l'adhésion est faible, le cas extrême étant fourni par le poly(dimethylsiloxane). Il est à noter que le Teflon hautement cristallin est donne certes une faible

adhésion avec la plupart des adhésifs PSA mais pas très faible. Ce sujet que nous n'avons qu'effleuré reste plus que jamais d'actualité.

Caractéristiques des matériaux

Cette description de mécanismes de décollement est assez générale pour s'appliquer à toutes sortes de matériaux déformables qui ne sont pas des adhésifs. Voyons les spécificités des adhésifs et quelques notions de leur structure chimique :

Il s'agit d'abord de distinguer la propriété de collant (appelée aussi tack en anglais) et les propriétés demandées à un adhésif. En effet un adhésif PSA doit non seulement pouvoir s'appliquer par simple contact sous faible pression, mais être décollé sans résidu et avec une énergie d'adhésion qui peut atteindre 1 kJ/m^2 ou plus pour les adhésifs permanents.

Encadré 2: La note Post-It

Une des questions les plus couramment posées par les curieux à propos des adhésifs PSA est le fonctionnement de la note autocollante Post-It® qui se colle et décolle de façon apparemment réversible des pages de nos livres. Le fait qu'on puisse avoir une adhésion somme toute adéquate par un simple contact et de façon complètement réversible, fascine les imaginations. Tous d'abord, notons que comme pour tous les adhésifs autocollants, ce sont les forces de van der Waals seules qui fournissent les interactions adhésives, ce qui est parfait puisque elles existent partout !

Evidemment il ne suffit pas d'avoir créé des interactions de Van der Waals à l'interface pour avoir un adhésif repositionnable, la question cruciale qui différencie les applications sera comment ces interactions sont rompues. Bien sûr les détails de fabrication et la composition chimique de ce type d'adhésif n'appartiennent qu'à la société qui le commercialise, mais il est intéressant de se pencher sur les conditions nécessaires à ce type de comportement. La caractéristique générale des adhésifs PSA est d'avoir un faible module, sans quoi le contact avec une surface même modérément rugueuse ne se ferait pas de façon satisfaisante. D'autre part pour obtenir une adhésion réversible et pas d'endommagement de la couche adhésive, la dissipation d'énergie lors du décollement et la déformation de la couche adhésive doit être très soigneusement contrôlée: trop peu et l'adhésif se décolle tout seul. Trop et il commence à fibriller ce qui endommagera la couche. D'après notre classification, le décollement doit donc se faire exclusivement par le mécanisme de propagation interfaciale.

Nous avons vu (c.f. texte principal) que pour observer une propagation interfaciale à une vitesse de décollement usuelle, il faut que la propagation soit peu dissipative et donc que l'adhésif soit très peu viscoélastique. La question est donc comment obtenir un matériau très élastique mais de faible module ($E \sim 10^4 \text{ Pa}$) . La chimie des polymères acryliques a permis de résoudre ce problème, puisque des monomères à très longues chaînes latérales de type acrylate de 2-ethylhexyle ont des masses entre points d'enchevêtrements de l'ordre de 100 kg/mole . Il est donc possible de les réticuler chimiquement pour figer le comportement élastique, à peu près au même niveau (un point de réticulation tous les 100 kg/mole) sans piéger d'enchevêtrements, facteurs de dissipation, et d'obtenir des adhésifs qui seront neu adhérents et réutilisables

Ces critères imposent tout d'abord d'utiliser une base de polymère avec une température de transition vitreuse basse, possédant un faible module élastique (inférieur à 0.1 MPa) pour l'adhésion au contact, un rapport G''/G' proche de 0.5 sur une large gamme de fréquences pour la dissipation viscoélastique et un faible degré de réticulation chimique ou physique pour le décollement sans résidu.

Uniquement quelques familles de polymères permettent de fabriquer de bons adhésifs PSA. Il s'agit des polyacrylates à longues chaînes latérales (voir encadré 3), des copolymères a bloc styrène-isoprène et du caoutchouc naturel. Pour les deux derniers exemples, une résine de faible poids moléculaire doit être incorporée à hauteur de 50 à 60% poids pour diluer les enchevêtrements.

