

# **Adhésion et déformation d'adhésifs mous nanostructurés à base de copolymères à blocs**

## **Influence de la nature du substrat**

**Alexandra Roos<sup>1</sup> — Costantino Creton<sup>2</sup>**

*Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire  
Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles  
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05*

<sup>1</sup>) Tél. : 33(0)1 40 79 52 09 / Fax. : 33(0)1 40 79 46 86 / E-mail. : [Alexandra.Roos@espci.fr](mailto:Alexandra.Roos@espci.fr)

<sup>2</sup>) Tél. : 33(0)1 40 79 46 83 / Fax. : 33(0)1 40 79 46 86 / E-mail. : [Costantino.Creton@espci.fr](mailto:Costantino.Creton@espci.fr)

---

*RÉSUMÉ. Les propriétés d'adhésion de mélanges de copolymères triblocs et diblocs de styrène et isoprène (SIS et SI) et de résine tackifiante miscible avec la phase isoprène ont été étudiées par la technique du « probe tack ». Ces matériaux présentent une structure formée de nodules de styrène (10 nm de diamètre) dispersés dans une matrice d'isoprène. L'effet de la nature de la surface de l'adhérent et l'effet du rapport dibloc/tribloc a été abordé. Lorsque les tests d'adhésion sont effectués sur une surface en acier, la proportion de dibloc a peu d'influence sur la force maximale de traction (due à la cavitation) mais joue un rôle prépondérant sur l'élongation des fibrilles. Par contre, lorsque le substrat est recouvert d'éthylène-propylène (EP), l'énergie de surface et le caractère mou de l'adhérent interviennent : le décollement de l'adhésif se fait par coalescence des cavités avec une fibrillation réduite. De plus, l'équilibre entre la croissance volumique des cavités et la propagation interfaciale est modulée par le pourcentage de dibloc : s'il y a plus de dibloc, la propagation d'une fissure à l'interface est plus dissipative et il est plus facile pour l'adhésif de se déformer en volume.*

*MOTS-CLÉS : adhésion, tack, copolymères à blocs, nanomatériaux, styrène-isoprène-styrène, résine tackifiante, énergie de surface.*

---

## 1. Introduction

Les propriétés d'adhésion des adhésifs autocollants (PSA) ont fait l'objet de beaucoup d'études récentes aussi bien théoriques (Gay *et al*, 1999 ; Chikina *et al*, 2000) qu'expérimentales (Lakrouit *et al*, 1999 ; Chiche *et al*, 2000 ; Lakrouit *et al*, 2001). Ces études se sont focalisées sur des adhésifs de microstructure homogène composés d'un seul polymère ou copolymère statistique. Dans cette étude, nous présentons des résultats récents obtenus avec des adhésifs nanostructurés à base de copolymères à blocs. Les adhésifs sont composés de copolymères séquencés styrène-isoprène-styrène (SIS) et styrène-isoprène (SI) ainsi que d'une résine tackifiante. Si les chaînes de tribloc et de dibloc sont parfaitement miscibles entre elles, il n'en est pas de même à l'échelle des monomères : les mélanges présentent une nano-séparation de phase donnant lieu à une structure élastique et cohésive formée de 5-7% de nodules de styrène de 10 nm dans une matrice d'isoprène (réticulation physique). La résine tackifiante (faible  $M_w$ ,  $T_g$  élevée) est miscible avec la phase isoprène uniquement et est destinée à en diluer les enchevêtrements. On aboutit ainsi à un matériau mou (module élastique inférieur à 0,1 MPa) présentant simultanément le caractère élastique et le caractère visqueux nécessaire à tout PSA.

Les propriétés d'adhésion et de déformation des films adhésifs ont été étudiées par la technique du « probe-tack ». La géométrie de ce test est optimale pour l'étude des adhésifs mous : ils sont soumis à une distribution uniforme des contraintes et des déformations. De plus, notre montage expérimental permet d'observer les mécanismes de déformation se produisant lors du décollement, pendant l'acquisition des données mécaniques.

Cette étude met l'accent sur l'influence de la nature du substrat sur lequel est effectué le test d'adhésion ainsi que sur le couplage entre la composition de l'adhésif et la nature du substrat.

