

N° d'ordre : 2357

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Agnès AYMONIER-MARÇAIS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **POLYMERES**

**MODELISATION D'ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION
CORRELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES DE TACK DE
COPOLYMERES ACRYLIQUES SYNTHETISES PAR VOIE
RADICALEAIRE EN EMULSION**

Soutenue le : 26 novembre 2001

Après avis de

M. J-P. VAIRON

Professeur Université Pierre et Marie Curie, Paris

Rapporteur

M. C. CRETON

Directeur de Recherche ESPCI, Paris

Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

M. Y. GNANOU

Directeur de Recherche LCPO, Bordeaux

Président

M. C. CRETON

Directeur de Recherche ESPCI, Paris

Examinateur

Mme P. FABRE

Directeur de Recherche CRPP, Bordeaux

-

M. E. PAPON

Maître de Conférences ERT-LCPO, Bordeaux

-

Mme R. PIRRI

Ingénieur GRL ATOFINA, Pau

-

M. J-P. VAIRON

Professeur Université Pierre et Marie Curie, Paris

-

M. J-J. VILLENAVE

Professeur ERT-LCPO, Bordeaux

-

À mon mari, Cyril

À ma grand-mère

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Equipe de Recherche Technologique « Chimie de l'Adhésion » du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Y. Gnanou, directeur du LCPO, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir présidé le Jury de cette thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Messieurs J-P. Vairon, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI et C. Creton, Directeur de Recherche du laboratoire PCSM-ESPCI pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie Mesdames P. Fabre, Directeur de Recherche au CRPP et R. Pirri, Ingénieur de Recherche au Groupement de Recherche de Lacq Atofina, pour leur participation au Jury de cette thèse.

Je désire tout particulièrement remercier mon Directeur de thèse, Monsieur J-J. Villenave, Professeur à l'ENSCP. Je tiens à souligner ses grandes qualités scientifiques et humaines. Les trois années de thèse passées dans son laboratoire auront été formatrices et extrêmement enrichissantes.

Un grand merci à Monsieur E. Papon, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour la co-direction de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Philippe Tordjeman, Professeur de l'Université Montpellier II, pour avoir suivi ma thèse avec intérêt.

Je voudrais remercier Messieurs M. Bourrel, G. Meunier, chefs de service et P. Gérard, Ingénieur de Recherche du GRL Atofina pour leur accueil et leur aide dans mes travaux. Je voudrais également remercier Mademoiselle F. Landreau pour ses conseils lors des mesures sur le Pégosimètre.

Merci à J.F. Lacoste, J. Scullier et C. Jullien pour leur contribution à l'avancement scientifique de ce travail dans le cadre de leurs stages Ingénieur – DEA.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur D. Leclercq, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour ses conseils permanents et efficaces et pour la grande sympathie qu'il sait faire partager.

Que P. Nonier trouve dans ces quelques lignes toute la sympathie que je lui porte. Merci d'avoir été à l'écoute de toutes mes demandes, alors que j'étais déjà en territoire étranger.

Je tiens à remercier tous les membres de la Société RESCOLL. José, Isabelle, Pierre, Bénédicte, William et Catherine, recevez toute ma reconnaissance et mes encouragements pour l'avenir de la Société.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du LCPO et à toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à l'accomplissement de mon travail.

***MODELISATION D'ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION
CORRELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES DE TACK DE
COPOLYMERES ACRYLIQUES SYNTHETISES PAR VOIE
RADICALEIRE EN EMULSION***

SOMMAIRE

Introduction	1
Première Partie	
Chapitre I : Propriété de Tack des Adhésifs Sensibles à la Pression	5
I Présentation	6
I-1 Familles de PSA	6
I-1-1 Formulations	6
I-1-2 PSA acryliques	7
I-2 Matérialisation du tack	8
I-2-1 Evaluation des propriétés d'un PSA	8
I-2-2 "Probe Tack"	11
I-2-3 Courbe de tack	15
II Modélisation du comportement des PSA	18
II-1 Expression de G_{tack}	18
II-1-1 Approche thermodynamique	18
II-1-2 Approche rhéologique	19
II-2 Viscoélasticité des PSA	21
II-2-1 Considérations générales	21
II-2-2 Propriétés viscoélastiques des PSA et température	22
II-2-3 Equivalence Temps - Température	22
II-2-4 Paramètres tirés des courbes rhéologiques	24
II-3 Corrélations entre propriétés des PSA et courbe rhéologique	26
II-3-1 Temps et fréquences caractéristiques	26
II-3-2 Valeurs des modules aux temps caractéristiques	26
II-3-3 Application aux différents types de tests	28
II-3-4 Conclusions	32
III Sélection de méthodes et de moyens d'obtention et de caractérisation des PSA	33
III-1 Critères de tack	33
III-1-1 Paramètres expérimentaux	33
III-1-2 Paramètres moléculaires et structuraux	39
III-1-3 Eléments de formulation des PSA	44
III-1-4 Liste des principaux critères de tack	45
Remarque : Structuration des films PSA	46
III-2 Mode de caractérisation des films PSA	47
III-2-1 Obtention des films	47
III-2-2 Caractéristiques de surface des films	48
III-2-3 Comportements thermodynamique et thermomécanique des films	50
III-2-4 Propriétés d'usage des PSA	55
IV Conclusion	60
Références bibliographiques	62

