

UN MODÈLE MICROMÉCANIQUE DE LA PÉGOSITÉ (TACK) DES ÉLASTOMÈRES

C. Creton*, L. Leibler**,

* Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire URA 278, ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05

** Laboratoire de Physico-Chimie Théorique URA 1382, ESPCI, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05

The tack of polymer melts on rigid substrates under conditions of short contact times and low pressures is examined. The substrate is modeled as a random rough surface with a distribution of asperities heights. The true contact area between the model adhesive and the substrate is calculated for a given contact time and total load assuming a time-dependent elastic modulus E . For relatively high pressures, the tack is predicted to scale with $1/E$ so that for short contact times, t_c the tack is predicted to scale with $(t_c/\tau_e)^{1/2}$ where τ_e is the entanglement time. For lower pressures, this simple scaling law is no longer valid and we predict a complex variation of tack with contact time and molecular parameters.

Introduction

La pégosité est une propriété bien connue du point de vue qualitatif. Lorsqu'on touche un adhésif de type autocollant (Pressure-Sensitive-Adhesive, PSA), même lorsque le contact est bref et la pression appliquée très faible, on ressent une impression de collant et une certaine force est nécessaire pour décoller le doigt. La quantification de cette propriété passe par la mesure du travail nécessaire pour séparer les deux surfaces, dont l'une est un polymère fondu, dans des conditions de faible pression et de temps de contact court. C'est ce travail qui est appelé dans notre contexte: la pégosité.

Si le temps de contact est long ou la pression appliquée importante l'énergie d'adhésion est indépendante de ces deux paramètres. Toutefois ce n'est plus le cas lorsque le temps de contact devient très court ou la pression appliquée très faible. C'est cette situation expérimentale que nous avons examinée en détail¹. Cette perte d'adhésion a toujours été expliquée dans la littérature scientifique en termes d'écoulement visqueux, c'est-à-dire qu'un temps trop court ou une pression trop faible ne permettaient pas un étalement suffisant de l'adhésif sur le substrat. Nous postulons ici que le processus d'établissement du contact peut être modélisé par la mécanique élastique du contact, en considérant d'une part que l'adhésif a un module élastique qui dépend du temps, pour tenir compte de la relaxation viscoélastique de l'adhésif et, d'autre part, que le substrat rigide est une surface rugueuse de Greenwood².

Nous postulons également que dans ce régime, où le contact est imparfait, la pégosité mesurée est proportionnelle à l'aire effective de contact maximale obtenue dans la phase de collage pour autant que les conditions de décollement soient les mêmes. Ce postulat semble raisonnable au vu du caractère fortement hystérétique des adhésifs de type PSA.

Nous considérons deux cas de figure:

1) le cas plus simple des pressions fortes où les forces de Van der Waals sont négligeables par rapport à la pression appliquée.

2) Le cas des pressions faibles où les forces de Van der Waals deviennent comparables à la pression appliquée

Cas des pressions fortes

Dans ce cas, le rayon de contact a entre une aspérité hémisphérique de rayon de courbure R et un plan élastique de module E est donnée par la mécanique Hertzienne, soit:

$$a \approx (R\delta)^{1/2} \quad (1)$$

et

$$P \approx ER^{1/2}\delta^{3/2} \quad (2)$$

où δ et P sont définis sur la figure 1. Nous considérons ici une surface modèle de Greenwood dont les aspérités ont toutes le même rayon mais ont une distribution de hauteurs, $\varphi(z)$ par rapport à un plan de référence. Si le plan élastique est amené à une distance d de la surface rugueuse, il y aura contact avec toute aspérité de hauteur initiale supérieure à d . L'aire totale de contact et la force totale peuvent donc être calculées à partir de cette distribution et on obtient le résultat classique de Greenwood²:

$$A_{tot} \approx P_{tot} \left(\frac{R}{\sigma} \right)^{1/2} \frac{1}{E} \quad (3)$$

où σ est la hauteur moyenne des aspérités. Ce résultat peut être utilisé pour développer une interprétation plus moléculaire de la pégosité. Pour le cas d'un polymère isomoléculaire de grande masse, son module en fonction du temps de contact $E(t_c)$ comporte trois régimes distincts reflétant la relaxation des chaînes de polymères³. Aux temps courts, la relaxation est due à des mouvements de type Rouse et le module élastique va varier comme:

