

FIBRILLATION DES ADHESIFS : VISCOELASTICITE LINEAIRE ET ELASTICITE NON-LINEAIRE

Alexandra Roos et Costantino Creton

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 83 / Fax. : 33(0)1 40 79 46 86 / E-mail. : costantino.creton@espci.fr

Le décollement d'adhésifs autocollants de type permanent, s'accompagne toujours de la formation d'une structure fibrillaire. Cette structure fibrillaire est généralement interprétée comme un phénomène dissipatif responsable de l'énergie d'adhérence élevée mesurée pour ce type d'adhésif (de l'ordre du kJ.m^{-2}). En fait pour certaines classes d'adhésifs, l'extension de ces fibrilles lors du décollement est essentiellement un processus élastique quasi réversible, et ce n'est que lors du décollement final, que l'énergie est dissipée. Il est par conséquent essentiel de caractériser les propriétés élastiques des adhésifs non seulement aux petites déformations caractéristiques des mesures faites en viscoélasticité linéaire mais également aux grandes déformations dans le domaine où l'élasticité est non linéaire. Nous avons effectué ainsi des essais de traction avec nos adhésifs. Le rôle respectif de la viscoélasticité linéaire et de l'élasticité non linéaire sur les propriétés de décollement de nos adhésifs sera discuté pour le cas spécifique où les adhésifs sont à base de copolymères à blocs.

Introduction

Les adhésifs de faible module élastique tels que les adhésifs autocollants (PSA en anglais) forment facilement, lors de leur décollement d'une surface adhérente, une structure de mousse étirée uniaxialement qui s'apparente à une structure fibrillaire. Bien que cette mousse ait été observée optiquement, ses propriétés mécaniques, une fois étirée n'ont pas fait l'objet de recherches plus approfondies. En particulier la caractérisation des adhésifs est toujours effectuée uniquement dans le domaine de la viscoélasticité linéaire, ce qui ne permet pas de prédire (en particulier pour les polymères fortement branchés ou réticulés que l'on trouve dans les applications adhésifs) le comportement en élongation.

Nous avons caractérisé une famille d'adhésifs modèle à base de copolymères à bloc, non seulement dans le domaine viscoélastique linéaire mais aussi dans le domaine de l'élasticité non-linéaire en traction. Afin de relier ces résultats aux mesures d'adhésion nous avons également effectué des mesures de relaxation sur la mousse étirée elle-même.

Partie expérimentale

Les copolymères à blocs styrène-isoprène-styrène (SIS) et styrène isoprène (SI) (15% de S, $M_w(\text{SIS}) = 156\text{k}$, $M_w(\text{SI}) = 72\text{k}$) ainsi que la résine tackifiante nous ont été fournis par Exxon Mobil Chemical. Les quatre adhésifs modèle sont réalisés en variant le pourcentage de dibloc dans le mélange dibloc/tribloc entre 0 et 54% et en gardant le pourcentage de résine dans le mélange polymère/résine constant à 60% de résine. Les composants sont dissous dans le toluène pendant 12 h à température ambiante. Les films adhésifs (épaisseur 120 μm) sont ensuite obtenus en déposant une quantité donnée de solution dans le toluène sur des lames de microscope en verre préalablement nettoyées. Ces films sont ensuite séchés à température ambiante pendant 24 h puis à 45°C sous vide pendant 48h.

Les tests de probe tack et de relaxation ont été effectués sur les montage expérimentaux mis au point au laboratoire^{1,2} avec les paramètres suivants : vitesse d'approche $V_{APP} = 30 \mu\text{m.s}^{-1}$, pression de contact $P_C = 1 \text{ MPa}$, temps de contact $t_C = 1 \text{ s}$, vitesse de décollement $V_{DEC} = 1$ à $1000 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour les tests de tack et pour les tests de relaxation, la vitesse de décollement était fixée à $V_{DEC} = 10 \mu\text{m.s}^{-1}$ et le temps d'arrêt était de 120 secondes.

Les tests de relaxation ont été effectués de la façon suivante : lorsque la structure de mousse étirée est bien formée, le test, piloté en déplacement, est stoppé et la force est mesurée en fonction du temps. Finalement les moteurs sont réactivés et le décollement se termine.

