

PROPRIETES ADHESIVES DE FILMS DE LATEX NANOSTRUCTURES

Elise Degrandi, Costantino Creton

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Milieux Dispersés
ESPCI, 10 rue Vauquelin 75231 Paris cedex 05

Afin de réduire l'emploi de Composés Organiques Volatiles (COV) dans les produits chimiques tels les peintures, les vernis ou les adhésifs, l'utilisation de latex est favorisée. Ces suspensions aqueuses de particules de polymère forment des films solides par évaporation de l'eau. Afin d'élargir le champ de propriétés de ce type de produits, la synthèse par miniémulsion peut être employée. Cette technique permet l'incorporation d'un composant hydrophobe dans les particules. Les films issus du séchage de tels produits sont nanostructurés. Cette étude porte sur les relations entre la nanostructure et les propriétés mécaniques de films adhésifs sensibles à la pression (Pressure Sensitive Adhesives, PSAs). Des tests de traction et de rhéologie en conditions standard complètent des expériences de probe-tack, qui déterminent l'énergie d'adhésion et les mécanismes de décollement du film. Cette combinaison de tests permet de comprendre la structure moléculaire des matériaux et ainsi d'orienter la chimie pour améliorer les propriétés.

Le but de cette étude est de faire le lien entre les propriétés macroscopiques et la structure moléculaire de films adhésifs type PSA préparés à partir de latex nanostructurés. Ces latex sont obtenus grâce à une synthèse en miniémulsion. Le séchage des liquides conduit à la formation de films, dont les propriétés dépendent directement de la composition et de la structure des particules.

I. La synthèse par miniémulsion

La synthèse en miniémulsion se fait en deux étapes. Une première étape consiste à mélanger une phase organique contenant les monomères à une phase aqueuse contenant des tensioactifs. Lors de ce mélange, des gouttelettes de monomères se forment, stabilisées par les tensioactifs. Afin d'obtenir des gouttelettes de l'ordre de la centaine de nanomètres, celles-ci sont soumises à une haute énergie d'homogénéisation. La polymérisation commence avec l'ajout d'un initiateur et a lieu à l'intérieur de chaque gouttelette.

Les monomères ne diffusant pas dans la phase aqueuse, l'utilisation de monomères hydrophobes dans les compositions est possible. De plus, cette méthode permet d'incorporer de façon homogène une seconde phase dans les particules. Cette seconde phase peut être organique (type résine alkyde ou polyuréthane) ou inorganique (argile, silice). L'incorporation se fait à la première étape, lors de la formation des gouttelettes. Cela implique que la seconde phase soit dispersée de façon homogène dans la phase organique au moment de la miniémulsification.

II. Formation de films

Les latex obtenus par miniémulsion sont séchés pour obtenir des films solides. Ce séchage se fait à partir d'un dépôt mince de latex sur un substrat (verre ou silicone) à température ambiante, et se décompose en trois étapes décrites dans le schéma ci-dessous.

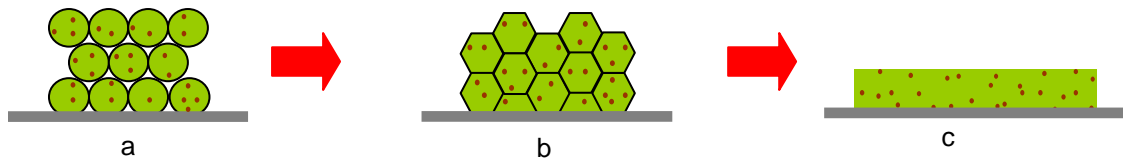


Fig. 1 : Etapes de la formation de films de latex

Dans un premier temps (Fig. 1a), l'eau commence à s'évaporer, ce qui permet aux particules de se rapprocher et de former un empilement compact de sphères. Quand l'eau s'est complètement évaporée (Fig. 1b), les particules se déforment pour combler les espaces vides entre elles. La dernière étape (Fig. 1c) est la coalescence des particules et la diffusion des chaînes de polymères entre particules voisines. C'est cette diffusion qui donne sa cohésion au film.

