

# ADHESION DES POLYMÈRES FONDUS: INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE ET DE L'ACIDE ACRYLIQUE

H. Lakroust\*, C. Creton\*, D; Ahn\*\*, K.R.. Shull\*\*

\*Laboratoire PCSM, ESPCI, 10, Rue Vauquelin, 75231 Paris cédex 05

\*\*Dept of Materials Science and Engineering, Northwestern University, 2225 N. Campus Drive, Evanston  
Email: Costantino.Creton@espci.fr; hal4@lehigh.edu

*Nous avons étudié l'adhésion de polymères fondus modèle de polyacrylate de n-butyle, de masse moléculaires variant entre 100 kg/mole et 860 kg/mole, sur une surface solide en acier, en utilisant la technique du probe tack. La contrainte maximale de décollement est indépendante de la masse moléculaire alors que l'extension maximale et la fréquence caractéristique de la transition adhésif-cohésif sont directement reliées au temps terminal de relaxation de l'adhésif  $\tau_a$ .*

## Introduction

Les mécanismes de décollement des PSA n'ont été décrits en détail que récemment<sup>[1-4]</sup>. Quand le film d'adhésif est mis en contact avec une surface solide pour être ensuite décollé de la surface, des poches d'air piégées agissent comme des ventouses et on observe la formation de cavités qui évoluent ensuite vers une structure fibrillaire. Le mécanisme décrit ci-dessus reste pour l'instant relativement qualitatif puisque la corrélation entre les caractéristiques moléculaires de l'adhésif et les mécanismes observés n'est pas encore bien connue.

Les PSA commerciaux acryliques sont polymérisés par émulsion et leur architecture moléculaire est relativement complexe. Afin d'étudier de façon plus précise l'effet de la structure moléculaire du polymère sur ses propriétés adhésives, nous avons synthétisé une série de polyacrylates de n-butyle (PnBA) de masse moléculaire bien contrôlée et de distribution de masse étroite, par polymérisation anionique.

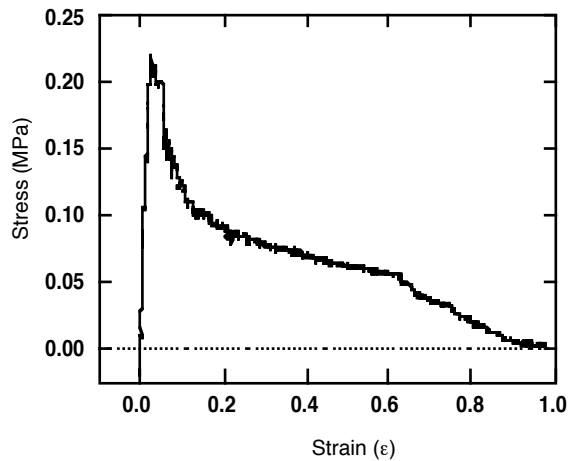
## Techniques expérimentales et matériaux

Des échantillons de polyacrylate de tert-butyle de masse 100k, 180k, 294k and 860 k ont été synthétisés. Le groupement t-butyle latéral a été substitué avec un groupement n-butyle par une réaction de transalcoolyse catalysée par un acide<sup>[5]</sup>. Les échantillons de masse 180k et 860k ont été méthylés par une réaction avec le diazométhane.

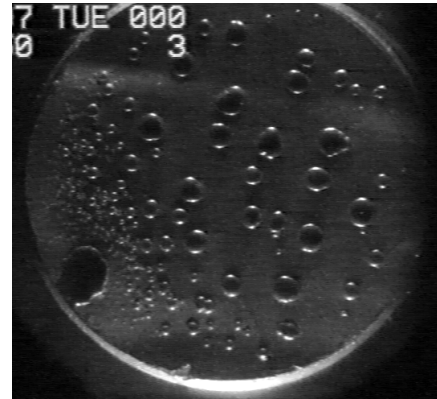
Les tests de probe tack ont été effectués sur un instrument permettant l'acquisition simultanée de la force, du déplacement et la visualisation des mécanismes de déformation par en-dessous le substrat transparent<sup>[3]</sup>. Dans cette géométrie, un cylindre à face plane (1 cm de diamètre) est amené au contact avec un film de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé au préalable sur une lame de microscope. Le temps de contact et la pression de contact sont contrôlés (typiquement 1 s et 1 Mpa) et le poinçon est ensuite décollé du film à vitesse constante  $V_{\text{dec}}$ .