Les tests de traction ont été effectués sur une machine de traction à vis. Les films de $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur, 4 mm de large et 15 mm entre les mors, ont été testés à vitesse de traverse constante imposant une vitesse de déformation initiale variant entre 0.005 et 0.5 s^{-1} .

Résultats et discussion

La figure 1 montre le module G' d'une série d'adhésifs à proportion croissante de dibloc. Le seul mélange qui se détache des autres à basse fréquence est celui contenant 54% dibloc. Toutefois à une fréquence de 1 Hz , les différences entre les G' des adhésifs sont dans l'erreur expérimentale. Au contraire la figure 2 montre des mesures de tack faites à une vitesse de décollement du poinçon de $100 \mu\text{m.s}^{-1}$ correspondant à une vitesse de déformation initiale approximative de 0.8 s^{-1} . Les différences de comportement sont frappantes et en particulier le plateau de contrainte après le maximum qui est du à la formation d'une mousse fibrillaire est très nettement différencié entre les adhésifs. Le niveau de ce plateau de contrainte n'est donc pas contrôlé par le module G' des adhésifs.

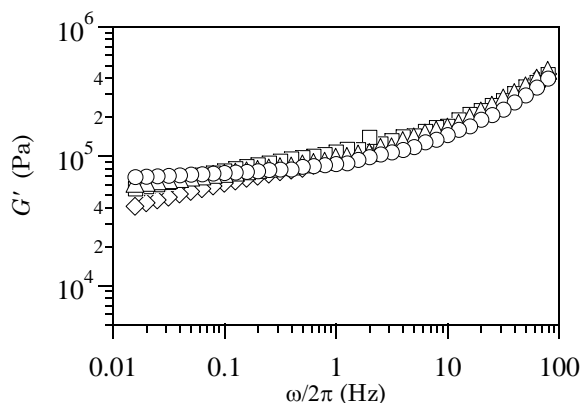


Figure 1 : Module élastique G' en fonction de la fréquence pour les différents adhésifs à $T = 22^\circ\text{C}$.

○ : 0, △ : 19, □ : 42, ◇ : 54 wt.% SI.

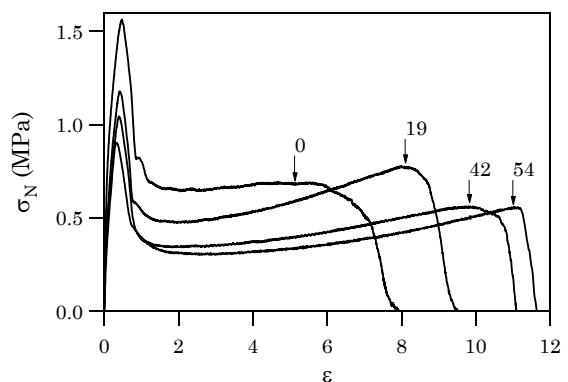


Figure 2 : Courbes de tack à $100 \mu\text{m.s}^{-1}$ et 22°C correspondant à une vitesse de déformation initiale proche de 1 Hz .

Les essais de traction fournissent un élément de réponse. En effet lorsque des tests de traction sont effectués sur les quatre adhésifs à une vitesse de déformation initiale comparable à celle appliquée dans le test de tack au début du plateau de fibrillation, les courbes contrainte-déformation, présentées sur la figure 3, montrent clairement que les adhésifs ont des comportements très différents en traction uniaxiale.

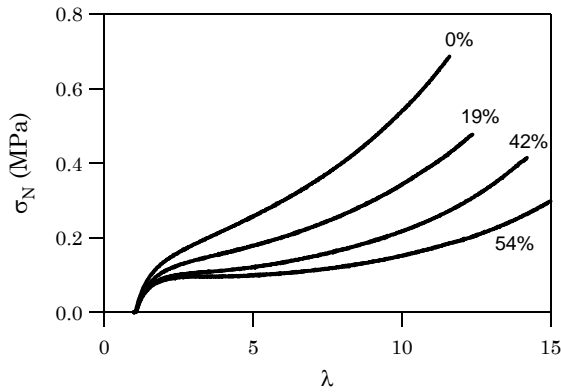


Figure 3 : Courbes de contrainte nominale en fonction de la déformation λ pour les quatre adhésifs. $T = 22^\circ\text{C}$, $V_t = 500 \text{ mm.min}^{-1}$ correspondant à $\dot{\epsilon}_0 \sim 0.5 \text{ s}^{-1}$.

