

## ADHESION ENTRE POLYMERES SEMICRISTALLINS : ROLE DE LA CRISTALLINITE INTERFACIALE

C. Laurens<sup>1</sup>, R. Ober<sup>1</sup>, L. Léger<sup>1</sup> et C. Creton<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,  
Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire  
ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

*Abstract :* Nous étudions l'interface entre polyamide 6 et polypropylène isotactique, renforcée par un copolymère dibloc formé *in situ*. Nous avons observé la structure cristalline de cette interface par diffraction des rayons X sur des films minces de ces polymères et observé une orientation spécifique du iPP en présence de PA6. D'autre part nous faisons varier la nature du bloc PP du copolymère de façon à mieux comprendre le rôle de celui-ci tant dans l'orientation cristalline de l'interface que dans l'adhésion du système.

### Introduction

Les conditions permettant d'obtenir un renforcement efficace d'une interface entre deux polymères vitreux à l'aide d'un copolymère dibloc sont maintenant bien connues<sup>[1]</sup>. La situation est nettement moins claire en ce qui concerne les polymères semi-cristallins.

Nous présentons une étude de l'adhésion entre le polyamide 6 (PA6) et le polypropylène isotactique (iPP), tous deux semi-cristallins. L'interface est renforcée à l'aide d'un copolymère dibloc PA6/iPP formé *in situ* par une réaction chimique entre les extrémités -NH<sub>2</sub> des chaînes de polyamide et des chaînes de polypropylène modifiées portant des fonctions anhydride succinique. De précédentes études<sup>[2,3]</sup> ont montré qu'une forte augmentation de l'énergie d'adhésion était observée dans des conditions expérimentales précises (recuit à des températures supérieures aux températures de fusion des deux polymères et copolymères de masse suffisamment grande). Une telle augmentation d'adhésion n'a jamais été observée pour des assemblages de polymères amorphes et serait donc liée à la nature semi-cristalline des polymères utilisés. Il a également été montré<sup>[4,5]</sup> que ce renforcement d'adhésion n'était lié ni à une modification de phase cristalline dans la matrice iPP de l'assemblage ni à un changement de la microstructure de l'interface.

Ces résultats suggèrent que la structure cristalline des assemblages dans le voisinage immédiat de l'interface pourrait être responsable de cet effet : en particulier, l'orientation cristalline à l'interface et la capacité du copolymère dibloc à co-cristalliser avec la matrice semblent susceptibles d'influencer l'adhésion.

Des assemblages en films minces ont été réalisés afin de caractériser directement l'orientation cristalline de l'interface par diffraction des rayons X. Parallèlement, les densités de greffage dans ces films ont été déterminées par XPS. Une première série de mesures macroscopiques d'énergie d'adhésion a également été conduite.

### Conditions expérimentales

#### Matériaux

Le polyamide 6 utilisé est l'Ultramid B3 de BASF ( $M_n \cong 13$  kg/mol,  $I = 2$ ,  $T_m = 223^\circ\text{C}$ ). Le polypropylène 3050MN1 d'APPRYL ( $M_n \cong 57$  kg/mol,  $I = 4.8$ ,  $T_m = 165^\circ\text{C}$ ) utilisé comme matrice est mélangé à 5% en masse de polypropylène greffé par l'anhydride maléique (mélanges notés PP\*). Trois sortes de chaînes fonctionnalisées, avec un anhydride par chaîne en moyenne, sont utilisées : les chaînes de type "PP<sub>f1</sub>" ( $M_n \cong 23$  kg/mol,  $I = 2.7$ ) et "PP<sub>f2</sub>" ( $M_n \cong 43$  kg/mol,  $I = 3.3$ ) contiennent une faible proportion d'éthylène, alors que les chaînes notées "PP<sub>f3</sub>" ( $M_n \cong 45$  kg/mol,  $I \cong 3$ ) sont synthétisées à partir d'un homopolymère de iPP.

#### Préparation des échantillons

✓ La préparation des films minces par spin-coating sur des wafers de silicium et leurs conditions de recuit ont été décrites précédemment<sup>[6]</sup>.

