

ADHESION DES POLYMERES CRISTALLINITE ET MOBILITE DE SURFACE

Gauthier Jarrousse¹, Costantino Creton¹, Liliane Leger², Markus Bulters³, Arminda Magalhães³

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

³) DSM research, Geleen Netherlands. E-mail : Arminda.Magalhaes@dsm.com

Le taux de restitution critique d'énergie G_c a été mesuré à l'aide d'un test de clivage en coin sur quatre copolymères de polybutylène téréphthalate et de polybutylène isophthalate de composition différente, le taux de cristallinité variant de manière significative entre ces quatre copolymères. Les assemblages ont été effectués à partir de deux plaques d'un même copolymère à des températures de contact comprises entre T_g et T_f et des temps de contact de 10 et 30 min. Pour les copolymères fortement cristallin (taux de cristallinité de l'ordre de 30%) l'énergie d'adhésion devient rapidement nulle dès que l'on s'éloigne de T_f . Pour les copolymères de cristallinité plus faible, l'adhésion se manifeste sur une plus large gamme de température. L'observation des courbes de DSC effectuées sur ces copolymères montre que l'adhésion devient significative pour des températures de contact supérieures à la température du début de fusion. La présence de cristallites, même en petite quantité, semble donc bloquer la mobilité des chaînes, ce qui entraîne une chute de l'adhésion.

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 intéressés à l'influence de la cristallinité sur l'énergie d'adhésion. Pour cela nous avons utilisé une série de copolymères de cristallinité différente, en travaillant sur l'auto-adhésion à des températures comprises entre la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f . Une caractérisation de ces copolymères a été menée en analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les copolymères utilisés sont des enchaînements de blocks de polybutylène téréphthalate (PBT) et de polybutylène isophthalate (PBI). L'énergie d'adhésion a été déterminée par un test de rupture : le test de clivage en coin.

Partie expérimentale

- Synthèse et caractérisation des copolymères

Les copolymères utilisés ont été synthétisés par double condensation à partir du diméthyl téréphthalate (DMT) et du diméthyl isophthalate (DMI) selon le protocole utilisé par (Bandiera, Munari et al.) [1]. Trois copolymères de composition massique suivante ont été obtenus : 15%PBI 85%PBT, 35%PBI 65%PBT et 45%PBI 55%PBT. Le PBT pur a été

synthétisé industriellement par DSM. La masse molaire moyenne M_n a été déterminée par dosage des bouts de chaînes. Les températures de transition vitreuse et de fusion ont été déterminées par DSC (DSC TA instrument) avec une rampe de température de 10°C/min. Les modules d'Young ont été déterminés en flexion trois points sur des échantillons moulés selon le même protocole que celui utilisé pour former les assemblages.

	M_n	T_g	T_f	χ_c	E
PBT	20	40	227	33	2.8
15PBI85PBT	21	32	200	24	2.9
35PBI65PBT	24	29	161	16	1.6
45PBI55PBT	25	27	140	4	0.6

Tableau 1. Caractéristiques des copolymères PBT PBI.

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

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons comporte une première étape de moulage des plaques de polymère à partir de granulé, puis la formation de l'assemblage. La température de moulage a été choisie telle que $T_m > T_f + 20^\circ\text{C}$. La vitesse de refroidissement appliquée pour le moulage des plaques était de 2.5°C/min. L'assemblage a été effectué à partir de deux plaques moulées d'un même copolymère, préchauffées à la température de contact puis mis en contact pendant le temps de contact t_c . La même vitesse de refroidissement a été appliquée pour tous les assemblages. Dans certain cas (PBT, 15PBI et 35%PBI) les deux plaques de polymères ont été assemblées sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation du polymère à haute température.

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 de restitution critique d'énergie G_c , par simple mesure de la longueur de fissure a . On mesure la longueur de fissure a par l'intermédiaire d'une caméra, placée au-dessus pour un échantillon transparent ou sur le côté pour un échantillon opaque. Les tests de clivage ont été effectués à une vitesse constante d'avancée du coin de 6.5 mm/min avec un coin d'épaisseur 0.32 mm. Le modèle de Kanninen 1973 [4] nous donne le taux de restitution critique d'énergie en fonction des dimensions de l'assemblage 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 1973 [4]. Les principales étapes du calcul sont exposées dans Kalb 1998 [3].