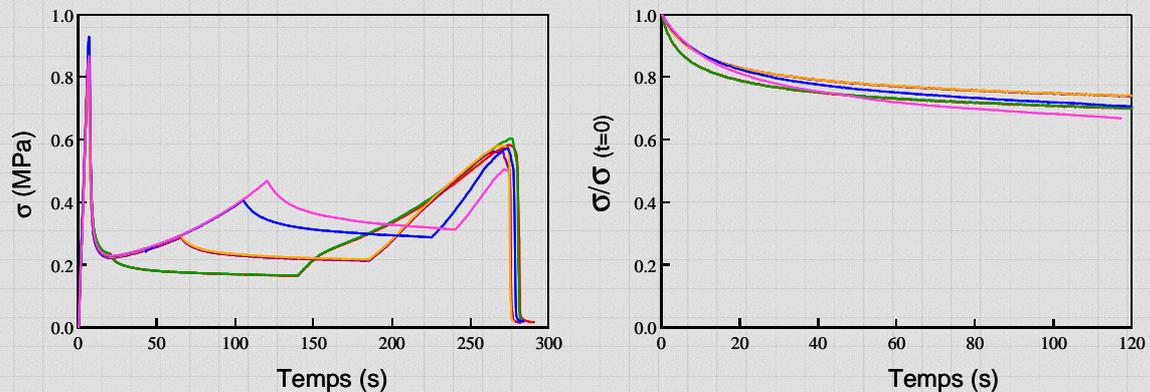
Un aspect crucial de la conception d'un PSA est le contrôle, si possible de façon indépendante des propriétés viscoélastiques linéaires et des propriétés élastiques non-linéaires. Du point de vue de la viscoélasticité linéaire les PSA sont souvent semblables à des gels critiques. Ceci impose une distribution de masses aussi large que possible pour avoir une très grande distribution de temps de

relaxation. Du point de vue de l'élasticité non-linéaire les PSA sont toujours assez faiblement réticulés

et donc sont généralement bien décrits par modèle décrivant l'élasticité caoutchoutique comme le modèle de Mooney-Rivlin ou le modèle plus récent et plus significatif sur le plan physique de Rubinstein et Panyukov²⁶. La part du module due aux enchevêtrements est toujours largement supérieure à celle due aux points fixes de réticulation, paramètre qui est généralement ajusté de façon fine.

Encadré 3: Comment est dissipée l'énergie dans les fibrilles ?

La notion que les matériaux collants forment des fibrilles est certainement aussi ancienne que la découverte de ces matériaux eux-mêmes. Toutefois entre la fibrille formée par la cuillère qui sort du pot de miel ou la fourchette qui sort de la fondue, et les fibrilles des adhésifs la physique est très différente. Or, toutes les études qui se sont penchées sur le phénomène de fibrillation dans les PSA de façon un peu plus sérieuse ont été menées par des rhéologues³⁴⁻³⁶ qui ont automatiquement adopté le point de vue d'une fibrille liquide qui s'écoule. Une lecture attentive de ces articles montre que si cette description rhéologique de la fibrille fonctionne bien pour des polymères fondus linéaires, elle ne marche plus dès qu'on introduit même des branchements ou encore pire, des points de réticulation.



Courbes de contrainte en fonction du temps pour une série de tests de tack effectués sur le même adhésif mais avec des arrêts des moteurs à différents points de la phase d'extension des fibrilles. La courbe de droite montre les courbes de relaxation uniquement, toutes normalisées à leur valeur au moment où les moteurs sont stoppés. Le temps d'arrêt est de 120 secondes et la vitesse de décollement est de 10 $\mu\text{m/s}$. Ces résultats obtenus pour un adhésif permanent à base de copolymères à bloc montre le caractère élastique des fibrilles.

