

Adhésion des polymères et mobilité de surface

Gauthier Jarrousse¹ — Costantino Creton¹ — Liliane Leger²

¹) Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire, UMR 7615 CNRS,
Ecole Supérieure de Physique et Chimie industrielles
10, rue Vauquelin 75231 Paris Cedex 05
Tél. : 33(0)1 40 79 46 84 / Fax. : 33(0)1 40 79 46 86 / E-mail. : gauthier.jarrousse@espci.fr
Tél. : 33(0)1 40 79 46 83 / Fax. : 33(0)1 40 79 46 86 / E-mail. : costantino.creton@espci.fr

²) Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, URA CNRS 792,
Collège de France
11, place Marcellin Berthelot 75231 Paris Cedex 05
Tél. : 33(0)1 44 27 10 76 / E-mail. : lleger@ext.jussieu.fr

RÉSUMÉ. L'adhésion se créant entre polymères amorphes, mis en contact à des températures proches mais inférieures à la T_g , a été étudiée par un test de clivage en coin à température ambiante. L'étude s'est concentrée sur les mécanismes d'interdiffusion des chaînes polymère à des temps courts et des températures basses. Trois polymères ont été étudiés, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle et le polycarbonate. Une adhésion non nulle est observée lorsque les polymères sont mis en contact sous faible pression en dessous de leur température de transition vitreuse. Cette adhésion, indépendante du temps de contact, provient d'un mécanisme d'interdiffusion de courte portée généré par une mobilité accrue des chaînes en surface. Pour les températures très proches de T_g , l'adhésion augmente avec le temps de contact. L'interdiffusion des chaînes concerne alors un volume plus important qui croît avec le temps.

MOTS-CLÉS : adhésion, mobilité de surface, interdiffusion, clivage en coin.

1. Introduction

L'adhésion entre polymères est principalement due à la combinaison de trois effets : le phénomène d'interdiffusion des chaînes à travers l'interface créant ainsi des enchevêtrements, la cocrystallisation en une lamelle unique de chaînes appartenant à deux polymères et une ou plusieurs réactions chimiques. Dans cette étude nous nous sommes concentrés sur les mécanismes d'interdiffusion en travaillant sur l'auto-adhésion de trois polymères amorphes, le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le polycarbonate (PC) pour lesquels la cocrystallisation et les réactions chimiques à l'interface sont impossibles. Cette interdiffusion peut se manifester à des températures inférieures à la température de transition vitreuse du bulk. Une certaine mobilité de surface a été observée à des températures inférieures à T_g dans le cas d'interfaces PS/PS (Boiko et al, 1997). La diminution de la T_g pour des films minces observée par Keddie et al (dans le cas où les liaisons film mince / substrat sont négligeables) peut expliquer l'augmentation de la mobilité en surface (Keddie et al 1994).

Dans cette étude, nous avons mesuré l'énergie d'adhésion entre deux plaques d'un même polymère mises en contact à différentes températures entre $T_g - 20^\circ\text{C}$ et T_g . L'énergie d'adhésion a été déterminée par un test de fracture : le test de clivage en coin.

2. Partie expérimentale

2.1. Mesure de l'énergie d'adhésion : le test de clivage en coin.

Ce test repose sur les principes de la mécanique de la rupture linéaire et élastique qui permet de calculer le taux critique de restitution d'énergie G_c , par simple mesure de la longueur de fissure a . (cf. Schéma 1)

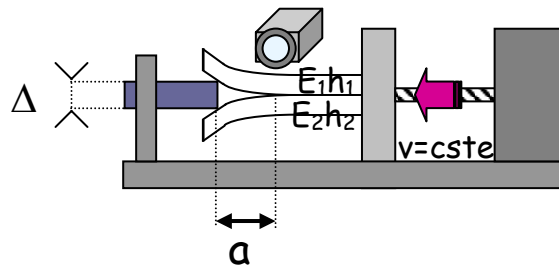


Schéma 1. Test de clivage en coin

On mesure la longueur de fissure a par l'intermédiaire de la caméra, placée au-dessus de l'échantillon transparent et sur le côté pour un échantillon opaque. Les tests de clivage ont été effectués à une vitesse constante de propagation de la fissure de 0.2mm/min avec un coin d'épaisseur 0.22mm. Le modèle de Kanninen (Kanninen, 1973) nous donne le taux de restitution critique d'énergie en fonction de la géométrie du test et des modules élastiques des polymères de part et d'autre de l'interface, soit a , Δ , E_1 , E_2 , h_1 , h_2 , α_1 et α_2 respectivement, la longueur de fissure, l'épaisseur du coin, les modules d'Young et les épaisseurs de chaque bras, les coefficients du modèle de Kanninen [1]. Les principales étapes du calcul sont exposées dans (Kalb, 1998).

$$G_c = \frac{3\Delta^2}{8a^4} \frac{E_1 h_1^3 E_2 h_2^3}{E_1 h_1^3 \alpha_1^2 + E_2 h_2^3 \alpha_2^2} \quad [1]$$

2.2. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons comporte une première étape de moulage des plaques de polymère, puis la formation de l'assemblage. Les caractéristiques des trois polymères étudiés sont rappelées dans le tableau 1.