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

Mesures calorimétriques

Les mesures calorimétriques ont été effectuées par DSC sur un appareil de TA Instrument modèle "2820 Modulated DSC". Pour chaque copolymère, un granulé a été placé à une température supérieure à la T_f afin de s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon. Les échantillons ont alors été refroidis jusqu'à -20°C puis chauffé à nouveau jusqu'à une température supérieure à T_f . Les vitesses de refroidissement et de chauffe ont été fixées à 10°C/min.

Résultats et discussion

Dans le cas d'une adhésion forte, l'assemblage n'a pu être testé en clivage en coin, la fissure se propageant en dehors de l'interface. L'énergie d'adhésion a dans ces cas là, été fixée arbitrairement à 250 J.m^{-2} .

D'après les figures 1 à 4, on note que l'adhésion se manifeste à des écarts à T_f d'autant plus grand que la proportion de PBI dans le copolymère est grande. En d'autres termes, plus le taux de cristallinité est fort plus la proximité à la T_f devient un facteur essentiel pour l'adhésion. Néanmoins, l'adhésion devient pratiquement nulle lorsque la différence à la T_f dépasse une quarantaine de degré bien que l'on se situe pour tous les copolymères à une température bien supérieure à la température de transition vitreuse. La présence, même en petite quantité, de cristallites semble faire chuter la mobilité des chaînes.

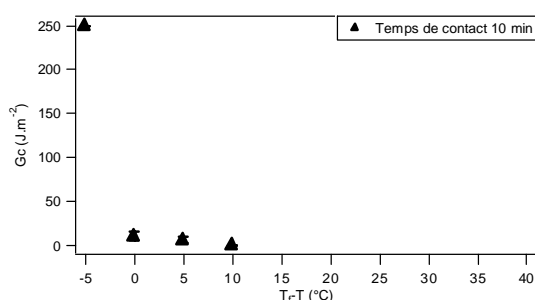


Figure 1. PBT

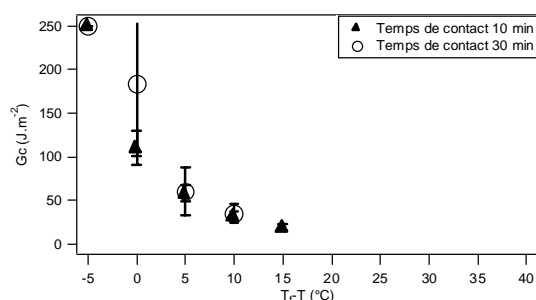


Figure 2. 15% PBI 85% PBT

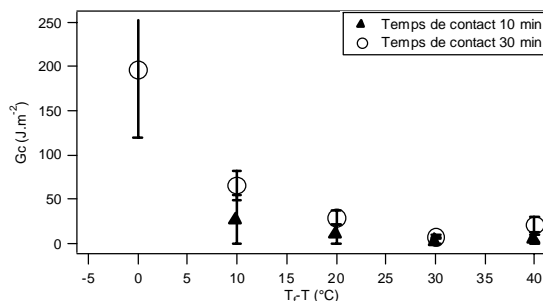


Figure 3. 35% PBI 65% PBT

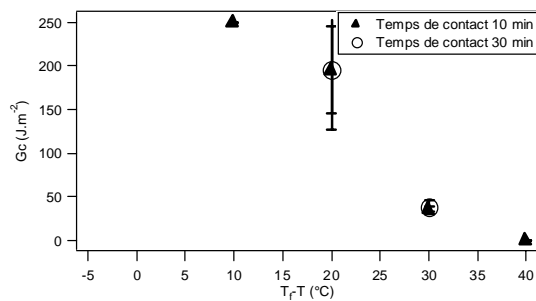


Figure 4. 45% PBI 55% PBT

Cette cristallinité a été étudiée en DSC (figures 5 et 6) avec une vitesse de refroidissement et de chauffe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Nous pouvons observer deux comportements assez différents, une cristallisation au refroidissement suivi d'une fusion lors de la chauffe dans le cas du PBT et du 15%PBI 85%PBI d'une part, une cristallisation froide lors de la chauffe suivi d'une fusion dans la cas du 35 et 45% de PBI d'autre part. Les températures de contact appliquées pour les assemblages se situent pour ces deux derniers copolymères entre la température de cristallisation froide et la température de fusion. Le taux de cristallinité du bulk au moment de l'assemblage est donc proche du taux donné dans le tableau 1. Ce taux est calculé à partir de l'équation (2). L'enthalpie de fusion d'un cristal de PBT pure est donnée par (Illers 1980) [3] : $\Delta H_0 = 140 \text{ J.g}^{-1}$.