La morphologie des particules influe sur la nanostructure du film. Il est connu depuis longtemps que dans ces matériaux, le contrôle de la distribution de masse moléculaire et du taux de réticulation sont important pour la maîtrise de l'adhésion^[1]. Le rôle de la seconde phase sur la longueur des chaînes de polymère et sur la structure du réseau formé par ces molécules est donc étudié. De plus, il s'agit de comprendre quelle structure se retrouve dans le film et si la seconde phase se répartit de façon homogène ou bien si elle forme une séparation de phase ou encore une structure en nid d'abeille par exemple.

III. Méthode d'analyse

Trois tests différents sont employés pour étudier ces films. D'abord, des tests de probe-tack sont réalisés pour déterminer les mécanismes de décollement. Ceux-ci dépendent directement aux propriétés viscoélastiques du film, notamment le module élastique G' et la dissipation déterminée par $\tan\delta$ ^[2].

Le test probe-tack^[3] consiste à approcher un poinçon d'un film mince à une vitesse donnée (Fig. 2 a), à appliquer une force de compression donnée pendant un temps donné (Fig. 2 b) puis à décoller ce poinçon à une vitesse contrôlée constante (Fig. 2 c) et à enregistrer la force et la déformation. Une caméra permet de filmer le décollement.

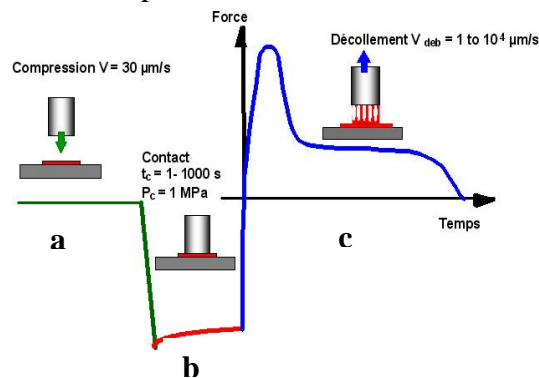


Fig. 2 : Déroulement d'un test de probe-tack et valeurs des principaux paramètres

L'analyse des courbes $\sigma=f(\epsilon)$ et l'observation des vidéos relatives à chaque test permettent de déterminer le mécanisme de décollement. Trois cas peuvent se présenter (Fig. 3) :

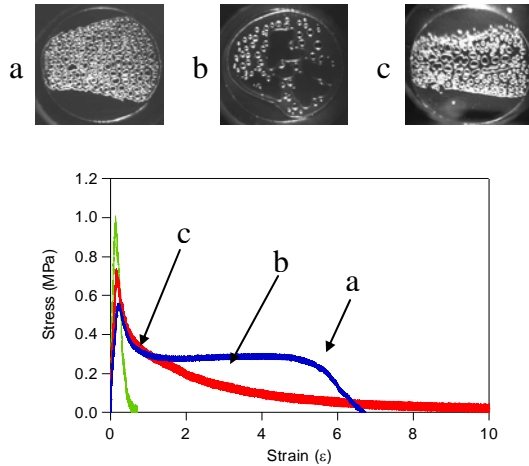


Fig. 3 : Courbes contrainte-déformation et images de contact pour différents types de matériaux

- a) cavitation, fibrillation puis décollement adhésif des pieds des fibrilles : propriétés viscoélastiques d'un bon PSA
- b) cavitation puis rupture des parois entre les cavités en raison d'une pénétration d'air par les bords du contact, décollement cohésif : module élastique G' trop faible et/ou dissipation trop importante
- c) cavitation puis coalescence des cavités et décollement adhésif par propagation de fissure : module élastique très élevé

Des tests de rhéologie en fréquence donnent une mesure précise des propriétés viscoélastiques en petites déformations.

Parallèlement, des mesures de traction sont faites sur les matériaux pour connaître les propriétés élastiques non linéaires en grandes déformations.