Deuxième Partie :

Copolymérisation en émulsion du système MMA-AEH	67
Chapitre II : Considérations générales	69
I Mécanismes et cinétiques en polymérisation en émulsion	70
I-1 Formation et croissance des particules polymères	70
I-1-1 Nucléation	70
I-1-2 Croissance des particules polymères	72
I-1-3 Fin de la polymérisation	72
I-2 Paramètres clés de la polymérisation en émulsion	73
I-2-1 Cinétique de polymérisation	73
I-2-2 Limites du modèle théorique	74
I-3 Réactifs en copolymérisation en émulsion	75
I-3-1 Monomères	75
I-3-2 Amorceurs	75
I-3-3 Emulsifiants	76
I-3-4 Agents régulateurs du pH (milieu tampon)	76
I-3-5 Agents de transfert de chaîne	76
I-4 Cinétique de la copolymérisation	77
II Copolymérisation MMA-AEH en émulsion	79
II-1 Techniques expérimentales	80
II-1-1 Conditions opératoires	80
II-1-2 Caractérisation cinétique	81
II-1-3 Caractérisation du latex	82
II-1-4 Analyse du polymère	83
II-2 Mécanisme de la copolymérisation MMA-AEH	88
II-2-1 Amorceur (KPS)	88
II-2-2 Emulsifiant (SDS)	92
II-2-3 Extrait sec du latex	95
II-2-4 Agent de transfert de chaînes (CTA)	99
II-2-5 Structure locale du copolymère.	102
III Conclusion	107
Références bibliographiques	109
Chapitre III : Structuration contrôlée des latex MMA-AEH	111
I Procédés semi-continus de copolymérisation en émulsion	112
I-1 Classification	112
I-1-1 Semi-continu affamé	112
I-1-2 Semi-continu pseudo affamé	113
I-1-3 Procédé par voie ensemencée	113
I-2 Aspects théoriques	114
I-2-1 Facteurs thermodynamiques	114
I-2-2 Facteurs cinétiques	116
I-2-3 Paramètres de structuration des latex	117
I-3 Conclusion	123
II Procédés semi-continus : étude expérimentale	123
II-1 Elaboration de particules homogènes	123
II-1-1 Débit constant du mélange des comonomères	124
II-1-2 Optimisation du mode d'addition des monomères	134
II-1-3 Conclusions	137
II-2 Particules à gradient de composition	138
III Conclusion	142
Références bibliographiques	145

Troisième Partie :

Corrélations entre procédé de synthèse des latex et propriétés des films PSA

147

Chapitre IV :

Caractéristiques des films copolymères MMA-AEH 50/50

149

I Préparation des films

150

I-1 Etape de concentration 151

I-2 Etape de déformation 151

I-3 Etape de maturation 152

II Caractéristiques de surface des films

153

III Comportement thermodynamique des films

154

IV Comportement thermomécanique des films

158

IV-1 Balayage en température 158

IV-2 Balayage en fréquence : courbe maîtresse 160

V Propriétés d'usage des PSA

163

V-1 Pelage 163

V-2 Propriétés de tack 165

VI Conclusion

169

Références bibliographiques

173

Chapitre V :

Modulation des propriétés de tack des copolymères MMA-AEH

175

I Elaboration des latex MMA-AEH

176

I-1 Procédé batch 177

I-2 Procédés semi-continus 179

I-2-1 Procédé SC Batch : MMA/AEH = 50/50 180

I-2-2 Procédé SC Homogène : MMA/AEH = 30/70 181

I-2-3 Procédé SC Gradient : MMA/AEH = 30/70 182

II Caractérisation des copolymères

184

II-1 Caractéristiques moléculaires 184

II-2 Caractéristiques "microscopiques" des films 185

II-2-1 Paramètres d'énergie libre de surface 185

II-2-2 Analyse des films en AED 186

II-3 Caractéristiques "macroscopiques" des films 187

II-3-1 Paramètres structuraux 187

II-3-2 Analyse du comportement en fréquence des films 190

III Propriétés de tack

193

III-1 Influence du procédé d'élaboration des latex 193

III-2 Influence de la composition 196

III-2-1 Aire de contact réelle (% $S_{réel}$) 196

III-2-2 Force de tack (F_{tack}) 197

III-2-3 Contrainte de tack (σ_{tack}) 199

III-2-4 Energie de tack (G_{tack}) 200

III-2-5 Allongement maximal (l_{max}) 201

III-3 Influence de la température 202

III-4 Influence de la structure locale des chaînes sur le tack 206

IV Correlations Rhéologie - Propriétés de tack	208
IV-1 Influence de la composition	209
IV-1-1 Films SC Gradient	209
IV-1-2 Films SC Homogène	210
IV-1-3 Films Batch	211
IV-2 Influence de la température	212
V Conclusion	213
Conclusion générale	215
Annexes	i
Annexe 1 : Corrélations bidimensionnelles RMN ^1H-^1H et ^1H-^{13}C	iii
Annexe 2 : Calcul théorique des fractions de diades et triades formées par copolymérisation du MMA et de l'AEH	vii
Annexe 3 : RMN ^1H des copolymères élaborés suivant les procédés SC Homogène, Batch et SC Gradient	ix
Annexe 4 : Protocoles SC Homogène et SC Gradient pour des copolymères de composition MMA/AEH variable	xi
Annexe 5 : Courbes maîtresses des films issus de latex de composition MMA/AEH variable, préparés selon les différents protocoles	xv