- ✓ Certains échantillons en film minces sont traités de façon à pouvoir effectuer la mesure des densités de copolymère par XPS : la partie PA6 des assemblages est dissoute et l'on peut évaluer la quantité de PA6 restant, qui correspond aux chaînes greffées. L'échantillon est délicatement plongé dans un bain d'acide formique (SDS pour analyse, P>98%) de façon à faire flotter le film de PP. Celui-ci est récupéré à l'aide d'un film macroscopique (500µm) de iPP, préalablement nettoyé aux ultrasons dans l'éthanol. L'échantillon est alors séché à l'argon, puis replongé pendant une heure environ dans un nouveau bain d'acide formique et séché. On découpe alors un morceau de 1 à 2 cm<sup>2</sup> qui est rincé au n-heptane puis à l'éthanol (produits Prolabo, Normapur). Après un dernier séchage à l'argon, l'échantillon est stocké dans un pilulier scellé et analysé dans les 15 jours qui suivent.
- ✓ Les échantillons macroscopiques ont été réalisés en empilant des feuilles de PA6 et de PP\* dans des moules téflonnés, sous faible pression. Ils sont recuits à température contrôlée et refroidis à l'air.

### Méthodes de caractérisation

- ✓ Les films minces ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Le générateur (Rigaku RU-200 BEH) est une anode tournante en cuivre opérant à 40kV et 25 mA, munie d'un monochromateur permettant de sélectionner la raie K $\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 0.15405$  nm). L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est de 9°. Le faisceau réfléchi est détecté par un détecteur linéaire placé à 19.9 cm de l'échantillon et centré sur la position  $2\theta = 18^\circ$ .
- ✓ Les spectres d'XPS ont été collectés sur un appareil Surfaces Science SSX-100, avec une source monochromatique (Al K $\alpha_1$ ). Les mesures sont effectuées avec un angle de 35° entre l'échantillon et le détecteur et un flux d'électrons de 9 eV environ. Un spectre de survol est effectué de 0 à 1100 eV pour vérifier l'absence de contamination de la surface, puis l'on enregistre les pics 1s du carbone, de l'oxygène et de l'azote. La densité surfacique de copolymère  $\Sigma$  est évaluée grâce à l'équation (1)[2] :

$$\Sigma = -\frac{N_A \rho \Lambda}{M_n} \ln \left[ 1 - \frac{I_N / I_C}{I_{N_\infty} / I_{C_\infty}} \right] \quad (1)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  la masse volumique du PA6,  $\Lambda$  la longueur d'échappement des électrons,  $I_N$ ,  $I_C$ ,  $I_{N_\infty}$  et  $I_{C_\infty}$  les intensités respectives des pics d'azote et de carbone de l'échantillon testé et d'un échantillon de PA6 pur.

- ✓ Les mesures d'énergie d'adhésion ont été obtenues par un test de clivage en coin asymétrique[2].

## Résultats et discussion

### Orientation cristalline à l'interface

La comparaison des spectres de diffraction obtenus pour des films de PP\* déposés respectivement sur wafer de silicium nu et sur film de PA6 a permis de mettre en évidence une orientation cristalline spécifique du iPP quand il est déposé sur PA6[6].

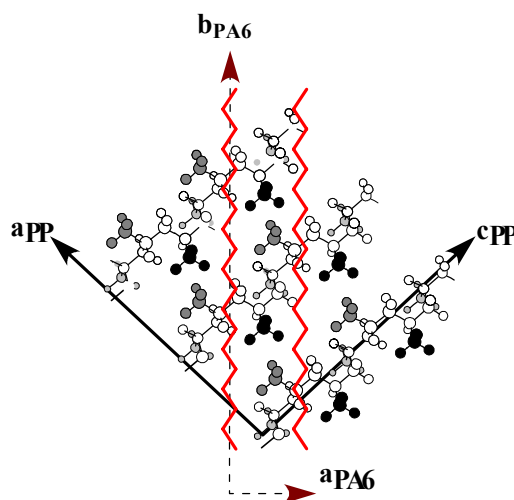
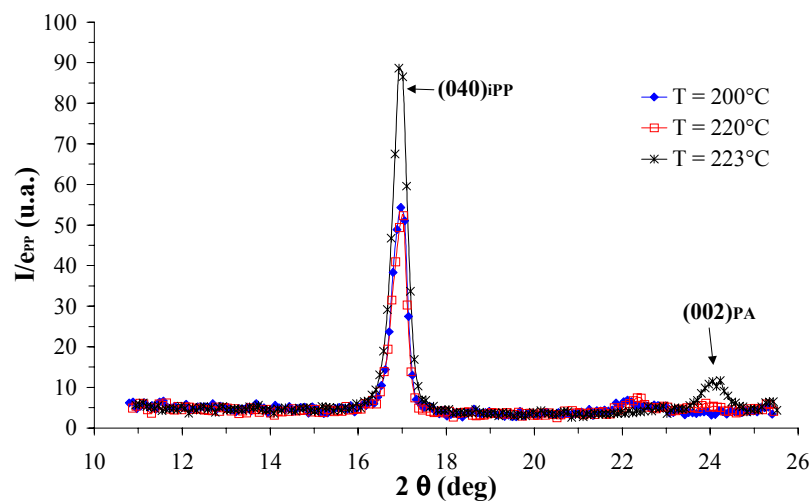