	PS	PMMA	PC
M_w (kg/mole)	200	68	34
M_e (kg/mole) (Polymer Handbook)	17	10	2
T_g (DSC)	102	114	148

Tableau 1. Données de base sur les polymères étudiés.
Pour tous les polymères la polydispersité M_w/M_n est de l'ordre de 2.

Les plaques de 2 mm d'épaisseur sont moulées à partir des granulés des différents polymères (à 160°C pour le PS et le PMMA et à 210°C pour le PC) entre deux plaques d'acier inoxydable poli pour obtenir un bon état de surface. Les plaques de polymère ainsi moulées sont ensuite mises en contact pour former l'assemblage. Nous avons étudié des assemblages du même polymère, mis en contact à une température donnée T_{contact} , durant un temps t_{contact} et sous une pression P_{contact} (fixé à 50 bars) déterminés. Chaque assemblage ainsi fabriqué est coupé en trois échantillons à l'aide d'une scie diamantée, les bords des assemblages étant préalablement retirés. Les dimensions finales des échantillons sont de 50mmx10mmx(2x2)mm. Deux montages différents ont été utilisés pour former les assemblages, suivant le temps de contact requis. Pour les temps longs, les deux plaques de polymères ont été mises en contact dans un moule de 4 mm, placé sous presse à la température T_{contact} , l'ensemble étant pressé à P_{contact} pendant t_{contact} . Pour les temps courts, chaque plaque de 2 mm est placée dans un moule de 2 mm, le contact étant effectué après préchauffage des deux plaques de polymère dans leurs moules séparés de 2 cm (cf. Schéma 2).

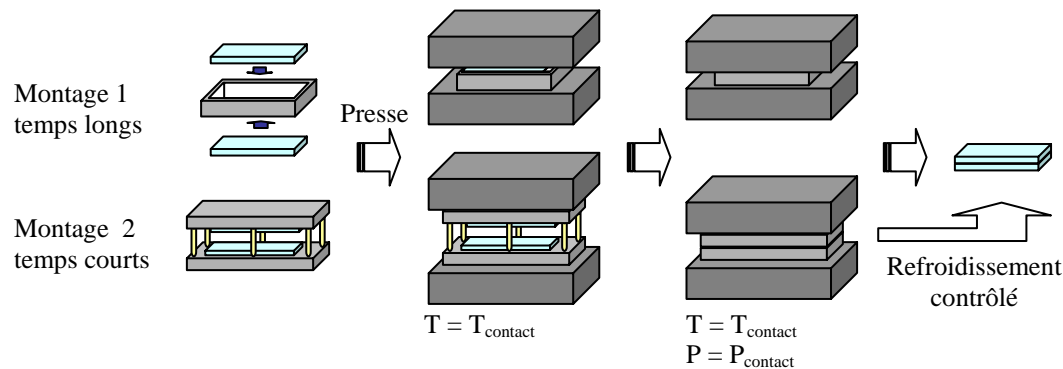


Schéma 2. Montages utilisés pour les assemblages temps longs / temps courts

Le montage 2 pour les temps courts donne la possibilité de mettre les deux plaques de polymère à la température de contact avant le contact, pour une meilleure maîtrise du temps effectif de contact. Il permet également d'obtenir un gradient de température entre les deux plaques polymères. Nous avons pu obtenir une différence de température de 100°C entre les plaques inférieures et supérieures. Ce gradient de température peut s'avérer utile pour mener une nouvelle série d'expériences. Enfin, Le montage 2 peut être retiré de la presse au bout de t_{contact} et subir un refroidissement contrôlé.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude en temps et température de contact

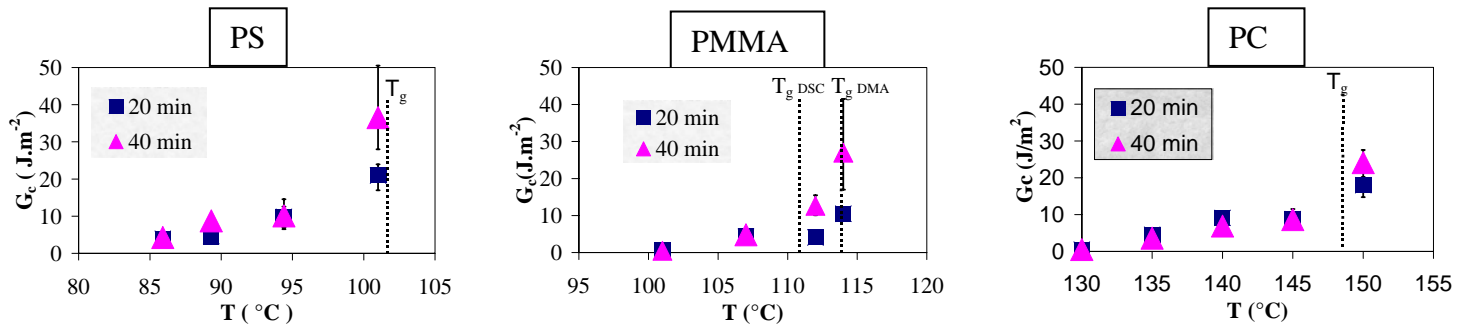


Figure 1. Variation du taux critique de restitution d'énergie de T_g-20 à T_g pour les 3 polymères étudiés