ABREVIATIONS

AA	Acide acrylique
ABu	Acrylate de butyle
AcV	Acétate de vinyle
AED	Analyse Enthalpique Différentielle
AEH	Acrylate de 2-éthylhexyle
AM	Acrylate de méthyle
AMA	Acide méthacrylique
a_T	Facteur de translation
CMC	Concentration micellaire critique
CTA	Agent de transfert de chaînes
D_p	Diamètre moyen des particules
E	Module élastique
ES	Taux d'extrait sec
EVA	Poly(éthylène-co-acétate de vinyle)
f₁ - f₂	Fréquence de séparation - Fréquence de mise en contact
F_c	Force de compression lors des tests de tack
f_{MMA}, f_{AEH}	Fraction molaire d'unités MMA, AEH sous forme monomère
F_{MMA}, F_{AEH}	Fraction molaire d'unités MMA, AEH incorporées dans une chaîne polymère
F_{AEH}[*]	Fraction molaire critique d'AEH marquant la transition entre rupture adhésive/cohésive lors des tests de tack
F_{AEH}^{max}	Fraction molaire d'AEH correspondant aux valeurs maximales d'énergie de tack
F_{tack}	Force de tack
G'	Module de Conservation (cisaillement)
G''	Module de Perte (cisaillement)
G'[*], G''[*]	Valeurs de G', G'' optimales pour les propriétés de tack
G_c	Energie critique de propagation de fissure
GMA	Méthacrylate de glycidyle
G_n⁰	Module de conservation au plateau viscoélastique
G_{tack}	Energie de tack
h	Epaisseur de l'adhésif
IBMA	Isobutoxyméthyl acrylamide
I_p	Indice de polymolécularité (masses molaires de chaînes macromoléculaires)
IPN	Indice de polymétrie (taille de particules polymères)
JKR (Test)	Réseaux interpénétrés
k_{ij}	Test "Johnson, Kendall et Roberts"
k_p	Constante de copolymérisation d'unités monomères j sur des unités radicalaires i
KPS	Constante globale de polymérisation
LAC	Persulfate de potassium
I_{max}	Chromatographie d'adsorption liquide
MAA	Allongement maximal
M_c	Méthacrylate d'allyle
M_e	Masse molaire moyenne entre points de réticulation
MFT	Masse molaire moyenne entre enchevêtrements
M_n	Température de filmification
[M]_p	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Concentration en monomère dans les particules
MMA	Masse molaire moyenne en masse
MOTT	Méthacrylate de méthyle
	Mechano-Optical Tack Tester

\bar{n}	Nombre moyen de radicaux par particule
N_p	Nombre de particules par unité de volume
NR	Natural Rubber (caoutchouc naturel)
PAcV	Poly(acétate de vinyle)
PAEH	Poly(acrylate de 2-éthylhexyle)
PBA	Poly(acrylate de n-butyle)
PBu	Polybutadiène
PBuMA	Poly(méthacrylate de butyle)
P_c	Pression de contact lors des tests de tack
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène glycol)
PIB	Polyisobutène
PiBuMA	Poly(méthacrylate d'isobutyle)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PSA	Pressure Sensitive Adhesive - Adhésif Sensible à la Pression
r_{ij}	Rapport de réactivité du radical i sur le monomère j ($= k_{ii}/k_{ij}$)
R_m	Vitesse d'alimentation en monomère
RMN ($^1H, ^{13}C$)	Résonance magnétique nucléaire (du proton, du carbone)
R_p	Vitesse de polymérisation
R_{pMMA}, R_{pAEH}	Vitesse d'incorporation des unités MMA, AEH
S	Styrène
SAFT	Shear Adhesion Failure Temperature
SBR	Styrene Butadiene Rubber - caoutchouc styrène-butadiène
SBS	Styrène-Butadiène-Styrène
SDS	Dodécyl sulfate de sodium
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SIS	Styrène-Isoprène-Styrène
$\%S_{réel}$	Pourcentage réel d'aire de contact prisme /adhésif
$\tan\delta$	Facteur d'amortissement ($= G''/G'$)
t_c	Temps de contact lors des tests de tack
$T_g - \Delta T_g$	Température de transition vitreuse - Domaine de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
T_m	Température de tack maximal
UV	rayonnement Ultra-Violet
VEL	Domaine de Viscoélasticité linéaire
$v_{sép}$	Vitesse de séparation
W_{adh}	Travail thermodynamique d'adhésion
W_{coh}	Energie de cohésion d'un liquide
WLF (loi)	Loi de superposition William, Landel et Ferry
δ	Angle de perte
γ_l	Tension superficielle d'un liquide l
γ_s	Energie libre de surface d'un solide s
$\sqrt{\gamma^+}, \sqrt{\gamma^-}$	Composantes acide et basique de l'énergie libre de surface
$\sqrt{\gamma^{LW}}$	Composante dispersive de l'énergie libre de surface
ϕ_m	Fraction volumique de monomère dans les particules
ϕ_p	Fraction volumique de polymère dans les particules
$\omega_1 - \omega_2$	Fréquence de séparation - Fréquence de mise en contact
σ_{cav}	Contrainte de cavitation
σ_{tack}	Contrainte de tack
τ_d	Temps de désenchevêtrement ou de relaxation terminal
τ_e	Temps de relaxation entre deux nœuds d'enchevêtrement