Ces remarques préliminaires mènent à la question de fond sur le type de dissipation d'énergie qui a lieu dans les fibrilles. Si l'extension se fait par écoulement visqueux, le travail fourni par l'opérateur est instantanément dissipé par l'écoulement des fibrilles. Si par contre l'extension est élastique, le travail fourni par l'opérateur est d'abord stocké dans la fibrille puis dissipé très rapidement lors du décollement final de ces fibrilles.

Certaines de nos expériences récentes nous éclairent sur ce point. Une série de tests de tack sur le même adhésif PSA permanent ont été arrêtés pendant l'étirement des fibrilles, le déplacement a été maintenu constant et la force mesurée en fonction du temps. Les courbes de relaxation obtenues sont présentées sur la figure de gauche et montrent clairement le caractère principalement élastique des fibrilles qui ne relaxent qu'assez peu. Bien sûr ce paramètre peut être une variable d'ajustement et la relaxation des fibrilles d'un adhésif acrylique est généralement nettement plus marquée que pour le cas illustré ici. Toutefois le message reste clair, l'essentiel de la dissipation dans les fibrilles ne se fait pas par écoulement visqueux à la vitesse de déformation nominale mais par un mécanisme de dissipation rapide lors du décollement. Dans ces conditions c'est peut-être l'énergie élastique maximale que peut stocker l'adhésif avant de se décoller qui est la meilleure variable de contrôle. Dans le cadre de l'élasticité non linéaire cela signifie un contrôle fin des paramètres de Mooney-Rivlin et un rhéodurcissement du à l'extensibilité limite des chaînes intervenant à la plus grande déformation possible.

Perspectives et commentaires généraux

Ces exemples et en particulier les encadrés montrent que l'observation puis l'analyse des mécanismes de déformation à l'échelle microscopique permet de mieux comprendre comment se fait la dissipation d'énergie lors de déformations complexes ou lors de la fracture de matériaux très déformables. Cette démarche demande des connaissances de mécanique des milieux continus et de physique des polymères.

Il est intéressant de noter que dans le domaine des fluides, la communauté des physiciens a collaboré de façon efficace avec la communauté des mécaniciens des fluides pour donner naissance à la discipline des fluides complexes, spécialité dans laquelle les équipes françaises se sont distinguées. Par contre le même effort n'a pas été fait dans le domaine des solides ce qui fait que les propriétés mécaniques de ce qu'on pourrait appeler les « solides complexes », gels physiques, polymères très viscoélastiques partiellement réticulés restent peu décrites aussi bien par les mécaniciens du solide, qui hésitent à s'embarquer dans la viscoélasticité et les déformations finies en même temps et sont peu à l'aise avec les notions de probabilité, que par les physiciens qui eux, habitués aux fluides, trébuchent sur les notions d'énergie élastique stockée et sur une description mécanique en trois dimensions.

Or il est clair, pour prendre un exemple, que les outils de la physique statistique sont très utiles pour comprendre les phénomènes de déformation et surtout de rupture à l'échelle moléculaire, et pour définir des critères de rupture réalistes. Toutefois ces outils utilisés en négligeant la distribution de contrainte macroscopique que peut donner la mécanique des milieux continus, peuvent conduire à des résultats aberrants.

Sur le plan de la formation, il me semble également important de remarquer que la simple collaboration, entre un mécanicien et un physicien spécialisé chacun dans sa discipline n'est pas toujours la meilleure solution ; en effet il y a de nombreux problèmes qui ne demandent pas des compétences très pointues ni dans l'un ni dans l'autre domaine et qui n'ont donc aucune chance d'intéresser un spécialiste. Une véritable formation interdisciplinaire (intégrant des notions de mécanique du solide appliquée aux matériaux déformables, et une approche de physique statistique de la matière molle), au moins au niveau du DEA, pourrait avantageusement être mise en place de façon analogue à ce qui est fait pour la physique des liquides.