Pour l'ensemble des polymères, à des températures inférieures à $T_g-5^\circ\text{C}$, le temps de contact a peu d'influence sur l'énergie d'adhésion (cf. figure 1). L'énergie d'adhésion à ces températures provient de l'interdiffusion des chaînes à l'interface due à la mobilité accrue à proximité immédiate de la surface libre. Cette interdiffusion, qui peut être assimilée à une densification de l'interface, est plus rapide que celle qui a lieu par la suite à des températures proches ou supérieures à T_g , interdiffusion qui cette fois concerne un volume plus important et qui est d'autant plus efficace que le temps de contact est long. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenu par R. Schnell et al (2000) qui ont étudié, dans le cas du polystyrène monodispersé de masse moléculaire 700 kg/mol, l'évolution de G_c en fonction de l'épaisseur de l'interface a_i mesuré par réflectivité de neutrons. Ils ont observé les deux régimes suivants, pour $a_i < 6\text{nm}$ G_c reste inférieur à 30 J/m^2 , l'interface se rompt par désenchevêtrement ou simple scission des chaînes sans déformation plastique en tête de fissure, pour $6\text{nm} < a_i < 12\text{nm}$ les mécanismes de déformation plastique sont activés et G_c augmente brutalement avec l'épaisseur de l'interface.

Le comportement des trois polymères étudié en dessous de la température de transition vitreuse en terme d'adhésion est très proche (même ordre de grandeur de G_c , diminution de G_c avec T semblable), ceci malgré des valeurs de la masse moléculaire moyenne entre points d'enchevêtrement, M_e , différentes. Ce résultat semble indiquer que l'épaisseur de la couche de forte mobilité en surface dépend de M_e .

3.2. Etude aux temps de contact courts

Une série d'expériences a été effectuée aux temps de contact courts avec le polycarbonate. On peut observer qu'une adhésion mesurable est observée à partir d'un contact de 2 minutes. Pour une température inférieure à T_g-5 , G_c reste pratiquement constant après 2 minutes. Le comportement est différent lorsqu'on s'approche de T_g où G_c augmente alors avec le temps de contact.

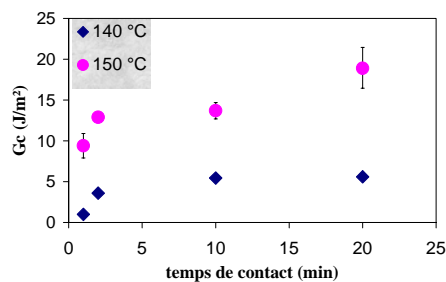


Figure 2. Variation du G_c pour les temps de contact courts. Cas du polycarbonate

Ces observations montrent que pour une température inférieure à T_g l'adhésion se manifeste au bout d'un temps court et provient d'une interpénétration des chaînes due à la mobilité de surface suivant un processus rapide, et pour une température proche de T_g , l'adhésion croit en deux étapes avec le temps de contact. La deuxième étape provient d'une interpénétration des chaînes à plus grande échelle, phénomène lié à la diffusion des chaînes par reptation et qui dépend du temps de contact.

4. Conclusion

L'étude des mécanismes d'adhésion dans le cas du polystyrène, du polyméthacrylate de méthyle et du polycarbonate nous a permis de nous affranchir des réactions chimiques en surface et de nous concentrer sur le mécanisme d'interdiffusion des chaînes. Le temps de contact n'a d'influence que lorsque les chaînes ont une certaine mobilité en volume, c'est à dire pour une température proche de T_g . Pour une température inférieure à T_g-5 environ, l'adhésion atteint rapidement une valeur indépendante du temps de contact. La formation d'une interface d'adhésion mesurable est alors due à la mobilité accrue des chaînes de polymère en surface. L'épaisseur de la couche de forte mobilité dépend, d'après la comparaison entre les résultats obtenus pour les trois polymères, de la masse molaire moyenne entre points d'enchevêtrement M_e .

5. Bibliographie

- Boiko Y.M., Prud'homme R.E., « Surface mobility and diffusion at interfaces of polystyrene in the vicinity of the glass transition », *Journal of polymer science : Part B*, vol. 36, 1998, p. 567-572.
- Kalb F., Adhésion, microstructure et microdéformations à l'interface de polymères semi-cristallins, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1998.
- Kanninen M.F., « An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest », *international journal of fracture*, vol. 9, 1973, p. 83.
- Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A., « Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films », *Faraday Discuss.*, vol. 98, 1994, p. 219-230.
- Schnell R., Lorenz-Haas C., Stamm M. and Creton C., *Proceedings of 23rd Adhesion Society Conference*, Myrtle Beach, SC, (21-24 Fev. 2000).