IV. Résultats et discussion

Ces tests ont été menés sur des films avec une matrice adhésive molle couplée à une seconde phase organique plus dure. La matrice est composée de 89% d'acrylate de butyle (BU), 10% de méthacrylate de méthyle (MMA) et 1% d'acide méthacrylique (MAA). La seconde phase est incorporée à hauteur de 5% et 20%. La température de transition vitreuse de ces matériaux est d'environ -40°C . Les résultats de probe-tack et de rhéologie sont donnés ci-dessous :

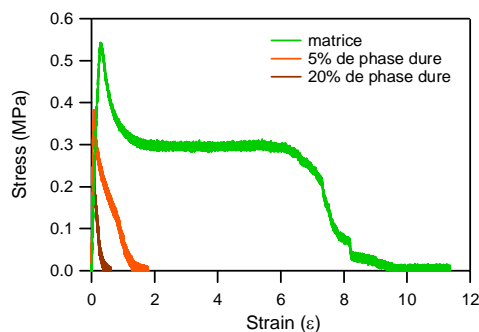


Fig. 4 : Résultats de tack pour les trois matériaux (matrice, 5% et 20% de phase dure), $V_{deb}=10\mu\text{m/s}$, $e_{film}=100\mu\text{m}$

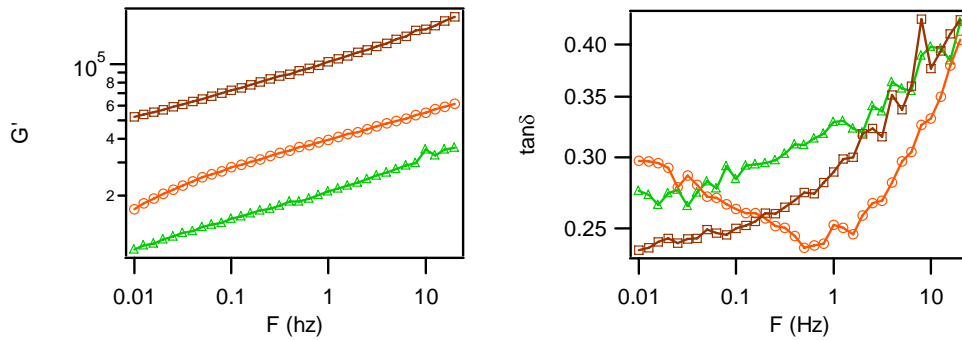


Fig. 5 : Résultats de probe-tack et de rhéologie pour les trois matériaux (matrice, 5% et 20% de phase dure), $\Delta=3\%$, $T=30^\circ\text{C}$

Les résultats de mesures dans le domaine des petites déformations permettent de déterminer que l'ajout de phase dure conduit à une structure fortement réticulée et peu dissipative (G' élevé et courbe de décollement interfacial).

Les courbes de traction (Fig. 6) en revanche, indiquent une structure peu cohésive en grandes déformations (pas de durcissement).

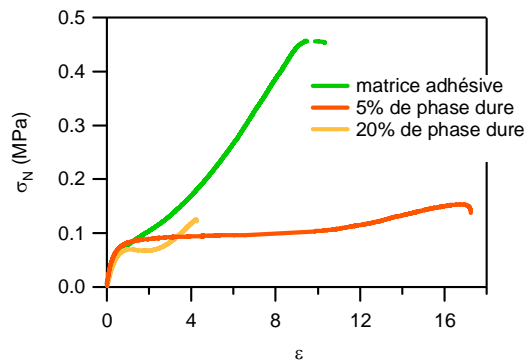


Fig. 6 : Résultats de traction pour les trois matériaux (matrice, 5% et 20% de phase dure), $V=50\text{mm/min}$

Les particules constituant le latex sont donc fortement réticulées, ce qui limite la diffusion entre particules au moment du séchage. Pour cette raison, le matériau s'écoule ou casse en grandes déformations.

Conclusion

Le couplage de tests d'adhésion (probe-tack) et de rhéologie en petites déformations et de tests de traction en grandes déformations aide à comprendre la structure des films formés par les latex nanostructurés. Ainsi l'ajout d'une seconde phase plus dure dans les particules donne un matériau fortement réticulé à l'échelle des particules mais avec une faible interdiffusion entre celles-ci, et donc une faible cohésion du film. Une possibilité pour conserver l'adhésion serait de partir d'une matrice de plus faible module ou plus viscoélastique avec une composition en monomères différente et/ou un taux de gel plus faible.

- (1) Zosel, A. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, 263, 541-553.
- (2) Creton, C.; Hooker, J.; Shull, K.; *Langmuir* **2001**, 17, 4948-4954
- (3) Lakrout, H.; Sergot, P.; Creton, C. *J. Adhes.* **1999**, 69, 307-359.