Figure 1 : Représentation schématique des positions relatives des chaînes de PA6 (plans (002) i.e. plans  $ab$ ) et de iPP (plans (040) i.e. plans  $ac$ ) lors de l'épitaxie. Les chaînes de PA6 et les rangées de groupements méthyles du iPP sont verticales et font un angle de 50° avec l'axe de chaîne du iPP.

La figure 1 illustre les positions relatives des chaînes de PA6 et de iPP dans les cristaux épitaxiés : les plans (040) du iPP (plans de chaînes) sont parallèles à l'interface, de même que les plans de chaînes du PA6 (plans (002)), ce qui permet l'alignement des rangées de groupes méthyles du iPP et des chaînes aliphatiques de conformation zig-zag planaire du PA6. Une chaîne de copolymère qui aurait cristallisé de part et d'autre de l'interface serait donc localement parallèle à l'interface et non pas orthogonale comme dans la représentation classique.

Cette tendance du polypropylène isotactique à s'orienter en présence de PA6 a été constatée quelques soient les conditions de recuit des assemblages et le PP<sub>f</sub> utilisé. Cependant, ces conditions de préparation influencent de façon non négligeable le degré d'orientation du film. En effet, l'orientation constatée croît avec le temps de recuit, mais aussi avec la température de recuit comme le montre la figure 2 : lors de recuits au-dessus de la température de fusion du PA6 on observe une réorganisation des deux polymères, ce qui conduit à une orientation nettement plus marquée du iPP.



*Figure 2 : Influence de la température de recuit sur l'orientation cristalline du iPP et du PA6. (échantillons recuits 90 min, contenant des chaînes de PP<sub>f2</sub>)*

L'influence du copolymère est moins marquée mais l'on peut observer une orientation légèrement plus importante du film de PP\* en présence de PP<sub>f2</sub> (chaînes longues) que de PP<sub>f1</sub> (chaînes courtes) à une température de recuit de 223°C.

Les résultats obtenus montrent que le degré d'épitaxie du iPP sur le PA6 est sensible aux mêmes facteurs que l'énergie d'adhésion des échantillons macroscopiques : longueur du groupe iPP des copolymères, temps et température de recuit. Les deux phénomènes pourraient donc être corrélés. Nous ne disposons pas encore de modèle permettant de relier ces deux phénomènes mais il est raisonnable de penser que des chaînes de copolymère cristallisées de part et d'autre de l'interface peuvent jouer un rôle dans ce mécanisme.

Des expériences mettant en œuvre des copolymères de structure variable sont en cours pour déterminer le rôle du copolymère dans cette interface.

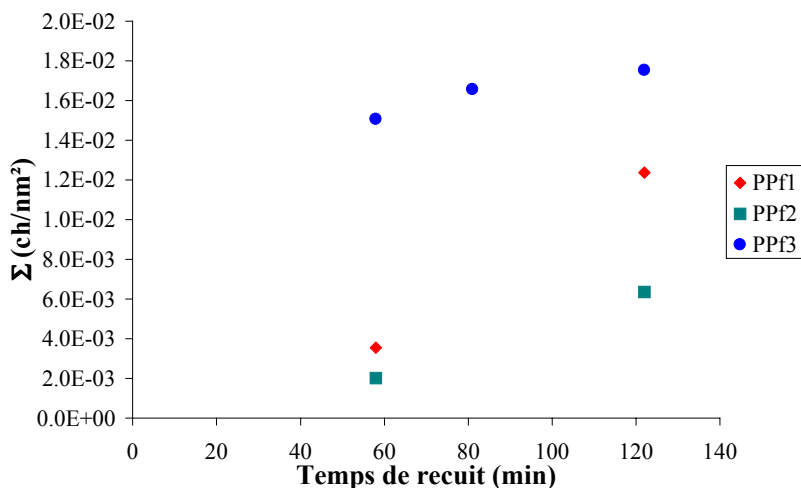
### ***Influence de la structure des copolymères : premiers résultats***

