

PROPRIETES DE DEFORMATION ET D'ADHESION DE FILMS PREPARES A PARTIR DE PARTICULES DE LATEX CŒUR-ECORCE

F. Deplace, C. Carelli, A. Langenfeld, A. Chateauminois, C. Creton¹

¹Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, Paris, France, UMR 7615, ESPCI-UPMC-CNRS

A. Foster, M. Rabjohns, P.A Lovell²

²School of Materials, the University of Manchester, Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, United Kingdom

C. Lei, J. Keddie³

³Department of Physics [I5], School of Electronics and Physical Sciences, University of Surrey, Guildford, Surrey, GU2 7XH, United Kingdom

K. Ouzineb⁴

⁴Research and Technology, Cytec Surface Specialties, Anderlecht Street 33, B-1620 Drogenbos, Belgium

Nous avons étudié l'effet de la réticulation aux interfaces entre particules de latex molles sur les propriétés d'adhésion et de déformation de films d'adhésifs sensibles à la pression (PSA). Ce travail a été mené sur des matériaux modèles contenant des groupements réactifs localisés à la périphérie des particules. Nous nous sommes intéressés à des systèmes composés de particules de latex ayant une morphologie cœur-écorce. Un compromis entre propriétés d'adhésion et de cohésion a été obtenu par création de liaisons covalentes entre les écorces des particules donnant lieu à une réticulation hétérogène à l'échelle microscopique.

Introduction

La qualité d'un film autocollant est conditionnée par le rapport entre cohésion, quantifiée traditionnellement par une mesure de résistance au cisaillement et d'adhésion, quantifiée en général par une mesure de force de pelage. L'optimisation des performances d'un PSA passe donc par l'obtention d'un compromis entre ces deux propriétés.

Le système étudié est préparé par polymérisation en émulsion. La complexité de la structure moléculaire de ces latex et la quasi impossibilité de contrôler indépendamment les nombreuses propriétés physico-chimiques telles que la distribution de masse moléculaire, le taux de gel, la réticulation et bien d'autres encore, nous ont conduit à étudier des adhésifs composés de particules de latex ayant une morphologie cœur-écorce. Les propriétés d'adhésion sont principalement contrôlées par les propriétés du cœur et c'est la création de liaisons covalentes entre les écorces des particules qui apporte la cohésion (Figures 1 et 2).

Techniques expérimentales

Les tests de Probe Tack ont été effectués sur un montage expérimental mis au point au laboratoire [1] avec les paramètres suivants : vitesse d'approche $V_{app} = 30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, force de contact $F_c = -70 \text{ N}$, temps de contact : $t_c = 1 \text{ s}$, vitesse de décollement : $V_{dec} = 10 \text{ à } 1000 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Tous les tests sont réalisés à température ambiante. Les films adhésifs sont préparés par dépôt et étalement de film de latex sur une lame de verre. Après séchage pendant une dizaine d'heures à température ambiante puis 5 min à l'étuve à 110°C , l'épaisseur des films est d'environ $100 \mu\text{m}$.

Les propriétés de viscoélasticité linéaire en petites déformations sont obtenues grâce à l'adaptation d'un microtribomètre mis au point au laboratoire. Les modules élastiques G' et visqueux G'' sont calculés à partir d'une mesure de la rigidité dynamique du contact établi

entre une sphère de saphir et le film adhésif [2]. La fréquence de sollicitation varie entre 0.1 et 10 Hz. L'intérêt de ce montage est la détermination de propriétés rhéologiques de films ayant la même géométrie et séchés dans les mêmes conditions que ceux utilisés pour le test de Probe Tack.

Les tests de traction uniaxiale sont réalisés avec une machine de traction JFC TC3 équipée d'un extensomètre laser sans contact. Ce système permet de s'affranchir des erreurs pouvant intervenir dans le calcul de la déformation si l'échantillon glisse du mors supérieur. Les films adhésifs de 800 μm d'épaisseur, 4 mm de large et 17 mm entre les mors, ont été testés à température ambiante à vitesse de traverse constante imposant une vitesse de déformation initiale de 0.05 s^{-1} . Les échantillons sont préparés dans des moules siliconés et séchés pendant une dizaine de jours à température ambiante puis 5 min à 110°C .