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les Adhésifs à Mise en Œuvre Physique (AMOP), pour lesquels le polymère est à la base du joint adhésif et existe pendant la phase de collage, les adhésifs sensibles à la pression (PSA pour Pressure Sensitive Adhesive) présentent la particularité de se comporter comme des masses solides "molles". Généralement, les PSA sont préalablement enduits sur un support, formant une masse adhésive, dont la cohésion est fixée par ses caractéristiques mécaniques ; les PSA ne peuvent donc pas être étalés à la surface des substrats (contrairement aux bases liquides ou thermofusibles) mais les "mouillent" de façon instantanée par création de liaisons à l'interface, sous l'effet d'une faible pression au verso du support (étiquette, ruban adhésif, pansement, timbre poste, ...).

Cette dualité des qualités requises pour un PSA (à la fois solide et liquide) rend difficile sa caractérisation. Les normes françaises (NF T 76 001) définissent cette situation par le terme "pégosité", mais ne font pas référence à la cohésion. Les normes de l'ASTM (D1878-61T) parlent de "tack" : capacité pour un adhésif d'établir instantanément des interactions d'intensité mesurable avec une surface, sous l'effet d'une faible pression de contact. Bien que cette définition ne distingue pas l'adhésivité (mouillage et étalement) de l'adhérence (tenue mécanique), le "tack" est le terme retenu par la communauté scientifique. Nous adoptons aussi cette terminologie mais en proposant de ne l'appliquer que s'il y a conjonction des deux phénomènes, d'adhésivité et d'adhérence. Pour qualifier l'adhésivité des PSA, nous conservons le terme de pégosité, condition nécessaire au tack et qui, sur le plan scientifique, implique l'étude de la thermodynamique du mouillage et la rhéologie de l'adhésif pendant l'étalement. L'étude du tack fait appel, en plus, à la micro-mécanique des milieux viscoélastiques.

La valeur de la force (ou de l'énergie) requise pour casser les interactions établies à l'interface adhésif/substrat permet de quantifier le tack. Ainsi, un test de tack se partage nécessairement en deux étapes distinctes : la première, étape de mise en contact, au cours de laquelle l'adhésif doit mouiller la surface afin d'établir des interactions à l'interface, implique l'adhésivité du PSA ; la deuxième, étape de séparation, au cours de laquelle les interactions interfaciales sont détruites, implique l'adhérence du PSA. La mesure de la propriété de tack sous-entend donc que la rupture soit du type "adhésive" (se situant à l'interface adhésif/substrat) et non du type "cohésive" (se situant au sein de la masse adhésive).

Les données empiriques fournies par les tests de tack sur des PSA dont les caractéristiques (nature chimique, architecture macromoléculaire, morphologie, ...) peuvent être contrôlées, sont des outils efficaces pour l'établissement de corrélations avec la propriété de tack et donnent accès à une approche plus fondamentale de cette propriété.

Dans cette optique, nous nous sommes préoccupés d'élaborer des PSA modèles dont l'étude des propriétés de tack fournit de nouvelles données expérimentales et contribue à l'établissement des corrélations structure/propriétés. L'élaboration de tels matériaux nécessite la mise au point d'un procédé de synthèse adapté aux critères de tack. Ces critères auraient pu être remplis par formulation d'une base polymère mais nous avons écarté cette possibilité car les adhésifs formulés sont des mélanges complexes de plusieurs composés (base polymère, résine tackifiante, plastifiant, charge, stabilisant,...), dont la contribution propre au tack est

difficile à interpréter. Nous avons préféré élaborer des copolymères pouvant former des matériaux modèles à "tack intrinsèque", exclusivement à base polymère. Pour cela, nous avons choisi d'associer au sein d'un même matériau deux monomères, le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH). La copolymérisation d'unités MMA et AEH offre la possibilité de conjuguer les propriétés des homopolymères correspondants, le PMMA étant rigide et fortement cohésif et le PAEH étant souple et pouvant générer de la pégosité. L'objectif consiste à ajuster le comportement du PSA par contrôle de sa composition et de sa morphologie : en choisissant un procédé de copolymérisation radicalaire en émulsion, il est possible de structurer les particules polymères formées.

Nous devons, dans un premier temps, mettre au point un procédé de polymérisation, puis une méthode d'obtention de films PSA structurés et, finalement, caractériser les films par des techniques pertinentes. A l'issue de ces différentes étapes, les corrélations entre méthodes et techniques de synthèse, caractéristiques moléculaires (échelle nanoscopique) et structurelles (échelle mésoscopique) et propriétés d'application pourront être établies.

Pour présenter notre travail, nous adoptons un plan en trois parties :

La première, constituée du *Chapitre I*, est vouée à la présentation générale des PSA et, à travers une revue bibliographique, à la définition de leurs critères de qualification. Nous en dégageons les méthodes et techniques de caractérisation appropriées à ces matériaux.

