

PROPRIETES DE DEFORMATION ET D'ADHESION DE POLYMERES NANOSTRUCTURES À BASE DE COPOLYMERES A BLOCS D'ARCHITECTURE RADIALE.

Fanny Déplace, Costantino Creton

ESPCI - Laboratoire PPMD, 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS cedex 05

Patrice Roose, François Simal, Steven Van Es

R&D, Cytec Surface Specialties, Anderlechtstraat 33, B-1620 Drogenbos, Belgium

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la nanostructure sur les propriétés de déformation d'adhésifs acryliques à base de copolymères à blocs. Ces adhésifs sont composés d'un mélange de copolymères diblocs et triblocs, synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée, et d'une résine tackifiante. Les copolymères possèdent un bloc majoritaire de faible T_g : un copolymère statistique d'acrylate de 2-éthyle-hexyle (2EHA) et d'acrylate de méthyle (MA), et un bloc minoritaire de poly méthacrylate de méthyle (MMA). Les mélanges présentent une séparation de phase à l'échelle de quelques dizaines de nm donnant lieu à une structure élastique et cohésive de nodules de MMA dans une matrice de 2EHA/MA (réticulation physique).

Les différents mélanges adhésifs seront caractérisés par trois méthodes de test : traction, probe tack et rhéologie dans le domaine linéaire. Nous comparerons des formulations faites à partir d'un tribloc linéaire avec celles faites à partir d'un copolymère radial à quatre branches. Par ailleurs nous tenterons d'expliquer l'effet provoqué par l'ajout de résine tackifiante et de dibloc.

1 Partie expérimentale

1.1 Caractéristiques des polymères

Les polymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée au laboratoire de Cytec Surface Specialties. Ils sont formés d'un bloc central élastomérique : un copolymère statistique d'acrylate de 2-éthyle hexyle (2EHA) et d'acrylate de méthyle (MA), et de blocs terminaux de polyméthacrylate de méthyle (MMA). Par la suite, nous utiliserons la notation $(A-B)_n$ où A et B représentent respectivement le bloc élastomérique ($A=P(2EHA-co-MA)$) et le bloc vitreux ($B=PMMA$). La structure du copolymère est représentée par l'indice n, n=1,2 et 4, respectivement pour un dibloc, un tribloc et pour un copolymère radial à quatre branches.

Les caractéristiques des copolymères à blocs $(A-B)_n$ sont rassemblées dans le tableau 1.

ID	$(A-B)_n$	M_n (kg mol ⁻¹) (a)	M_e (kg mol ⁻¹)	M_w/M_n (b)	PMMA (wt %)	Morphology ^(c)	T_g (°C) ^(d)	
							A	B
JVA0306	$(50-10)_1$	$(48-8,2)_1$	25	2,0	14,5		-41	89
JVA0291	$(50-10)_2$	$(48-9,1)_2$	25	2,1	15,9	C	-41	59
JVA0297	$(50-10)_4$	$(48,5-9,2)_4$	25	5,4	15,9	S	-41	98

(a) Masse molaire finale en tenant compte de la conversion réelle en monomère (déterminée par GC).

(b) Indice de polydispersité déterminé par SEC, calibration faite avec le polystyrène.

(c) Morphologie déterminée par AFM : S : sphères, C : cylindres.

(d) T_g (températures de transition vitreuse) obtenues par DSC (DSC Q10, TA Instruments), vitesse de chauffe : 20°C.min⁻¹.

Tableau 1. Caractéristiques des copolymères à blocs $(A-B)_n$.

1.2 Méthodes expérimentales

Les tests de Probe Tack sont réalisés à l'aide d'une machine hydraulique MTS 810 suivant le protocole classique développé au laboratoire [1] avec les paramètres suivants : temps de contact 1s, pression de contact 1 MPa, vitesse de décollement $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tous les tests sont réalisés à température ambiante. Les films sont préparés par dépôt d'une solution contenant l'adhésif (à 14,75% en masse dans le toluène, par la suite, tous les pourcentages seront des pourcentages massiques) sur une lame de verre puis par évaporation du solvant. L'épaisseur des films est de $100 \mu\text{m}$ environ.

Les tests de traction sont réalisés avec une machine de traction JFC TC3. L'allongement du matériau est mesuré grâce à un extensomètre sans contact Hounsfield 500LC. Toutes les formulations testées contiennent 50% de résine tackifiante. Les essais sont réalisés à température ambiante, à $50 \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et en fixant la distance entre les mors initiale H_0 à 15 mm. L'épaisseur des échantillons est comprise entre $300 \mu\text{m}$ et $600 \mu\text{m}$.