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (2)$$

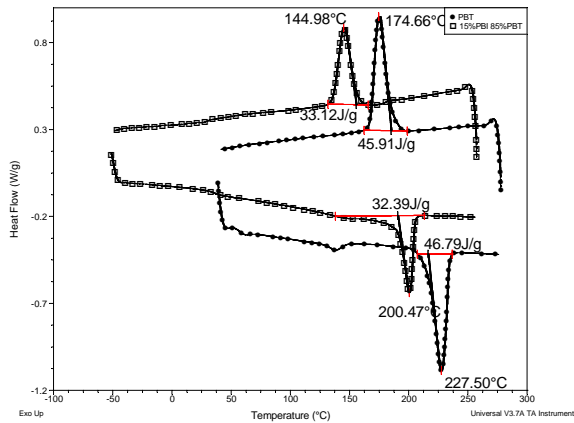


Figure 5. DSC 10°C/min
(PBT / 15%PBI 85%PBT)

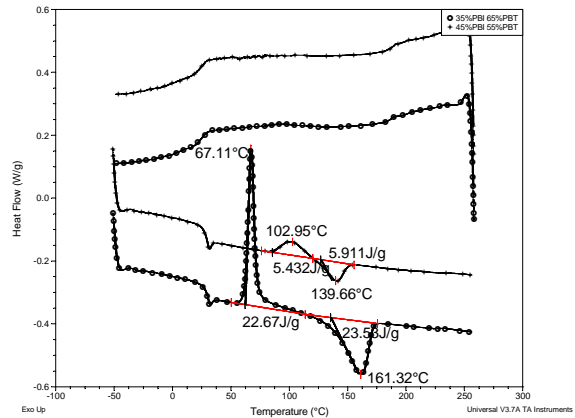


Figure 6. DSC 10°C/min
(35%PBI 65%PBT / 45%PBI 55%PBT)

Conclusions

Pour des taux de cristallinité élevés comme celui du PBT ou du 15%PBI 85%PBT, il faut se situer proche de la température de fusion pour obtenir une adhésion non négligeable. L'adhésion pour les deux autres copolymères apparaît à partir d'un écart à T_f bien plus important. Cet écart à T_f peut être comparé à la largeur du pic de fusion plus importante dans le cas des deux derniers copolymères. Ceci renforce l'idée que la présence des cristallites diminue fortement la mobilité des chaînes empêchant l'adhésion. L'adhésion ne deviendra significative qu'à partir du moment où les chaînes auront retrouvé une certaine mobilité c'est-à-dire lors de la fusion des premiers cristallites.

Perspectives

Dans le cas des copolymères de faible cristallinité, il est possible d'obtenir un polymère amorphe en dessous de la température de cristallisation froide. Il sera donc possible de comparer l'adhésion d'un même polymère à une même température de contact, dans un cas cristallisé et dans l'autre amorphe. Une étude en DSC sera nécessaire pour mieux connaître les cinétiques de cristallisation froide pour ces matériaux.

Bandiera, M., A. Munari, et al. (1994). "Dilute solution and thermal behaviour of random poly(butylene isophthalate/terephthalate) copolymers." *European Polymer Journal* **30**(4): 503-508.

Illers, K. (1980). "Heat of fusion and specific volume of PET and PBT." *Colloid and Polymer Science* **258**(2): 117-124.

Kalb, F. (1998). Adhésion, microstructure et microdéformations à l'interface de polymères semi-cristallins. Paris, Université Paris VI: 361.

Kanninen, M. F. (1973). "An augmented Double Cantilever Beam Model for Studying Crack Propagation and Arrest." *International Journal of Fracture* **9**: 83-92.