La vitesse de décollement du poinçon a été variée entre 1  $\mu\text{m/s}$  et 1  $\text{cm/s}$  et nous avons effectué les tests à trois températures:  $-10^\circ\text{C}$ ,  $23^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . Une courbe contrainte déformation est présentée sur la figure 1 et un exemple de film polymère déformé est donné sur la figure 2.

L'image montre clairement la présence de bulles (à l'interface entre la surface rugueuse du poinçon et le film) et correspond à une déformation de  $\epsilon = 0.2$  sur la figure 1. L'apparition de ces bulles est responsable de la chute brutale en contrainte nominale qui est observée.



**Figure 1.** Courbe contrainte-déformation d'un PnBA 180k décollé d'un substrat en acier.  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \mu\text{m/s}$



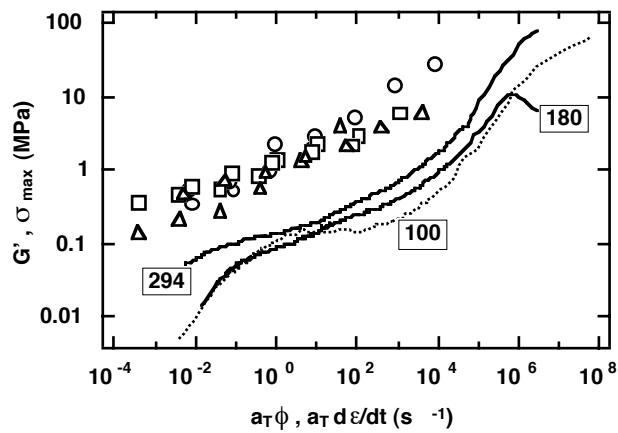
**Figure 2.** Image d'un PnBA 180kg/mole décollé d'un poinçon en acier.  $\epsilon = 0.2$ .

## Résultats

Les propriétés adhésives des polymères fondus sur une surface en acier rugueux ont été caractérisées principalement à l'aide de deux paramètres: la contrainte maximale  $\sigma_{\text{max}}$  (qui correspond approximativement à l'apparition de bulles à l'interface) et l'extension maximale des fibrilles dans la direction normale au plan du film  $\epsilon_{\text{max}}$ . L'énergie de décollement  $W_{\text{adh}}$  ne sera pas traitée directement ici.

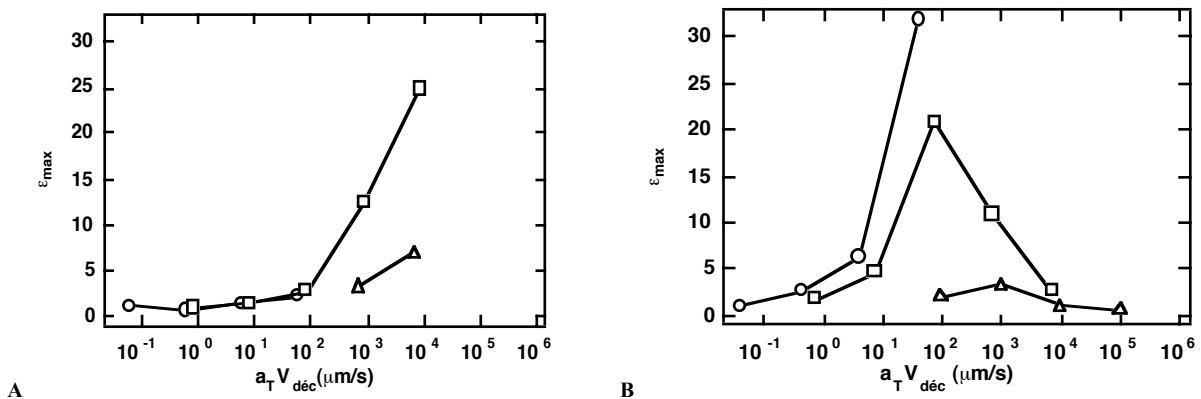
La contrainte maximum  $\sigma_{\text{max}}$  ne suit le principe de superposition T-t que si une correction est effectuée pour tenir compte de l'aire réelle de contact<sup>[1, 6]</sup>. Si cette correction est appliquée, la contrainte maximum est relativement indépendante de la masse moléculaire du polymère (c.f. figure 3).

Sur le plan expérimental la dépendance en masse moléculaire apparaît principalement dans l'extension maximale: La vitesse de décollement à laquelle  $\epsilon_{\text{max}}$  passe par un maximum est très clairement dépendante de la masse moléculaire. Le décalage en fréquence observé correspond au décalage du temps de relaxation terminal du polymère  $\tau_d$ , proportionnel à  $M^3$ .