La deuxième partie traite de l'élaboration des PSA et est scindée en deux chapitres : le premier, *Chapitre II*, vise à accéder à la connaissance du procédé de polymérisation en émulsion pour le système MMA/AEH, alors que le deuxième, *Chapitre III*, est axé sur le contrôle de la morphologie des particules polymères formées en émulsion. A l'issue de cette partie, nous disposons des outils nécessaires à l'étude des propriétés de tack avec des matériaux polymères modèles et utilisables en tant que PSA.

La troisième partie est consacrée à l'établissement des corrélations entre les structures macromoléculaires, les architectures "supra(macro)moléculaires" et les propriétés d'usage des PSA élaborés. Le *Chapitre IV* concerne les films de composition globale MMA/AEH 50/50 molaire, alors que le *Chapitre V* étend cette étude à des compositions molaires variées, dans le but d'ajuster à volonté les propriétés des PSA.

PREMIERE PARTIE

Chapitre I

PROPRIETE DE TACK DES ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION

PREMIERE PARTIE

Chapitre I

PROPRIETE DE TACK DES ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION

Cette première partie a deux objectifs : le premier est d'identifier les caractéristiques (physiques, physico-chimiques, rhéologiques, mécaniques...) susceptibles de rendre compte de la propriété de tack d'un Adhésif Sensible à la Pression (PSA), définie comme son pouvoir adhésif instantané sur la surface d'un substrat et sa capacité, après une séparation plus ou moins brusque, de ne laisser aucun résidu sur le substrat ; le second est de définir les méthodes et techniques qui nous permettront de quantifier le tack. Pour cela, nous nous appuyons sur les données de la littérature afin de matérialiser puis modéliser le tack. Nous en déduisons ses critères, aussi bien structurels qu'opérateurs, à partir desquels nous définissons la méthodologie de caractérisation.

I PRESENTATION

Nous avons présenté l'ambiguïté du comportement des PSA, qui doivent être capables, comme des liquides, de développer instantanément des interactions d'adhésion avec les substrats mais qui, lors de la séparation, doivent présenter, contrairement aux liquides, une rupture adhésive (à l'interface adhésif/substrat) et non une rupture cohésive (dans l'épaisseur du joint collé).

I-1 FAMILLES DE PSA

Il existe différents types de PSA et selon leurs applications, on distingue :

- les PSA temporaires ou repositionnables (adhésif type Post-it[®] à rupture interfaciale),
- les PSA semi-permanents, efficaces à moyen terme (étiquette, pansement, ...),
- les PSA permanents ou quasi-structuraux, qui donnent des joints fortement résistants à long terme (Hot Melt PSA, ruban adhésif, ...).

I-1-1 Formulations (*Satas D., 1989*)

Les qualités contradictoires requises pour les PSA (liquide de faible viscosité lors de la mise en contact, matériau élastique de forte cohésion pendant l'utilisation) impliquent obligatoirement que ceux-ci soient des matériaux viscoélastiques, à base polymère. Pour moduler leurs propriétés, la formulation est généralement envisagée : la base polymère apporte la cohésion à la formulation pendant que les additifs, principalement des résines tackifiantes et des plastifiants, améliorent respectivement le tack et les caractéristiques mécaniques.

Différents types de polymères ou copolymères entrent dans la constitution des PSA :

- les polyacrylates, pour lesquels la formulation n'est pas toujours nécessaire,
- les polysiloxanes réticulés, utilisables dans une large gamme de température et matériaux de choix dans le domaine médical,
- les polydiènes, tels que le caoutchouc naturel (NR) ou le polyisoprène synthétique, les copolymères statistiques de styrène-butadiène (SBR), pour lesquels l'ajout d'une résine tackifiante est nécessaire,

- les copolymères à bloc styrène-diène, tel le styrène-isoprène-styrène (SIS), pour lesquels il est courant d'utiliser deux types de résines tackifiantes, l'une compatible avec le styrène et l'autre avec le diène,
- les autres bases polymères : poly(vinylméthyléther), polyisobutène (PIB), poly(acétate de vinyle) (PACV), poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA).

En respectant les impératifs d'optimisation des quantités, les principaux effets des additifs sont :

- pour les plastifiants (cires), la diminution du module élastique E et de la température de transition vitreuse T_g de la base polymère : ils apportent ainsi au joint souplesse et tenue au choc ; ces agents, parfois peu compatibles avec le polymère, peuvent présenter l'inconvénient de migrer vers l'interface et d'y créer une couche de faible cohésion,
- pour les résines tackifiantes, l'apport d'une meilleure adhésivité ; ces résines sont des dérivés de la colophane, des polyterpènes ou des résines hydrocarbonées, dont la masse molaire est choisie afin d'avoir la meilleure compatibilité possible avec la masse adhésive. (*Sheriff M., 1973 ; Kamagata K., 1971, Kim H.-J., 1995*)

I-1-2 PSA acryliques

Les PSA acryliques font l'objet de nombreux brevets (*Kiehlbauch R.A., 1991 ; de Hullu J.G., 1997 ; Zhao C.L., 1997 ; Chang M.-C., 1985 ; Schuler B., 1996, ...*). Ce sont souvent des copolymères constitués :

- d'unités à longue chaîne carbonée qui apportent le pouvoir collant instantané, tels l'acrylate de butyle (ABu) ou l'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH),
- d'unités qui confèrent de la cohésion, tels l'acétate de vinyle (AcV), le méthacrylate de méthyle (MMA) ou le styrène (S),
- d'unités fonctionnelles qui établissent des interactions inter- ou intra-chaînes, tels l'acide acrylique (AA) ou méthacrylique (AMA), ou qui favorisent une réticulation chimique dans la masse adhésive, tels le méthacrylate de glycidyle (GMA) ou le méthacrylate d'allyle (MAA).