Pour varier la capacité du copolymère à co-cristalliser avec la matrice, nous jouons sur le bloc PP de celui-ci, différents PP fonctionnalisés conduisant à différents copolymères.

Nous avons mesuré les densités surfaciques de copolymère obtenues pour des films minces recuits à 200°C et contenant les trois types de PP<sub>f</sub> dont nous disposons actuellement. Les résultats obtenus sont exposés figure 3. On constate que les chaînes courtes (PP<sub>f1</sub>) se greffent plus rapidement que les chaînes longues correspondantes (PP<sub>f2</sub>), leur diffusion vers l'interface étant plus rapide en raison de leur plus faible longueur. Le point le plus marquant est le greffage extrêmement rapide du PP<sub>f3</sub>, de masse moléculaire comparable au PP<sub>f2</sub>, mais ne contenant pas de monomères éthylène.

Ces aspects cinétiques dans les films sont confirmés par le comportement des premiers échantillons macroscopiques testés : la montée en adhésion est trois à quatre fois plus rapide pour les

échantillons contenant les chaînes de PP<sub>f3</sub> que les chaînes de PP<sub>f2</sub> à conditions de recuit comparables. La présence de monomères éthylène dans le bloc PP du copolymère gêne donc la diffusion des chaînes de PP<sub>f</sub> dans la matrice avant la réaction de greffage. Ceci pourrait être lié à une association de ces chaînes par leurs motifs éthylène, comme le suggère l'observation au microscope des films minces contenant ces précurseurs.



*Figure 3 : Densité surfacique de copolymère en fonction du temps de recuit des films. Films recuits à 200 °C.*

Des expériences complémentaires permettant de comparer plus précisément les orientations obtenues dans les films et les énergies d'adhésion des échantillons macroscopiques en fonction de la nature du bloc PP du copolymère et de la densité de copolymère à l'interface sont en cours de réalisation.

### Conclusion

Les expériences conduites sur les films minces ont démontré l'existence d'une épitaxie entre iPP et PA6. Celle-ci est influencée par les mêmes paramètres que l'adhésion des échantillons macroscopiques.

Pour élucider de façon plus précise le rôle joué par le copolymère et par son organisation à l'interface dans les phénomènes d'orientation cristalline et dans les phénomènes d'adhésion, nous faisons varier la capacité du bloc PP du copolymère à co-cristalliser avec la matrice. Les premiers résultats présentés ici montrent que de faibles différences de structure chimique influencent fortement la vitesse de la réaction de greffage entre PP<sub>f</sub> et polyamide 6.

### Remerciements

Les auteurs remercient Atofina pour son soutien financier et pour avoir fourni les matériaux ainsi que pour la réalisation des expériences d'XPS.

### Références :

- [1] C. Creton, in *Polymer Surfaces and Interfaces III*; R. W. Richards and S. K. Pearce, Ed; John Wiley & Son Ltd: New York; **1999**; p 101-147.
- [2] E. Boucher, J. P. Folkers, H. Hervet, L. Léger and C. Creton, *Macromol.* **1996**, *29*, 774-782.
- [3] E. Boucher, J. P. Folkers, C. Creton, H. Hervet and L. Léger, *Macromol.* **1997**, *30*, 2102-2109.
- [4] J. G. Plummer, H.-H. Kausch, C. Creton, F. Kalb and L. Léger, *Macromol.* **1998**, *31*, 6164-6176.
- [5] F. Kalb, Thèse de l'Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, **1998**.
- [6] C. Laurens, R. Ober, C. Creton and L. Léger, *Macromol.* **2001**, *34*, 2932-2936.