Matériaux

Les matériaux étudiés sont obtenus en utilisant le procédé semi-continu de polymérisation en émulsion. La synthèse des particules cœur-écorce se fait en deux étapes, d'abord celle du cœur puis celle de l'écorce ($\varnothing_{\text{total}} = 250 \text{ nm}$). Les particules sont constituées de copolymères acryliques de faible température de transition vitreuse identiques pour le cœur et l'écorce ; l'écorce possède en plus des groupements réactifs diacétone acrylamide (DAAM). C'est la réaction de ces groupements avec des molécules de dihydrazide d'acide adipique (ADH) ajoutées à la phase aqueuse qui conduit à la formation du réseau lors du séchage des films (Figures 1 et 2). La densité de réticulation dépend de l'épaisseur de l'écorce et du nombre de groupements réactifs qui s'y trouvent. Par la suite, on appellera pourcentage de réticulation χ le rapport entre la quantité de moles d'ADH réellement introduite et la quantité stœchiométrique nécessaire à la réaction de tous les groupements DAAM.

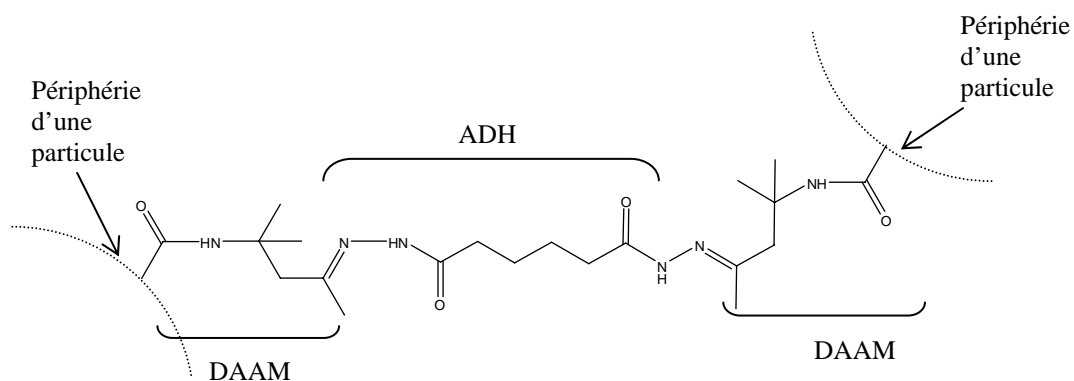


Figure 1. Liaison covalente reliant deux groupements DAAM présents à la surface des particules. Elle est créée lors du séchage après ajout de molécules d'ADH au latex.

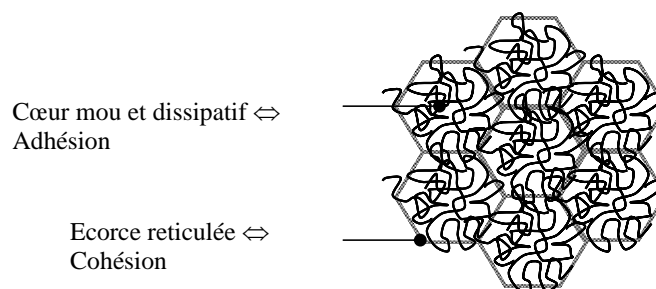


Figure 2. Structure en nid d'abeille du film sec. Cette structure est prédite d'après le mécanisme de séchage de particules de latex (déformation des particules et coalescence).

Résultats et discussion

Activation de la réticulation

Les premières mesures ont été réalisées sur des particules ayant une écorce fine, aux alentours de 9 nm d'épaisseur. Le taux de réticulation χ est fixé par la quantité d'ADH ajouté au latex.