La grande diversité chimique des unités constitutives permet, en ajustant leurs proportions respectives, d'accéder à des copolymères ayant les propriétés de PSA, sans nécessairement avoir recours à la formulation. Cette caractéristique nous intéresse

particulièrement puisqu'elle permet d'imaginer des matériaux modèles pour des études de corrélation structure chimique/propriétés.

Les PSA acryliques sont commercialisés en solution, en émulsion aqueuse ou sous forme thermofusible ; compte tenu des nouvelles législations visant à diminuer la teneur en composés organiques volatils, la production d'adhésif en solution est concurrencée par le procédé de polymérisation en émulsion, qui a été retenu dans la suite de notre étude.

I-2 MATERIALISATION DU TACK

Les tests de tack devraient, par définition, quantifier la capacité du PSA à établir des liaisons instantanément avec la surface des substrats. Il n'existe pas de test répondant exactement à cette définition et il s'agit en général de mesurer la force exercée pour rompre les liaisons créées. De plus, comme le test doit être représentatif de l'application de chaque PSA, les premières mises en évidence du tack, développées en milieu industriel, étaient plutôt qualitatives, utilisées comme moyen de comparaison avec des adhésifs de référence.

Actuellement, un PSA commercial est testé selon trois voies :

- le pelage, pour tester les propriétés d'**adhésion** aux temps longs,
- la résistance au cisaillement, pour tester la **cohésion** du joint adhésif,
- le **tack**, ou "collant instantané", déterminant le pouvoir adhésif aux temps courts.

Ces trois tests sont complémentaires, puisqu'ils évaluent les trois propriétés fondamentales (adhésion, cohésion et "collant instantané") des PSA. D'un point de vue plus théorique, l'analyse du seul test de tack peut être la source de données intrinsèques au PSA, impliquant les trois propriétés précédemment énoncées.

I-2-1 Evaluation des propriétés d'un PSA

I-2-1-1 Test d'adhésion

Le *pelage* (Figure I-1) consiste à décoller une bande adhésive (d'épaisseur h et de largeur b) d'un substrat rigide, en exerçant une traction (d'intensité F) sur un support souple (sur lequel le PSA a été préalablement enduit) à une vitesse (v) et sous un angle ($\alpha = 90^\circ$ ou 180°) déterminés (Norme PSTC-1M).

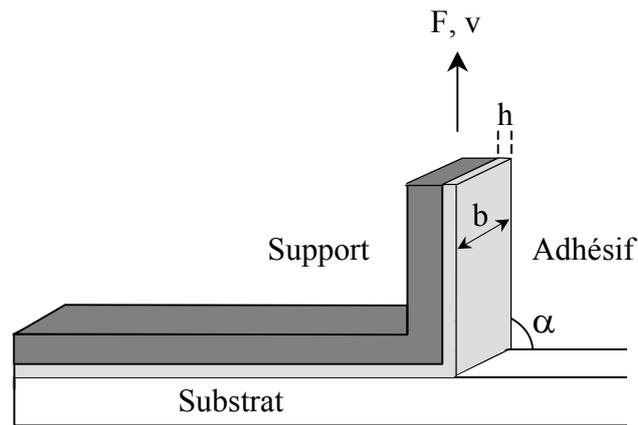


Figure I-1 : Test de pelage

Le résultat est une force par unité de longueur (quotient de F par b) qui dépend très fortement de la géométrie du test : nature chimique et module élastique du support et du substrat, vitesse et angle de pelage, épaisseur de l'adhésif.

I-2-1-2 Test de cohésion

Le test de *résistance au cisaillement* évalue la résistance au fluage de l'adhésif en cisaillement. Une bande de cet adhésif (PSA enduit sur un support) est collée sur un substrat rigide et l'assemblage est soumis à la sollicitation constante statique d'une masse m (**Figure I-2**). On mesure le temps nécessaire à la rupture de l'assemblage par fluage. Ce test est parfois réalisé à température variable. On parle alors de test de SAFT : Shear Adhesion Failure Temperature (*Norme PSTC-7M*).

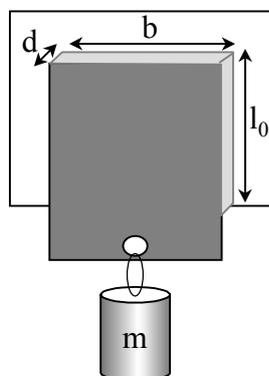


Figure I-2 : Test de résistance au cisaillement

I-2-1-3 Tests de Tack

Le test de tack le plus couramment utilisé en milieu industriel est le *tack à la bille*, ASTM D3121-94 (Figure I-3), qui évalue la capacité d'un adhésif à freiner le roulement d'une bille, lancée dans des conditions fixées.