Les mesures d'Analyse Dynamique Mécanique sont réalisées sur un rhéomètre Paar-Physica UDS200 en configuration plan-plan. L'échantillon est sollicité en cisaillement avec une amplitude de déformation de 0,1 % sur une gamme de fréquences et de températures allant respectivement de $0,1$ à $100 \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et de -15 à 60°C . Les courbes maîtresses sont obtenues par application du principe de superposition temps-température. L'épaisseur des films est comprise entre $300 \mu\text{m}$ et $500 \mu\text{m}$.

2 Résultats et discussion

2.1 Copolymères linéaires et radiaux seuls

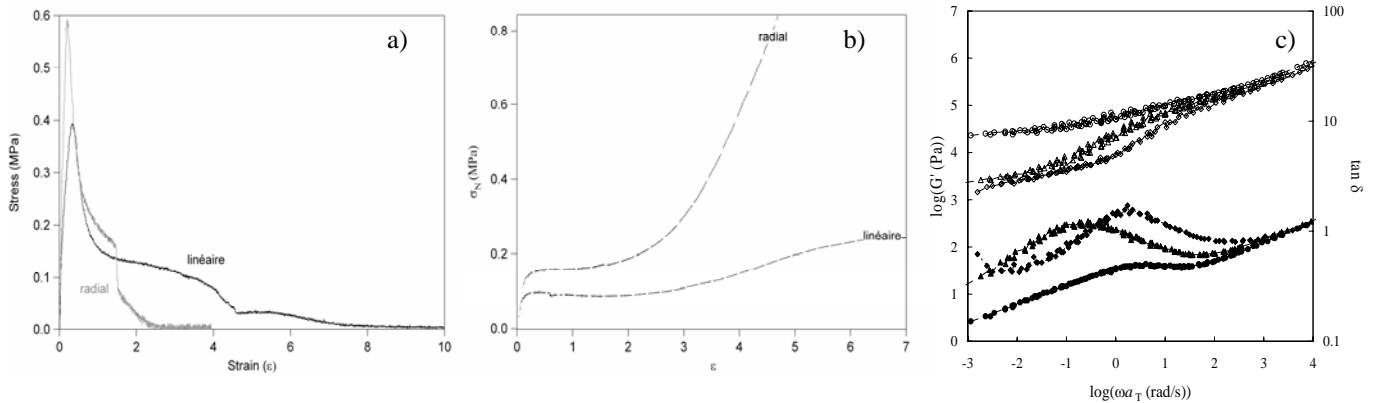


Figure 1. Courbes contrainte nominale-déformation des copolymères $(A-B)_2$ et $(A-B)_4$ $A=P(2EHA-co-MA)$ et $B=MMA$ résultant d'essais de tack (gauche), de traction à $50 \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (milieu) et courbes maîtresses de mesures rhéologiques (droite), les symboles vides représentent G' tandis que les symboles pleins représentent $\tan \delta$. Losanges : dibloc $(48-9,4)_1$; triangles : tribloc $(48-9,1)_2$; cercles : copolymère radial $(48,5-9,2)_4$.

Quelle que soit la technique de caractérisation utilisée, il semble que le copolymère linéaire ait un comportement qui s'apparente plus à celui d'un fluide très [2] viscoélastique tandis que celui du radial ressemble plus à un polymère réticulé [3]. Sur la figure 1c on remarque qu'à basses fréquences, le module élastique G' du copolymère linéaire est nettement inférieur à celui du copolymère radial, indiquant l'existence d'un processus de relaxation supplémentaire [4] clairement identifié par le pic de $\tan \delta$. La figure 1b montre qu'en traction le copolymère radial a une extensibilité limite très marquée alors que le polymère linéaire semble fluer. Finalement dans les tests de tack le copolymère linéaire se déforme nettement plus et montre un double plateau caractéristique des polymères très faiblement réticulés. Tous ces résultats

sont cohérents avec une densité de chaînes pontant deux domaines de PMMA nettement plus faible pour le tribloc linéaire que pour le copolymère radial.