## 2. Partie expérimentale

Les polymères utilisés sont des copolymères à bloc contenant 16% de styrène, de masse molaire 154 kg.mol<sup>-1</sup> pour le SIS et 72 kg.mol<sup>-1</sup> pour le SI. Quatre formulations modèles faisant varier la proportion de dibloc dans le mélange tribloc/dibloc de 0 à 54 % ainsi qu'une résine tackifiante (de type C5 hydrogénée, Escorez 5380) nous ont été fournies par Exxon Mobil Chemical. Les adhésifs sont obtenus en mélangeant 60% de résine avec 40% de base polymère SIS+SI. Les composants sont dissous dans le toluène pendant 12 h. Les films adhésifs (épaisseur 100 µm) sont obtenus en déposant une quantité donnée de solution dans le toluène sur des lames de verre et sont ensuite séchés à température ambiante pendant 24 h puis à 45°C sous vide pendant 48h. Les adhésifs étudiés seront nommés par DxR60 où x représente la teneur en SI dans le mélange polymère SIS+SI.

Les tests de vidéo-tack ont été effectués sur le montage expérimental mis au point au laboratoire à partir d'une machine de traction MTS 810 (Lakrouit *et al*, 1999). Un test se déroule en trois phases : approche d'un poinçon cylindrique en acier inox (10 mm de diamètre) à une vitesse donnée ( $V_{APP} = 30 \mu\text{m.s}^{-1}$ ) ; arrêt lorsque la pression de contact ( $P_C$ ) atteint 1 MPa pendant un temps de contact  $t_C = 1$  s ; décollement du poinçon à une vitesse donnée ( $V_{DEC}$ ) variant ici entre 1 et 1000  $\mu\text{m.s}^{-1}$ . Tous les tests ont lieu à température ambiante (22°C).

La force (F), le déplacement (d) et le temps (t) sont obtenus directement via l'acquisition informatique du montage. La contrainte nominale ( $\sigma$ ) et la déformation ( $\varepsilon$ ) sont ensuite calculées grâce aux valeurs de l'épaisseur initiale des films ( $h_0$ ) et de l'aire de contact initiale ( $A_{C_0}$ ) selon :  $\sigma = F(t)/A_{C_0}$  et  $\varepsilon = (d(t)-h_0)/h_0$ .

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Influence de la proportion de dibloc sur substrat acier inox

Une augmentation du taux de SI conduit à une légère baisse de  $\sigma_{max}$ , une baisse de la contrainte au plateau et une hausse considérable de  $\varepsilon_{max}$  (Figure 1). Le dibloc étant pratiquement identique à un demi tribloc, ajouter du dibloc revient à remplacer un tribloc par deux diblocs. Ceci entraîne une modification des propriétés viscoélastiques à basse fréquence et en grande déformation : le  $\sigma_{max}$  est peu affecté mais une différence marquée de comportement a lieu lors de l'élongation des fibrilles, qui intervient à plus faible vitesse de déformation et en grande déformation extensionnelle. Cette perte en segments élastiques explique la baisse de la  $\sigma$  au plateau et les valeurs de  $\varepsilon_{max}$  plus élevées qui sont observées.

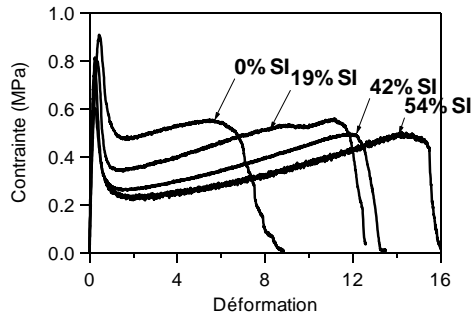


Figure 1 : Courbes contrainte-déformation des quatre adhésifs, sur acier inox, à  $V_{DEC} = 10 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

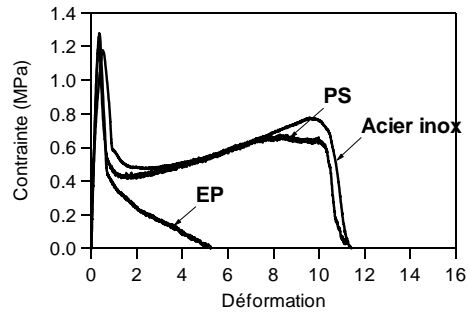


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation de D19R60 sur les trois surfaces,  $V_{DEC} = 100 \mu\text{m.s}^{-1}$ .

### 3.2. Tests comparatifs sur différents substrats

Des revêtements d'éthylène-propylène (EP) et de polystyrène (PS) ont été déposés à la tournette sur le poinçon en acier à partir de solutions à 1% en masse dans le xylène pour l'EP et dans le toluène pour le PS (épaisseur ~60 nm). La Figure 2 montre que l'influence du revêtement est négligeable sur la première partie des courbes ( $\varepsilon=0$  à 1). Puis, on observe que les différences sont minimales entre les surfaces PS et acier inox alors que les surfaces en EP changent littéralement l'allure de la courbe  $\sigma=f(\varepsilon)$  : sur une surface EP, il n'y a pas de plateau de contrainte et le décollement total intervient rapidement. Quelle que soit la teneur en SI (Figure 3),  $\sigma_{max}$  est insensible à l'adhérent alors que  $\varepsilon_{max}$  est fortement influencé par la nature du revêtement. L'absence de fibrillation sur EP conduit à une forte chute de l'énergie totale d'adhésion  $W_{adh} = h_0 \cdot \int_0^{\varepsilon_{max}} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$ .

