

RELATION STRUCTURE-PROPRIETES DE PSA SYNTHETISES PAR EMULSION

C. Creton, F. Deplace, C. Carelli, E. Degrandi

Laboratoire de Physicochimie de Polymères et des Milieux Dispersés, ESPCI-CNRS-UPMC, UMLR 7615, Paris, France

Lors de ces dernières années, nous avons élucidé les mécanismes d'adhésion des adhésifs sensibles à la pression par une approche physique et micromécanique¹. Toutefois les études expérimentales les plus détaillées ont porté sur relativement peu de systèmes modèles, principalement des PSA hot-melt à base de copolymères à bloc²⁻⁴, et des PSA acryliques en solution. Nous présentons ici un deuxième volet de notre travail portant sur la relation structure propriétés de films préparés à partir d'émulsions acryliques. Dans ce cas la structure de la particule ainsi que l'architecture moléculaire du polymère contenu dans la particule prennent toute leur importance et nous allons dégager quelques grands principes régissant les PSA en émulsion.

Les PSA sont essentiellement des réseaux polymères faiblement réticulés qui peuvent être définis comme des solides très viscoélastiques. Lorsque le polymère est homogène, le paramètre le plus important dans la conception du PSA est la distribution de masse moléculaire (qui doit être très large) et le taux de gel (la réticulation pour éviter l'écoulement sous contrainte). Dans les polymères synthétisés en solution, cette synthèse se fait généralement en deux étapes, d'abord un polymère de très grande masse et de grande polydispersité est synthétisé par polymérisation radicalaire, puis un processus de post-réticulation permet de rendre le PSA plus solide et d'augmenter le taux d'insoluble jusqu'à un niveau typique de 40 à 60%⁴.

Dans les PSA synthétisés par émulsion, la structure du film adhésif est également construite au moins en deux étapes. Tout d'abord les particules sont synthétisées avec une composition en monomère et une distribution de masses moléculaire données. Puis le latex est séché et les particules se touchent puis coalescent pour donner un film transparent⁵. Pour obtenir un réseau polymère faiblement réticulé, il faut d'une part obtenir les bonnes propriétés de la particule mais aussi s'assurer d'une bonne résistance mécanique des interfaces entre particules, c'est-à-dire d'une bonne interdiffusion des polymères aux interfaces.

D'autre part la polymérisation en émulsion permet de structurer la particule en travaillant en conditions de polymérisation dites semi-affamée, ce qui permet de contrôler la composition de la particule lors de sa croissance. Ceci permet de synthétiser des particules de l'ordre de 300 nm avec un cœur et une écorce qui ont des propriétés différentes, ce qui donne après coalescence des particules et formation d'un film, un composite à l'échelle de la taille de la particule. Ce matériau composite a des propriétés mécaniques complexes aussi bien en viscoélasticité linéaire qu'en grande déformation et n'a pas encore fait l'objet de beaucoup d'études systématiques⁶.

Pour caractériser les propriétés des films adhésifs, nous avons plusieurs outils à disposition : d'une part et pour tous les PSA il est possible de caractériser les propriétés viscoélastiques linéaires à l'aide d'un rhéomètre. Cette caractérisation permet de se rendre compte si le polymère rentre dans la fenêtre de propriétés qui correspondent à un adhésif PSA⁷ (partie élastique du module de cisaillement G' entre 10 et 100 kPa) et facteur de dissipation $\tan \delta$ compris entre 0.3 et 0.7. Il est important de bien comprendre le rôle de ces deux paramètres : à une échelle plus microscopique, le décollement d'un PSA peut être représenté comme la compétition entre la propagation interfaciale de fissure et la formation de fibrilles dans le sens de traction. Ce processus est représenté schématiquement sur la figure 1.

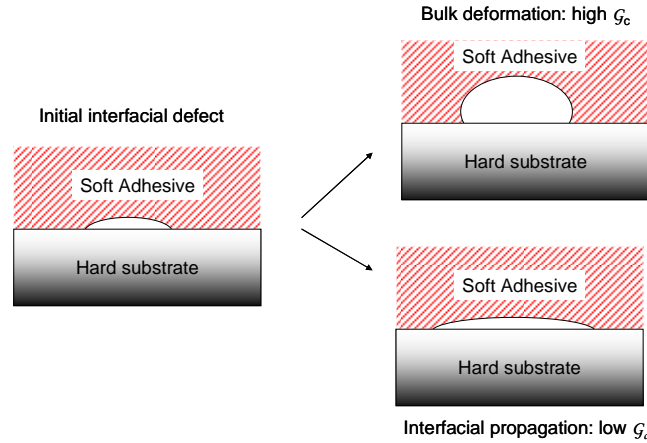


Figure 1 : Schéma des deux possibilités de croissance d'une bulle à l'interface. Si la résistance à la propagation de fissure G_c est élevée devant le module, la croissance se fait en volume et la ligne de contact avec le substrat bouge peu. Par contre si G_c est faible devant le module la propagation se fait de façon interfaciale.

Le paramètre de contrôle du processus dans le cas d'une couche élastique⁸ est le rapport G_c/E . Dans le cas plus complexe d'une couche viscoélastique on peut faire l'approximation que la dissipation d'énergie interfaciale représentée par G_c est une valeur liée à $\tan \delta$, et on peut écrire⁹ :

$$G_c(v)/E \sim \tan \delta / G'(\omega)$$

Ce paramètre est utile en pratique pour discriminer entre différentes formulations de PSA et doit être supérieur à une valeur limite de l'ordre de $0.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ qui dépend du substrat. La valeur limite pour substrat acier est plus basse que pour le substrat de polyéthylène.