2.2 Dilution des copolymères linéaires et radiaux par ajout de dibloc

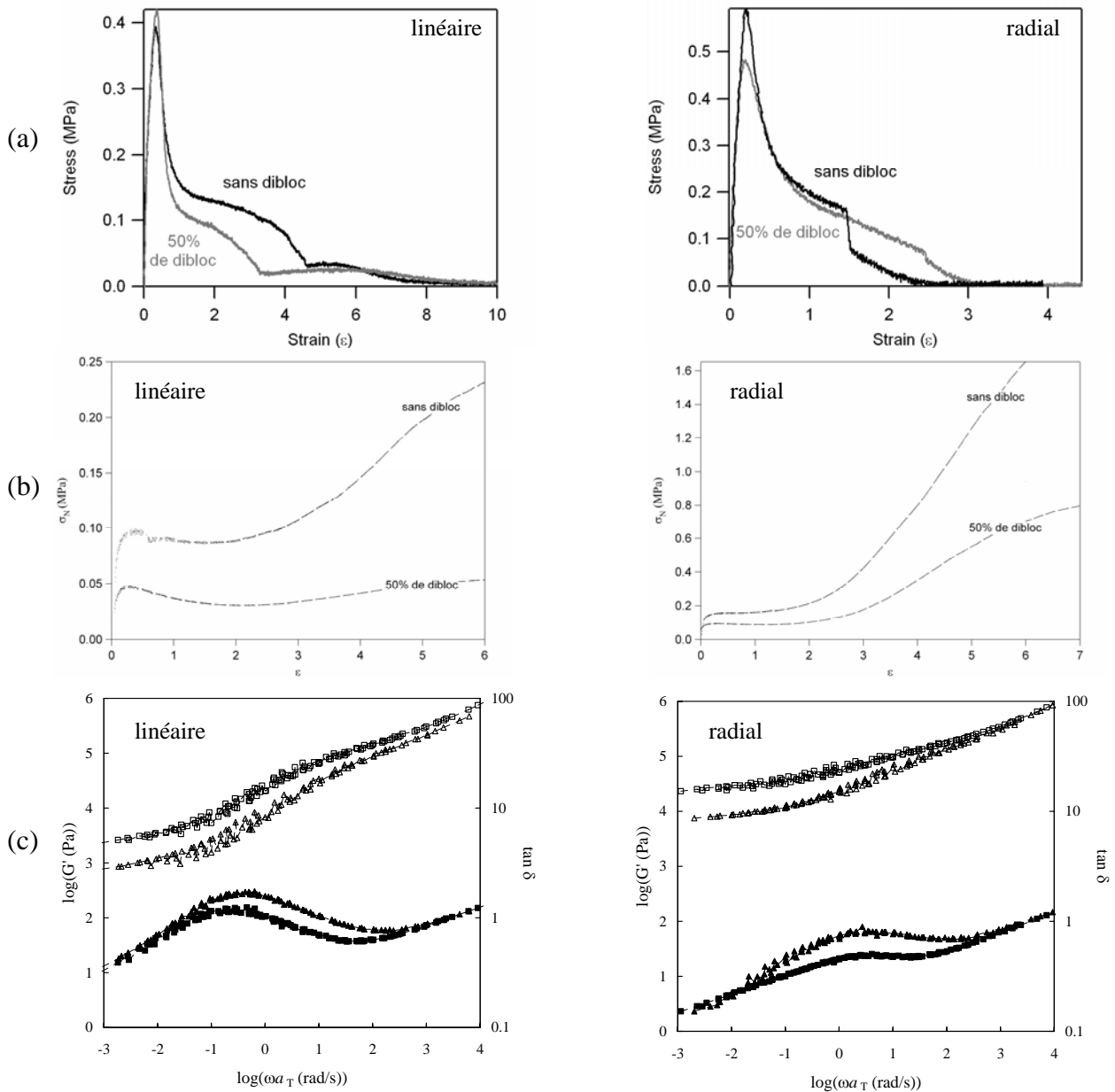


Figure 2.

(a) et (b) : Courbes contrainte nominale-déformation résultant d'essais de tack et de traction sur les mélanges $(A-B)_2/(A-B)_1$ (gauche) et $(A-B)_4/(A-B)_1$ (droite) (les systèmes adhésifs testés en traction contiennent 50% de résine tackifiante par rapport à la masse du mélange tribloc+dibloc).

(c) : Courbes maîtresses des mélanges $(A-B)_2/(A-B)_1$ et $(A-B)_4/(A-B)_1$. Les symboles vides représentent G' tandis que les symboles pleins représentent $\tan \delta$. Triangles à gauche $(50-10)_2/(50-10)_1$; carrés à gauche : $(50-10)_2$; triangles à droite : $(50-10)_4/(50-10)_1$; carrés à droite : $(50-10)_4$.

Quelle que soit la structure du copolymère, l'ajout de dibloc provoque une diminution de la densité de chaînes pontant les domaines de PMMA ce qui entraîne une diminution de la

contrainte au plateau dans le cas des tests de tack, surtout visible dans le cas du tribloc linéaire, une diminution nette de G' en rhéologie et une diminution au niveau de la contrainte dans les tests de traction. Toutefois il est intéressant de noter que l'ajout de dibloc au copolymère radial semble plus complexe (peut-être deux effets qui se compensent) alors que l'ajout de 50% de dibloc au copolymère linéaire affaiblit clairement la résistance mécanique de la structure fibrillaire et entraîne une diminution de la déformation maximale.