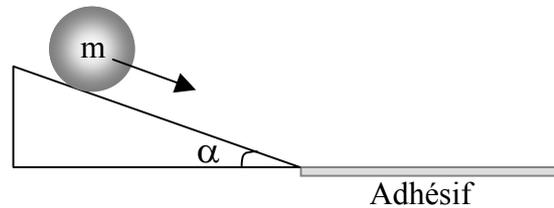


Figure I-3 : Tack à la bille

Ce test évalue la distance parcourue par la bille sur la bande adhésive (Mizumachi H., 1985 ; Cantor A.S., 2000 ; Johnston J., 1983). La mise en œuvre de ce test est simple, reproductible et peu coûteuse mais les conditions utilisées (masse de la bille, angle du plan incliné) varient entre les différents fabricants afin d'obtenir une bonne sensibilité du test par rapport aux propriétés des adhésifs : les résultats ne sont donc généralement que qualitatifs.

Un autre test de tack, le *loop tack* ou *tack à la boucle*, ASTM D6195-97, mesure la force maximale à exercer pour séparer une bande adhésive souple mise en contact avec une surface déterminée d'un substrat (Figure I-4). La difficulté de contrôle de l'aire d'adhésif réellement en contact avec le substrat est un facteur limitant de ce test (Williams N.L., 2000). De plus, la nature du support flexible influence fortement l'étape de séparation.

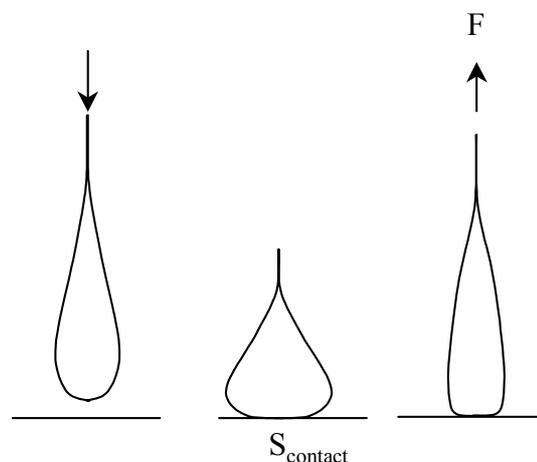


Figure I-4 : Tack à la boucle

I-2-2 "Probe Tack"

La mise au point d'essais dont les paramètres sont mieux contrôlés que le déplacement d'une bille ou le collage aléatoire d'une bandelette s'avère nécessaire à la caractérisation des PSA. Les méthodes dites de *Probe Tack* ont été développées dans ce but : elles visent à accéder aux données techniques intrinsèques à l'adhésif et font l'objet essentiel de notre revue bibliographique.

Le principe de ces tests consiste à mettre en contact la surface d'un poinçon rigide avec un film adhésif plan et à enregistrer l'évolution de la force au cours de l'étape de séparation. L'intégration de la courbe représentant la force en fonction du déplacement du poinçon conduit à l'énergie de tack. Le test permet de faire varier de nombreux paramètres expérimentaux (température, vitesse de mise en contact, temps et pression de contact, vitesse de séparation, nature chimique, rugosité et géométrie du poinçon), conduisant ainsi à la détermination de paramètres fondamentaux pour la compréhension du phénomène de tack. La géométrie du poinçon est, soit plane, soit sphérique (*Figure I-5*) : ceci implique des différences de distribution des contraintes appliquées sur la surface de l'adhésif, plus homogène et moins complexe pour la géométrie plane et plus propice à la réduction des défauts de contact adhésif/poinçon pour la géométrie sphérique.