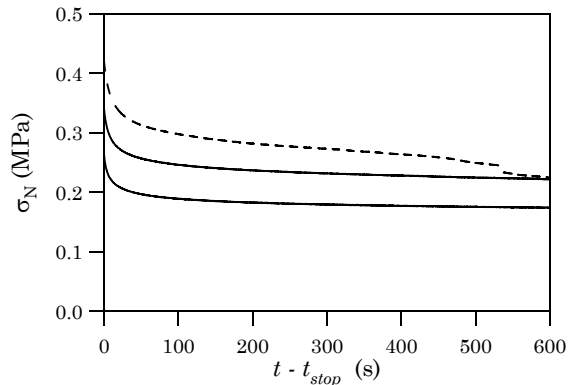


Figure 4 : Courbes de relaxation de la contrainte dans le plateau de fibrillation pour l'adhésif à 42% de SI. $V_{DEC} = 10 \mu\text{m.s}^{-1}$ avant l'arrêt, $T = 22^\circ\text{C}$.

D'autre part lorsque le test est stoppé pendant la phase de fibrillation, la figure 4 montre que la contrainte ne relaxe pas à zéro mais se stabilise à une valeur autour de 60-80% du niveau de contrainte mesuré au moment de l'arrêt, ce qui montre le caractère élastique des fibrilles qui ne s'écoulent pas.

Ce comportement élastique en traction peut être analysé à l'aide d'un modèle d'élasticité caoutchoutique. En effet la microstructure des adhésifs avec des nodules de PS dans une matrice de PI + résine, s'apparente bien à un réseau réticulé où les chaînes de PI joueraient le rôle des segments élastiques responsables de l'élasticité entropique et les domaines de PS joueraient le rôle de points de réticulation.

Le comportement non-linéaire élastique des caoutchoucs s'analyse mieux dans la représentation dite de Mooney-Rivlin où la contrainte réduite $\sigma_R = \sigma_N / (\lambda - 1/\lambda^2)$ est représentée en fonction de $1/\lambda$ avec $\lambda = l/l_0 = 1 + \epsilon$. Suivant le modèle de l'élasticité caoutchoutique classique (dit Néo Hookéen), qui suppose que les points de réticulation sont fixes et que chaque segment entre points de réticulation se comporte comme un ressort entropique, la contrainte réduite doit être constante avec λ . En réalité ce n'est presque jamais le cas et nos matériaux ne font pas exception à la règle. Une caractéristique importante des polymères dont le modèle classique de l'élasticité caoutchoutique ne tient pas compte, est la présence d'enchevêtrements.

Il existe des modèles plus élaborés permettant de quantifier cette non-linéarité de comportement des élastomères et parmi ceux-là, un modèle récemment publié propose une interprétation physique particulièrement claire des deux paramètres ajustables du modèle. Il s'agit du modèle des anneaux coulissants de Rubinstein et Panyukov³, qui représente les enchevêtrements comme des anneaux qui peuvent coulisser le long de la chaîne mais pas se croiser. Cela permet d'arriver à une expression approximative particulièrement simple pour la contrainte réduite en déformation uniaxiale qui est donnée par :

$$\sigma_R = G_c + G_e / (0.74 \lambda + 0.61 \lambda^{-1/2} - 0.35),$$

Le paramètre G_c représente les points fixes de réticulation et le paramètre G_e représente les enchevêtrements. σ_R tend vers $G_c + G_e$ lorsque λ tend vers 1 de telle sorte que la somme des deux contributions au module représente le module de cisaillement en déformation infinitésimale qui est mesuré en rhéologie.

Plus le niveau de déformation est élevé en traction (λ grand) et plus le rôle des enchevêtrements devient faible.