Du point de vue de la recherche, la communauté française a été fortement dynamisée au début des années 90 par l'intérêt porté par de Gennes et son équipe à la science de l'adhésion. Cet intérêt a permis de redonner une crédibilité scientifique à un domaine naturellement porté vers une approche par trop technologique et s'est traduit aussi bien par un attrait accru des jeunes doctorants pour cette thématique que par un très bon équilibre existant actuellement entre science fondamentale et applications qui est assez rare dans les domaines de recherche actuels. Sur le plan des techniques expérimentales on peut espérer que certaines techniques expérimentales permettant des mesures de forces et déplacements à haute résolution telles que la microscopie à force atomique, la nanoindentation ou la machine de force de type Israelachvili, qui restent actuellement en France l'apanage de quelques spécialistes peu intéressés par les problèmes posés par l'adhésion ou la friction des matériaux, deviennent plus accessibles pour une palette plus large d'applications.

Au vu de la complexité des phénomènes en jeu, une modélisation quantitative et prédictive de phénomènes adhésifs reste très difficile. Ceci ne doit pas décourager théoriciens et expérimentateurs de travailler ensemble pour affiner la compréhension des problèmes de façon progressive. Sur le plan pratique cela signifie pour les expérimentateurs de s'efforcer de travailler avec des systèmes modèle autant que faire se peut et pour les théoriciens d'avoir le souci constant de valider leurs nouvelles idées avec des expérimentateurs.

Parmi les problèmes scientifiques qui restent très ouverts dans le domaine de l'adhésion des polymères on peut citer :

- Les problèmes d'évaluation et de mesure de l'adhésion pour des échantillons rigides mais de taille submicronique (films minces, particules) Dans ce régime les énergies de surface

deviennent très importantes devant les énergies volumiques modifiant souvent l'analyse des phénomènes.

- Les problèmes d'adhésion des matériaux mous et déformables. Ils ont été évoqués dans cet article mais beaucoup de problèmes restent ouverts. Notons par exemple une description plus moléculaire de la rupture des gels critiques et des gels chimiques gonflés de solvant.
- La relation entre l'adhésion et la friction. Il devient de plus en plus clair que les deux phénomènes sont reliés mais néanmoins les mesures de friction par leur géométrie en cisaillement posent des problèmes expérimentaux spécifiques et la notion de temps caractéristique d'adhésion (en friction le contact se casse et se forme continuellement) reste assez mystérieux. D'autre part la friction à l'échelle moléculaire (entre deux liquides par exemple) reste décrite de façon fondamentalement différente de la friction solide et une approche unificatrice doit être développée.

Finalement on ne saurait oublier l'étude des phénomènes adhésifs en biologie. Après des premières expériences d'adhésion qui se sont cantonnées soit à une vision très moléculaire (single-molecule adhesion) soit à une vision très globale comme l'étalement d'une cellule ou l'adhésion d'une autre cellule dans un vaisseau sanguin, il est temps de se pencher sur une description moléculaire mais collective des phénomènes adhésifs en biologie.

Remerciements

Tous les résultats sur les adhésifs PSA ont été obtenus par l'équipe de thésards et stagiaires post-doctoraux du laboratoire P.C.S.M. travaillant sur l'adhésion que je remercie ici vivement pour l'énorme travail fourni. Les travaux des contributeurs les plus importants tels Arnaud Chiche et Alexandra Roos sont cités nommément. Beaucoup d'autres idées sont nées des expériences et analyses en particulier de Hamed Lakrout, Gwendal Josse, Jacob Hooker, Kelly Brown, Bernard Lestriez, Anke Lindner et Josef Dollhofer. J'ai profité également de discussions fructueuses avec Kenneth Shull, Herbert Hui, Liliane Léger, Cyprien Gay et Pascale Fabre ; qu'ils en soient remerciés. Finalement une grande partie de ce projet n'aurait pas vu le jour sans le financement du 5^{ème} programme cadre de l'U.E. (projet DEFSAM)