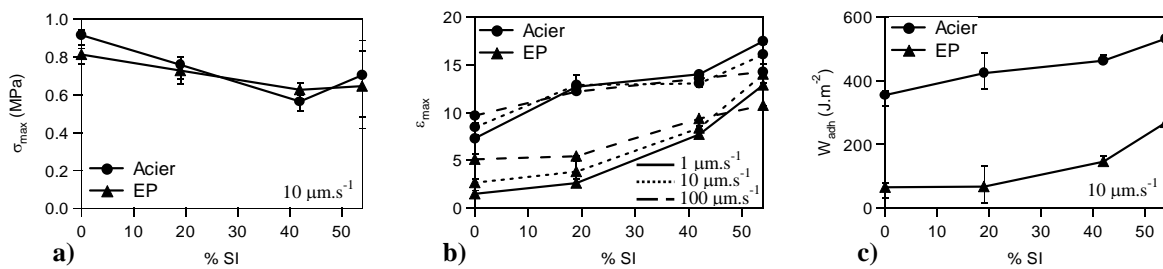


Figure 3 : Résultats statistiques pour a)  $\sigma_{max}$ , b)  $\varepsilon_{max}$  et c)  $W_{adh}$  en fonction de la teneur en SI.

Les images (Figure 4) correspondant aux débuts des courbes de tack ( $\varepsilon = 1$ ) ne montrent pas de différences nettes entre l'acier inox et l'EP : la cavitation a lieu autour de  $\sigma_{max}$  puis il y a croissance des bulles existantes. Par contre, sur les images suivantes ( $\varepsilon = 2$ ), on peut voir que les bulles ayant apparu sur EP ne sont pas aussi rondes que sur acier. De plus, le décollement sur les surfaces EP intervient par coalescence de ces bulles alors que les murs entre les cavités formées sur acier persistent et permettent la formation d'une mousse tridimensionnelle qui explique le plateau de contrainte observé. Il est donc plus facile pour l'adhésif de se décoller d'un adhérent EP que de se déformer pour former une mousse. Il y a compétition entre deux mécanismes : cavitation et croissance verticale des bulles (favorables sur acier), et propagation interfaciale (favorable sur EP).

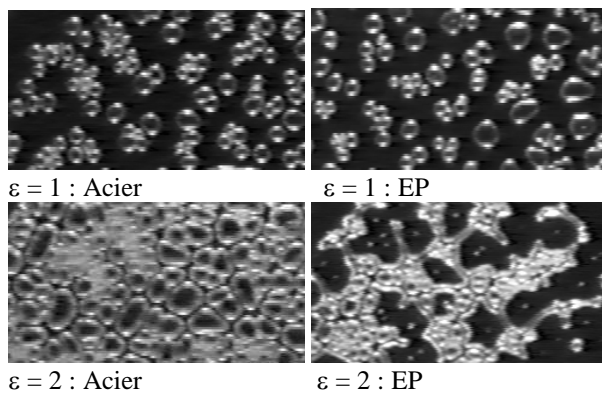


Figure 4 : Mécanismes de décollement observés de dessus pour D19R60. ( $\varepsilon_{max}(\text{acier}) = 12$ ,  $\varepsilon_{max}(\text{EP}) = 2,5$ )

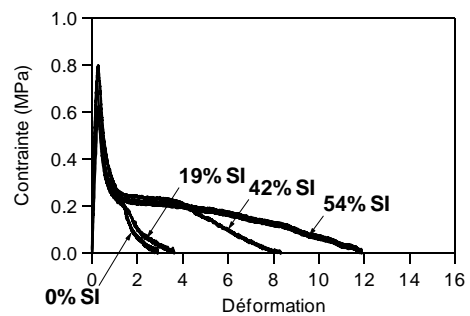


Figure 5 : Courbes contrainte-déformation sur EP et  $V_{DEC} = 10 \mu\text{m.s}^{-1}$ . Notez la transition entre 19 et 42%.