$$E(t_c) \approx E_N^{(0)} \left(\frac{\tau_e}{t_c} \right)^{1/2} \quad (4)$$

avec τ_e , le temps d'enchevêtrement et t_c le temps de contact entre le plan viscoélastique et la surface rugueuse. Pour des temps intermédiaires, le module reste pratiquement constant et ce n'est que pour des temps supérieurs au temps de desenchèvement τ_d que l'adhésif se déforme par écoulement visqueux dû au desenchèvement des chaînes. Dans le contexte d'expériences de pégosité, nous proposons que, aux temps de contact plus courts que τ_e , la pégosité varierait comme $t_c^{1/2}$ pour devenir indépendante du temps de contact pour $t_c > \tau_e$. La perte d'adhésion aux temps courts étant contrôlée par τ_e , elle ne devrait pas être dépendante de la masse moléculaire du polymère.

Cas des pressions faibles

Dans le cas où les forces appliquées sont du même ordre de grandeur que les forces de Van der Waals, la mécanique du contact Hertzienne ne décrit plus correctement le contact d'une aspérité. Il faut utiliser l'approximation bien connue de Johnson, Kendall et Roberts⁴ dans laquelle l'aire de contact a une taille finie même lorsque la force extérieure est nulle. L'aire totale de contact et la pression résultante de la surface de Greenwood à une distance d d'un plan élastique peuvent être calculée de façon analogue à ce qui a été exposé ci-dessus en s'inspirant du travail de Fuller et Tabor⁵. L'introduction des forces de Van der Waals permet d'obtenir deux résultats principaux.

1) Il existe un module critique au-dessous duquel le plan élastique sera en parfait contact avec la surface rugueuse même sous une pression appliquée nulle. Ce module critique est donné par:

$$E^* \approx W \left(\frac{R^{1/2}}{\sigma^{3/2}} \right) \quad (5)$$

Il est intéressant de noter que pour des valeurs de $W = 50 \text{ mJ/m}^2$, $R = 100 \text{ }\mu\text{m}$ et $\sigma = 2 \text{ }\mu\text{m}$, typiques d'une surface de probe tack et d'un adhésif polymère, E^* est approximativement de 0.2 MPa, valeur très proche du critère de pégosité de Dahlquist⁶. La signification physique de ce module critique est celle d'une limite inférieure au-dessous de laquelle la formation du contact avec la surface est toujours bonne.

2) La dépendance de l'aire de contact en fonction de la pression appliquée dépend de la valeur du module par rapport au module E^* . Elle est proportionnelle à P pour $E \gg E^*$ et indépendante de P pour $E \leq E^*$. Entre les deux cas limites, le comportement est décrit sur la figure 2.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

les résultats expérimentaux disponibles sont surtout dus à Zosel^{7, 8} et confirment d'une part que le temps caractéristique de contact auquel la pégosité atteint sa valeur maximale est comparable à τ_e pour le polymère considéré, et d'autre part que aux temps courts l'énergie d'adhésion croît avec $t_c^{1/2}$ conformément à l'interprétation moléculaire présentée.

1. Creton, C., Leibler, L., *How does tack depend on time of contact and contact pressure ?*, submitted to J. Polym. Sci. polym. Phys. ed.
2. Greenwood, J. A., Williamson, J. B. P., *Proc. Roy. Soc. London, A*, **A295**, 300 (1966).
3. Doi, M., Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics*, Ed., Oxford, 1986.
4. Johnson, K. L., Kendall, K., Roberts, A. D., *Proc. Roy. Soc. London, A*, **A324**, 301 (1971).
5. Fuller, K. N. G., Tabor, D., *Proc. Roy. Soc. London, A*, **A345**, 327 (1975).
6. Dahlquist, C. A., in *Treatise on Adhesion and Adhesives*, R. L. Patrick, Ed., Dekker, 1969, 2, 219.
7. Zosel, A., *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541 (1985).
8. Zosel, A., *Adv. Pressure Sensitive Adhes. Technol.*, **1**, 92 (1992).

Figure 1: Schematics of the contact between a spherical cap and a plane

Figure 2: Normalized area of contact A/A^* as a function of the normalized pressure $p\sigma/W$.