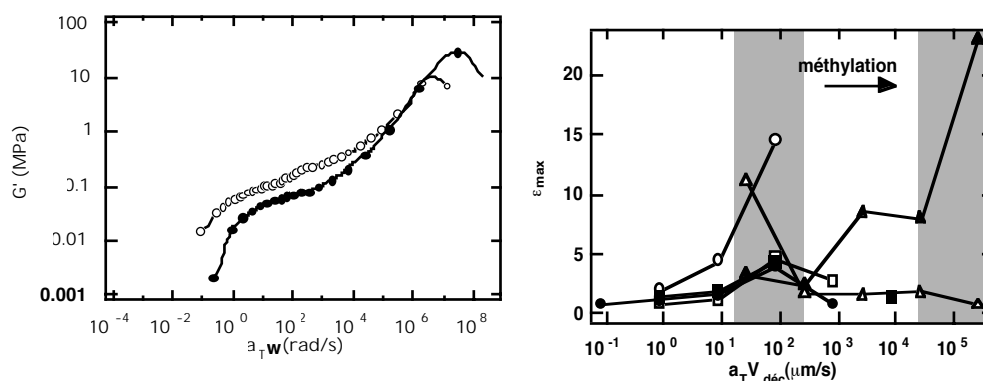
**Figure 3.** Module de cisaillement  $G'$  en fonction de la fréquence réduite  $a_T\phi$  (ligne continue) et  $\sigma_{\max}$  en fonction de la vitesse de déformation réduite  $a_T d\epsilon/dt$  ( $\Delta$  100 k,  $\circ$  180 k  $\square$  294 k).

En outre, cette vitesse critique correspond également à une transition adhésive-cohésive dans le mécanisme de rupture. C'est un résultat classique pour les polymères fondus qui n'est plus observé pour les gels légèrement réticulés<sup>[3]</sup>.



**Figure 4:** Extension maximale  $\epsilon_{\max}$  en fonction de  $a_T V$  pour le PnBA-100k (A) et le PnBA 294 k (B). Le maximum de  $\epsilon_{\max}$  a lieu pour des vitesses de décollement différentes.

D'autre part la figure 5 montre que, lorsque le polymère contient 2.5% d'acide acrylique, le temps de relaxation terminal est clairement décalé d'une décade approximativement alors que la température de transition vitreuse est pratiquement inchangée<sup>[5]</sup>. Cependant les groupements AA ont un effet encore plus spectaculaire sur le comportement élongationnel du polymère lors des stades finaux du décollement: la fréquence critique à laquelle on observe la transition entre le comportement adhésif et cohésif est décalée de 4 décades lorsque l'AA est présent. (cf. figure 6)



**Figure 5:** Module de cisailment  $G'$  du PnBA 180k avec AA(○) et sans AA (●).

**Figure 6:** Courbes maîtresses de  $\epsilon_{\max}$  pour le PnBA 180k. (●) sans AA; (○) avec AA.

## Conclusions

Nous avons étudié les propriétés adhésives de polymères linéaires modèles avec des distributions de masse moléculaire étroite. Pour ces systèmes, la masse moléculaire a un effet sur les mécanismes de décollement. Une augmentation de la masse décale principalement les mécanismes de déformation du côté des temps plus longs ou vitesses plus lentes.

Ces résultats mettent clairement en évidence la nécessité d'avoir un spectre large de temps de relaxation puisque les mécanismes compliqués ayant lieu pendant le processus de formation du contact et de séparation sont sensibles aux propriétés rhéologiques du polymère en cisailment et en élongationnel sur une large gamme de fréquences. Cette distribution large de temps de relaxation peut être obtenue soit par une distribution adéquate de masses moléculaires, soit par l'addition d'une résine de faible masse à un polymère de forte masse.

## References

- [1] C. Creton, L. Leibler, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 34 (1996) 545-554.
- [2] C. Gay, Leibler.L., *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 936-939.
- [3] H. Lakrout, P. Sergot, C. Creton, *J. Adhes.* 69 (1999) 307-359.
- [4] A. Zosel, *Adv. Pressure Sensitive Adhes. Technol.* 1 (1992) 92-127.
- [5] D. Ahn, Thèse Northwestern University, Evanston 1997.
- [6] H. Lakrout, Thèse Université Paris 7, Paris 1998.