Le deuxième outil essentiel pour évaluer le potentiel d'un matériau en tant qu'adhésif est le test de traction uniaxiale, beaucoup plus sensible à la réticulation entre particules et bien sûr au comportement en grandes déformations qui va être important dans la phase de formation de fibrilles lors d'un test de décollement. En effet, comme nous l'avons dit dans l'introduction les PSA sont faiblement réticulés et viscoélastiques ce qui leur donne une courbe de traction typiquement en forme de S avec un ramollissement, du aux enchevêtrements et à la viscoélasticité suivi d'un durcissement, du à la réticulation physique ou chimique¹⁰. Le rapport entre le durcissement et le ramollissement peut être appréhendé par une représentation des données dans un diagramme de Mooney. Dans ce diagramme on représente la contrainte réduite définie comme :

$$\sigma_R = \frac{\sigma_N}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)}$$

en fonction de $1/\lambda$. Dans cette représentation on observe souvent dans le domaine des déformations intermédiaires une relation linéaire entre la contrainte réduite et l'inverse de la déformation (voir figure 2) suivie d'une zone de durcissement. Si les données sont ajustées avec le modèle de Mooney-Rivlin en traction uniaxiale, qui prédit :

$$\sigma_N = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

On peut en extraire les deux constantes du modèle, C_1 et C_2 représentant respectivement la part permanente (chimique) et temporaire (enchevêtrements) des points de réticulation. L'exemple de la figure 2 est typique des PSA dans lesquels le rapport C_2/C_1 doit être de

l'ordre de 4-6. Une valeur trop élevée de ce rapport indique un adhésif sous-réticulé alors qu'un rapport trop faible indique un adhésif trop réticulé.

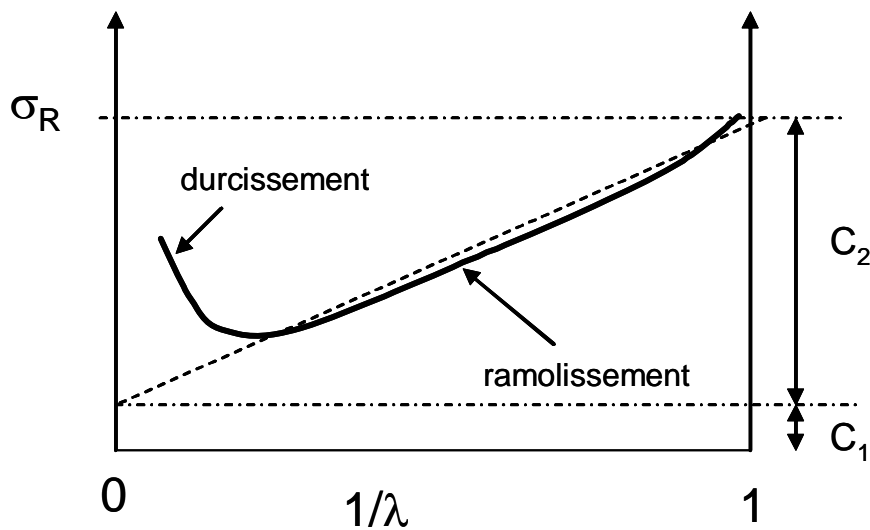


Figure 2 : Contrainte réduite d'un test de traction sur film de PSA typique montrant le ramolissement aux déformations intermédiaires et le durcissement aux grandes déformations.

Finalement le test de décollement va permettre de se rendre compte du couplage entre les propriétés mécaniques de l'adhésif et la surface sur laquelle il est collé. Suivant si l'adhésion (au sens des interactions physico-chimiques à l'interface) est faible, moyenne ou bonne, le couplage entre propriétés mécaniques de l'adhésif et adhésion sera différent et provoquera des mécanismes microscopiques de déformation différents. L'identification de ces mécanismes par de la visualisation in-situ du décollement est alors essentielle pour interpréter les valeurs d'énergie d'adhésion en termes de propriétés mécaniques et ensuite en termes de structure de l'adhésif. Cette démarche se révèle particulièrement utile pour les PSA en émulsion ou plusieurs échelles de structure coexistent : le monomère, la chaîne polymère, la particule et finalement la couche adhésive. Elle permet de guider la synthèse vers les structures les plus prometteuses et nous discuterons quelques exemples de méthodologie dans le cadre de cette présentation.

Remerciements : Nous remercions les programmes N-SHAPE (contrat NMP3-CT-2004-505442) et NAPOLEON (contrat NMP3-CT-2005-011844) du 6^{ème} programme cadre de la Communauté Européenne pour le financement de ces travaux.

Références :

- (1) Shull, K. R.; Creton, C. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4023-4043.
- (2) Brown, K.; Hooker, J. C.; Creton, C. *Macromol. Mat. and Eng.* **2002**, *287*, 163-179.
- (3) Creton, C.; Roos, A.; Chiche, A. In *Adhesion: Current Research and Applications*; Possart, W. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; pp 337-364.
- (4) Lindner, A.; Lestriez, B.; S., M.; Brummer, R.; Maevis, T.; Lüthmann, B.; Creton, C. *J. Adhes.* **2006**, *82*, 267-310.
- (5) Keddie, J. L. *Materials Science & Engineering R-Reports* **1997**, *21*, 101-170.
- (6) Aymonier, A.; Ledercq, D.; Tordjeman, P.; Papon, E.; Villenave, J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2749-2756.
- (7) Chang, E. P. *J. Adhes.* **1991**, *34*, 189-200.
- (8) Crosby, A. J.; Shull, K. R.; Lakrout, H.; Creton, C. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 2956-2966.
- (9) Carelli, C.; Déplace, F.; Boissonnet, L.; Creton, C. *J. Adhes.* **2007**.
- (10) Roos, A.; Creton, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7807-7818.