2.3 Dilution des copolymères linéaires et radiaux par ajout de résine tackifiante

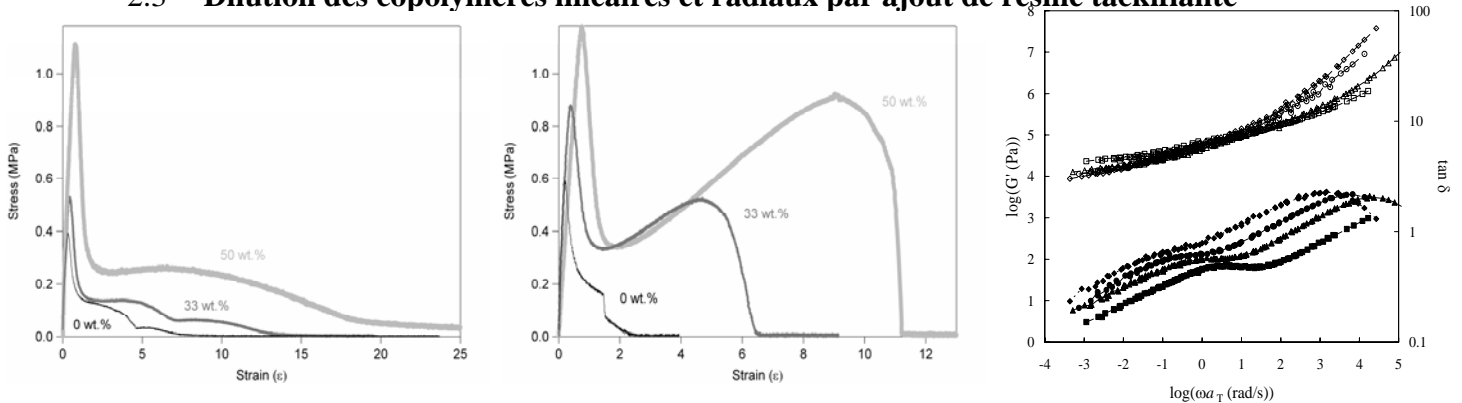


Figure 3.

(a) et (b) : Courbes contrainte nominale-déformation résultant d'essais de tack et de traction sur les mélanges $(A-B)_2/Foral85E$ (gauche) et $(A-B)_4/Foral85E$ (droite). Les pourcentages indiqués correspondent au taux massique de résine dans le mélange.

(c) : Courbes maîtresses des mélanges copolymères $(A-B)_4/Foral85E$. Les symboles vides représentent G' tandis que les symboles pleins représentent $\tan \delta$. Carrés : copolymère radial seul $(50-10)_4$; triangles : $75/25$ $(50-10)_4/Foral85E$; cercles : $67/33$ $(50-10)_4/Foral85E$; losanges : $57/43$ $(50-10)_4/Foral85E$.

Des mesures de DSC montrent que l'ajout de résine tackifiante entraîne une augmentation de la T_g du bloc élastomérique. La résine permet de positionner le système dans la fenêtre rhéologique appropriée aux applications adhésives. On remarque en effet que plus le taux de résine augmente, plus le pic de $\tan \delta$ est décalé vers les basses fréquences. L'augmentation des phénomènes de dissipation entraîne également une augmentation importante de la déformation maximale lors des tests de tack. Au vu des mécanismes de décollement on peut également supposer que la résine ralentit considérablement la fracture interfaciale favorisant ainsi la formation d'une structure fibrillaire [5].

D'autre part, l'ajout de résine tackifiante à un système a souvent pour rôle de diluer les enchevêtrements. Ceci n'est pas observé pour ce système acrylique déjà peu enchevêtré. Le rôle de la résine devient donc principalement d'augmenter les processus dissipatifs.

Références

- [1] Lakrout, H. ; Sergot, P. ; Creton, C., *J. Adhes.*, **1999**, 69, 307-359.
- [2] Lakrout, H. ; Creton, C. ; Ahn, D. ; Shull, K. R., *Macromolecules*, **2001**, 34, 7448-7458.
- [3] Roos, A. ; Creton, C., *Macromol. Symp.*, **2004**, 214, 147-156.
- [4] Gibert, F. X. ; Marin, G. ; Derail, C. ; Allal, A. ; Lechat, J., *J. Adhes.*, **2003**, 79, 825-852.
- [5] Shull, K. R. ; Creton, C., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2004**, 42, 4023-4043.