Nous avons ajusté les deux paramètres de ce modèle aux courbes de traction des adhésifs représentées sur la figure 3. Les résultats de ces ajustements (faits sur la plage de déformations intermédiaires) sont donnés sur la figure 5 et montrent clairement que la plus grande contribution au module en petites déformations vient des enchevêtrements de telle façon qu'un changement même substantiel en termes relatifs du module G_c n'affecte que très peu le module G' . Par contre lors d'un test de traction, plus la déformation est élevée et plus le comportement est piloté par G_c qui dépend fortement de la teneur en dibloc du mélange.

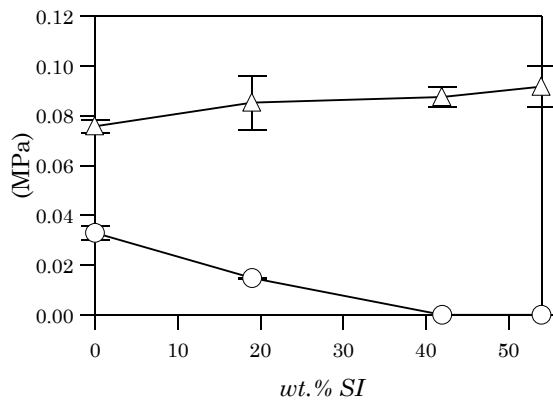


Figure 5 : Coefficients ajustés du modèle à anneaux coulissants: \circ : G_c , \triangle : G_e , en fonction du % de SI.

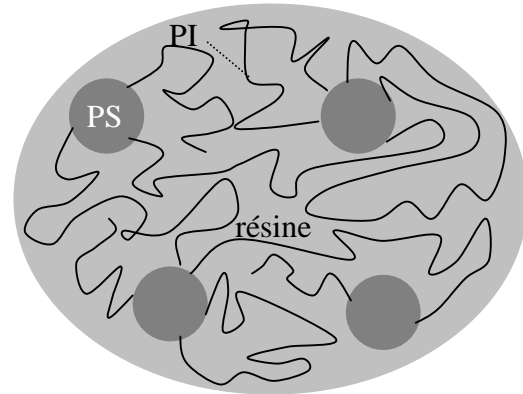


Figure 6 : Schéma de la structure du mélange adhésif à base de copolymères à blocs et de résine.

Du point de vue moléculaire ces résultats ont une interprétation qualitative relativement simple : les points de réticulation correspondent au réseau formé par les domaines styrène reliés entre eux par les blocs I de molécules de SIS formant une connection moléculaire covalente entre deux domaines styréniques. Lorsque un tribloc est remplacé par deux diblocs la densité d'enchevêtrements ne varie que peu puisqu'elle est pilotée par la structure du mélange résine-isoprène ; par contre la densité de molécules connectrices varie certainement avec la proportion de dibloc dans le mélange influençant donc la densité de points de réticulation.

Conclusions

Nous avons montré que les fibrilles qui se forment lors du décollement d'un adhésif modèle à base de copolymères à bloc sont principalement élastiques et peuvent être modélisées en première approximation par une loi constitutive décrivant un réseau élastique où les points de réticulation seraient les domaines de styrène. Le comportement d'un tel réseau s'apparente à celui d'un réseau modèle faiblement réticulé mais de masse entre points de réticulation homogène. Cette masse entre points de réticulation étant bien plus élevée que la masse moyenne entre points d'enchevêtrements des chaînes d'isoprène, le module en petites déformations (mesuré dans le domaine viscoélastique linéaire) est lui, essentiellement contrôlé par les enchevêtrements, alors que l'élasticité non-linéaire est pilotée par les points de réticulation qui dépendent du rapport dibloc/tribloc dans l'adhésif.

Références

- ¹ H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton, *Journal of Adhesion* **69**, 307-359 (1999).
- ² G. Josse, P. Sergot, M. Dorget, and C. Creton, *submitted to Journal of Applied Physics*
- ³ M. Rubinstein and S. Panyukov, *Macromolecules* **35**, 6670-6886 (2002).