### 3.3. Couplage entre le pourcentage de dibloc et le revêtement du substrat

Les courbes  $\sigma=f(\varepsilon)$  des formulations à 60% de résine testées sur EP sont données sur la Figure 5 et sont à comparer à celles obtenues sur acier inox Figure 1. Sur EP, l'augmentation de la teneur en SI n'a qu'un seul effet : augmenter  $\varepsilon_{\max}$ . La baisse en  $\sigma_{\max}$  devient négligeable, le plateau de contrainte ne dépend plus de la teneur en SI et il n'y a plus de plateau marqué même s'il y a quand même fibrillation. De plus, la forme du plateau est très différente : alors que  $\sigma$  augmente avec  $\varepsilon$  sur acier, impliquant un fort rhéodurcissement des fibrilles, la contrainte diminue plutôt avec  $\varepsilon$  sur surface EP, suggérant un mécanisme de décollement différent. Enfin, il y a une transition nette de comportement entre 19 et 42% de SI sur EP alors que sur acier, le changement le plus important intervient entre 0 et 19%.

Le revêtement EP annule les différences aux petites déformations : bien que la cavitation soit majoritairement élastique et donc ne dépendant que des propriétés volumiques de l'adhésif, on observe ici un effet de l'adhérent. Pour les déformations plus grandes, l'équilibre entre la croissance volumique des cavités et la propagation interfaciale est modulée par le pourcentage de SI : s'il y a plus de SI, la propagation d'une fissure à l'interface est plus dissipative et il est plus facile pour l'adhésif de se déformer en volume.

Les résultats obtenus aux autres vitesses de décollement montrent en outre que  $V_{\text{DEC}}$  affecte plus  $\varepsilon_{\max}$  s'il y a moins de SI, c'est-à-dire si l'adhésif est plus élastique (Figure 3b). L'absence de fibrillation pour les adhésifs à faible taux de SI fait considérablement chuter l'énergie totale d'adhésion, et ce, d'autant plus que  $V_{\text{DEC}}$  est basse.

## 4. Conclusion

Dans la géométrie plan-plan du vidéo-tack, les adhésifs à base de copolymères triblocs SIS, de diblocs SI et de résine tackifiante montrent une adhésion très forte sur acier inox ( $\sim 500 \text{ J.m}^{-2}$ ). Cette adhésion résulte des micro-mécanismes de déformation intervenant durant le décollement : cavitation d'un grand nombre de bulles, maintien des parois séparant ces cavités, formation d'une mousse tridimensionnelle conduisant à un rhéodurcissement. L'introduction de dibloc dans l'adhésif réduit la contrainte d'initiation de fracture mais augmente considérablement l'allongement maximum de fibrilles. D'un point de vue applicatif, toute la série des adhésifs aura une résistance en pelage équivalente mais la résistance sous faible contrainte sera meilleure pour l'adhésif avec le tribloc pur.

En revanche, lorsque l'on teste ces mêmes adhésifs sur éthylène-propylène (EP), l'énergie d'adhésion totale chute et varie fortement en fonction de la proportion de dibloc et de la vitesse de décollement. On observe un plateau de fibrillation uniquement si le mélange possède beaucoup de dibloc et/ou si la vitesse de décollement est élevée. Dans le cas contraire, le décollement a lieu par coalescence des cavités, c'est-à-dire par propagation interfaciale de fractures. Il y a une compétition équilibrée entre croissance volumique des cavités et propagation interfaciale de fractures alors que sur acier, la croissance volumique des cavités était omniprésente. Un adhésif présentant une forte force de tack et une élongation maximale appréciable sur acier peut donc s'avérer totalement inefficace sur EP du fait d'un décollement rapide par coalescence des bulles.

Le test du « probe tack » associé à l'observation vidéo est un test simple et rapide qui, dans un même temps, permet d'obtenir quantité d'informations sur l'adhésion et la déformation d'un film adhésif, que ce soit en faible déformation ( $\sigma_{\max}$ ) ou en grande déformation extensionnelle (plateau de contrainte et  $\varepsilon_{\max}$ ). L'observation vidéo in-situ nous permet également d'interpréter l'allure des courbes  $\sigma=f(\varepsilon)$  en termes de micro-mécanismes de déformation ayant lieu pendant le décollement. Ainsi, à partir de l'étude faite ici, on peut prédire que, dans des applications de durabilité, une forte teneur en dibloc sera favorable sur EP mais pas sur acier.

## 5. Bibliographie

- Chiche, A., Pareige, P., and Creton, C., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, Série IV 1, 1197 (2000).
- Chikina, I. and Gay, C., *Physical Review Letters* 85, 4546 (2000).
- Gay, C. and Leibler, L., *Physical Review Letters* 82, 936 (1999).
- Lakrout, H., Sergot, P., and Creton, C., *Journal of Adhesion* 69, 307 (1999).
- Lakrout, H., Creton, C., Ahn, D., and Shull, K. R., *Macromolecules* 34, 7448 (2001).