Références

- 1 C. Creton, E. J. Kramer, H. R. Brown, et al., *Advances in Polymer Science* **156**, 53 (2001).
- 2 L. Léger, E. Raphaël, and H. Herve, *Advances in Polymer Science* **138**, 185 (1999).
- 3 P. G. de Gennes, *Soft Interfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- 4 H. H. Kausch and M. Tirrell, *Annual Review of Materials Science* **19**, 341 (1989).
- 5 J. Washiyama, E. J. Kramer, and C. Y. Hui, *Macromolecules* **26**, 2928 (1993).
- 6 C. Creton, E. J. Kramer, and G. Hadziioannou, *Macromolecules* **24**, 1846 (1991).
- 7 P. G. de Gennes, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série II* **307**, 1949 (1988).
- 8 D. B. Xu, C. Y. Hui, and E. J. Kramer, *Journal of Applied Physics* **72**, 8 (1992).
- 9 C. Y. Hui, D. B. Xu, and E. J. Kramer, *Journal of Applied Physics* **72**, 3294 (1992).
- 10 A. N. Gent, *Langmuir* **12**, 4492 (1996).
- 11 A. Jagota, C. Y. Hui, S. J. Bennison, et al., in *Proceedings of the Royal Society of London, series A: Mathematical and Physical Sciences*, (2003).
- 12 A. Zosel, *Journal of Adhesion* **30**, 135 (1989).
- 13 A. Zosel, *Journal of Adhesion* **34**, 201 (1991).
- 14 A. Zosel, *Colloid and Polymer Science* **263**, 541 (1985).
- 15 H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton, *Journal of Adhesion* **69**, 307 (1999).
- 16 D. Maugis and M. Barquins, *Journal of Physics D: Applied Physics* **11**, 1989 (1978).
- 17 B.-M. Zhang Newby, M. K. Chaudhury, and H. R. Brown, *Science* **269**, 1407 (1995).

18 B.-M. Zhang Newby and M. K. Chaudhury, *Langmuir* **14**, 4865 (1998).
19 N. Amouroux, J. Petit, and L. Léger, *Langmuir* **17**, 6510 (2001).
20 G. Josse, (Université Paris VI, Paris, 2001), p. 250.
21 A. N. Gent and C. Wang, *Journal of Materials Science* **26**, 3392 (1991).
22 M. L. Williams and R. A. Schapery, *International Journal of Fracture Mechanics* **1**, 64 (1965).
23 G. H. Lindsey, R. A. Schapery, M. L. Williams, et al., (United States Air Force, Pasadena,
1963), p. 148.
24 A. J. Crosby, K. R. Shull, H. Lakrout, et al., *Journal of Applied Physics* **88**, 2956 (2000).
25 C. Creton and L. Leibler, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **34**, 545
(1996).
26 M. Rubinstein and S. Panyukov, *Macromolecules* **35**, 6670 (2002).
27 C. Gay and Leibler.L., *Physical Review Letters* **82**, 936 (1999).
28 J. Bohr, S. Brunak, and T. Norretranders, *Europhysics Letters* **25**, 245 (1994).
29 I. Chikina and C. Gay, *Physical Review Letters* **85**, 4546 (2000).
30 A. N. Gent and P. B. Lindley, *Proceedings of the Royal Society of London, series A:
Mathematical and Physical Sciences* **249 A**, 195 (1958).
31 A. Chiche, (Université Paris VII, Paris, 2003).
32 J. Dollhofer, A. Chiche, V. Muralidharan, et al., 2003).
33 A. Chiche, P. Pareige, and C. Creton, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,
Série IV* **1**, 1197 (2000).
34 C. Derail, A. Allal, G. Marin, et al., *Journal of Adhesion* **61**, 123 (1997).
35 S. F. Christensen and G. H. McKinley, *International journal of Adhesion & Adhesives* **18**, 333
(1998).
36 L. Benyahia, C. Verdier, and J. M. Piau, *Journal of Adhesion* **62**, 45 (1997).