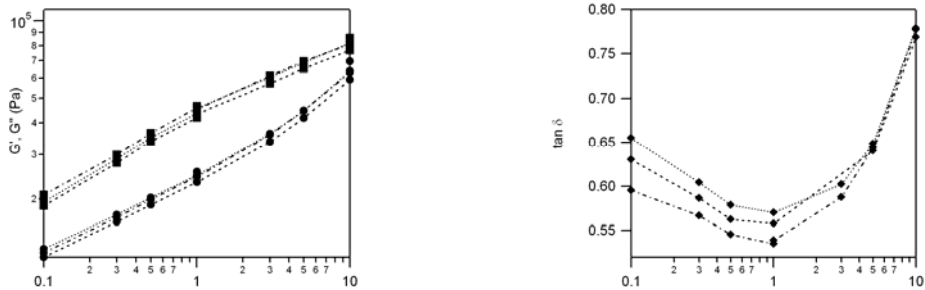


Figure 3. Gauche : Evolution des modules d'élasticité (G' , ■) et de dissipation (G'' , ●) en fonction de la fréquence. Droite : Evolution de $\tan \delta = G''/G'$ en fonction de la fréquence. (..... : $\chi=23\%$, --- : $\chi=59\%$ et -.-.- : $\chi=110\%$).

Les résultats montrent que les propriétés viscoélastiques linéaires ne semblent que peu affectées par l'activation de la réticulation interfaciale (Figure 3). Aucune évolution évidente des modules élastiques et visqueux en fonction de la densité de réticulation n'est observable. Il semblerait qu'une augmentation de la densité de réticulation entraîne une légère diminution de la dissipation (évaluée par $\tan \delta = G''/G'$) à faibles fréquences. Les propriétés viscoélastiques linéaires sont, dans le cas d'écorce fine, probablement majoritairement contrôlées par les propriétés du cœur.

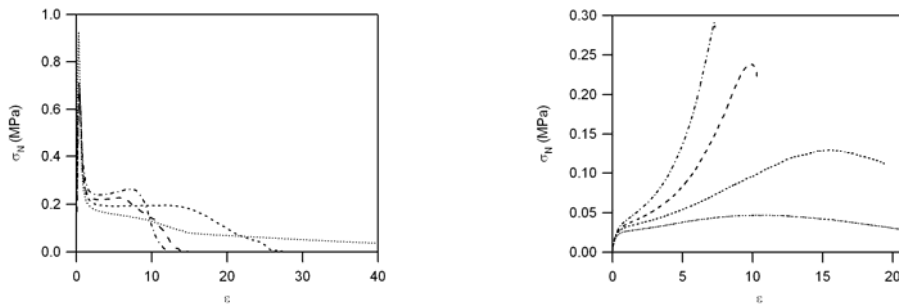


Figure 4. Courbes contrainte nominale-déformation pour différents taux de réticulation. Gauche : courbes de tack sur acier, $V_{dec} = 100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Droite : courbes de traction uniaxiale. (..... : $\chi=0\%$, : $\chi=50\%$, --- : $\chi=75\%$ et -.-.- : $\chi=100\%$).

A grandes déformations, l'effet de la réticulation interparticulaire est remarquable (Figure 4). Une augmentation du taux de réticulation conduit à une augmentation progressive de la cohésion du matériau ; une transition du comportement de liquide à solide est observable. Le décollement d'un échantillon non réticulé se fait de manière cohésive (résidus sur le poinçon à la fin des tests de tack). L'éprouvette de traction s'écoule aux grandes déformations. Au contraire, un film réticulé se décolle adhésivement du poinçon (sans laisser de résidus à sa surface), et un rhéodurcissement est observable aux grandes déformations en traction.

Influence de la localisation des points de réticulation

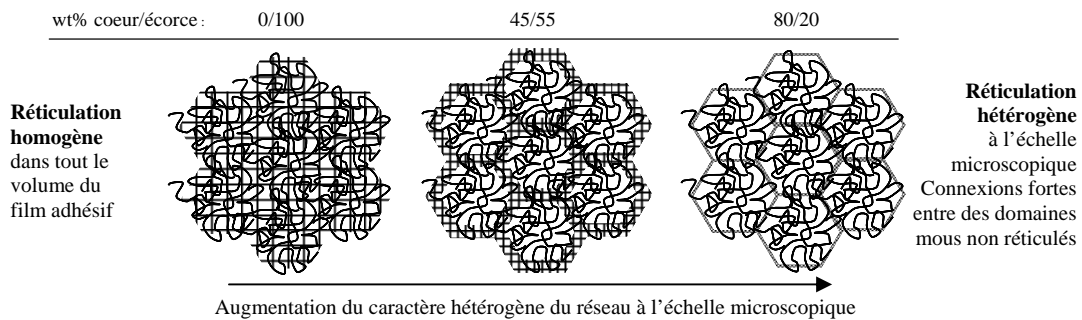


Figure 5. Représentations schématiques de la structure de films secs obtenus à partir de particules ayant une répartition des groupements DAAM différente.

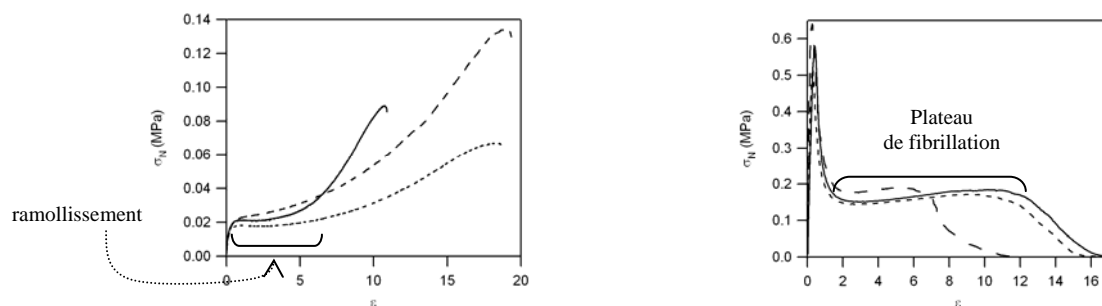


Figure 6. Courbes contrainte-déformation. Gauche : résultats de traction. Droite : résultats de tack sur acier à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. wt% coeur/écorce : - - - 0/10, 45/55 et — 80/20.

La répartition des points de réticulation (Figure 5) a une influence majoritairement dans le domaine des déformations intermédiaires (Figure 6). Ce domaine est parfois caractérisé par un ramollissement dans le cas des tests de traction (diminution de la contrainte nominale) et correspond au plateau de fibrillation des courbes de tack.

Les résultats de la Figure 6 montrent que le décollement intervient plus tard dans le cas du réseau hétérogène. Les résultats de tack montrent que le travail à fournir pour décoller le film est d'autant plus important que la réticulation est localisée à la périphérie des particules. La partie visqueuse du cœur semble être à l'origine de la dissipation d'énergie alors que l'écorce assure le décollement final des fibrilles sans pour autant réduire la dissipation pendant leur phase d'extension. Dans le cas d'un réseau localisé à la périphérie des particules, les points de réticulation n'ont que peu d'influence sur le comportement du cœur à l'échelle moléculaire alors que dans le cas d'un réseau réparti de manière homogène, la particule devient plus élastique dans son ensemble, les fibrilles se décollent pour des extensions plus faibles et moins d'énergie est dissipée lors du décollement. Par ailleurs, la déformation à laquelle se produit le décollement lors des tests de tack semble être lié au caractère plus ou moins prononcé du ramollissement obtenu en traction.

Conclusion

La réticulation interfaciale de particules semble être un moyen de contrôler indépendamment la cohésion et l'adhésion de films de latex. Il est alors possible d'augmenter la résistance au cisaillement de particules non réticulées tout en conservant des valeurs de pelage élevées.

1. Lakrou, H., P. Sergot, and C. Creton, *Journal of Adhesion*, 1999. **69**(3-4): p. 307-359.
2. Gacoin, E., A. Chateauminos, and C. Fretigny, *Polymer*, 2004. **45**(11): p. 3789-3796.