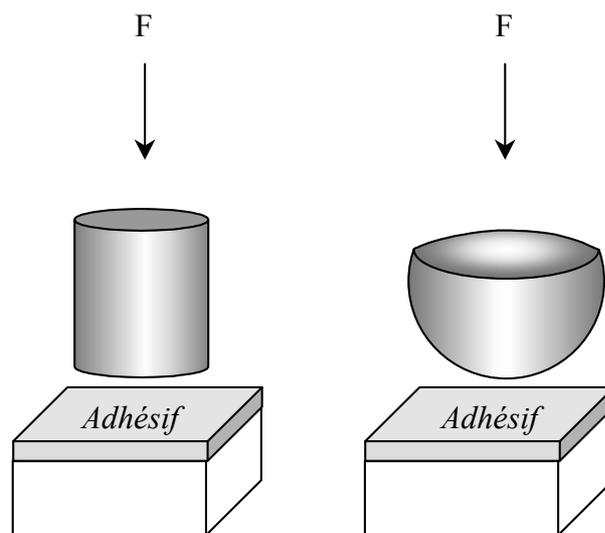


Figure I-5 : test de probe tack avec un poinçon plat ou sphérique

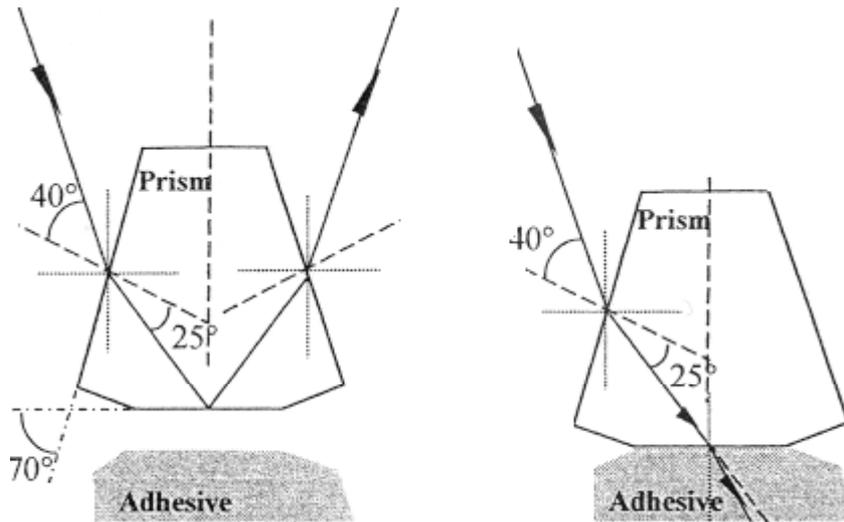
Les mécanismes de mise en contact et de séparation sont distincts, selon la géométrie utilisée, mais des données identiques sont extraites des courbes de tack (évolution de la force au cours du temps) pour l'interprétation des propriétés des adhésifs.

I-2-2-1 Probe Tack à poinçon plat

Le test utilisant un poinçon plat est répertorié par la norme *ASTM D2979-00* relative aux premiers dispositifs expérimentaux : "Polyken Probe Tack TM" (*Hammond F.H., 1964*). De nombreuses améliorations ont été apportées en fonction de la spécificité des recherches effectuées. Elles concernent principalement l'ajout d'une enceinte thermorégulée (*Zösel A., 1985*), afin d'étudier l'influence de la température sur les propriétés de tack des PSA, ainsi que le contrôle et/ou la mesure de l'aire réelle de contact. En effet, une difficulté majeure du test de Probe tack à poinçon plat réside dans l'établissement d'un parallélisme parfait entre les deux surfaces planes entrant en contact, ceci afin d'appliquer une pression homogène sur toute la surface de l'adhésif et d'avoir une aire de contact complète. En fonction du système poinçon/adhésif mis en jeu, des défauts de collage subsistent et l'un des principaux enjeux est de pouvoir déterminer précisément l'aire de contact réellement établie. Les montages donnant accès à cette donnée sont à l'origine d'une avancée importante pour la caractérisation des PSA. Ils concernent :

- soit le traitement des images de l'enregistrement vidéo de l'interface adhésif/substrat (*Lakroust H., 1999*), complété par l'observation latérale du film ; les images sont corrélées à l'évolution de la force au cours du test et permettent d'étudier de façon précise les micromécanismes impliqués lors du décollement,
- soit la réflexion d'un faisceau lumineux à travers un prisme (*Figure I-6*), utilisé comme poinçon (*Favre J.P., 1980 ; Tordjeman Ph., 2000*) ; le "pégosimètre à prisme" ou "Mechano-Optical Tack Tester (MOTT)" permet à tout instant de relier la force de décollement à la surface effective de collage.

Dans le cas du MOTT, l'ensemble mécanique est constitué d'un capteur de force relié au prisme (en quartz) venant s'appliquer sur l'échantillon. La partie optique associée au prisme permet de mesurer la surface de collage, en s'appuyant sur la réflexion, partielle ou totale, d'un faisceau lumineux dirigé sur la surface de l'adhésif : à l'emplacement où le contact prisme/adhésif est assuré, la lumière transmise est absorbée par la masse adhésive, alors que dans les régions où un défaut de collage subsiste, la lumière est totalement réfléchie.



Pas de contact = réflexion totale Contact parfait = réfraction et absorption

Figure I-6 : Principe de mesure de l'aire de contact sur le pégosimètre à prisme (MOTT)

Le taux de lumière non réfléchi donne ainsi une évaluation de l'aire effective de contact ; on accède à l'évolution de l'aire effective en contact pendant les différentes étapes du test et, simultanément, au mode de rupture : dans le cas d'une rupture cohésive, il reste de l'adhésif sur le prisme et le pourcentage de lumière réfléchi est inférieur à 100% en fin de test ; dans le cas d'une rupture adhésive, le faisceau lumineux est totalement réfléchi après la séparation adhésif/prisme. Cet appareillage, utilisé pour les mesures de tack au cours de notre étude, est présenté plus en détails dans la suite de ce chapitre (cf. § III-2-4-2).

I-2-2-2 Probe Tack à poinçon sphérique : test "JKR"

Ce test a été développé par Johnson, Kendall et Roberts, qui ont donné leurs noms au test dit *JKR* (Johnson K.L., 1971). Son intérêt réside dans l'accès à l'origine moléculaire des interactions interfaciales. Le décollement a généralement lieu par propagation de fissure, limitant ainsi les effets volumiques de l'adhésif ; de plus, l'aire de contact est généralement bien maîtrisée et évaluée par la relation entre les dimensions de la sphère rigide venant en contact et la profondeur de pénétration dans l'adhésif (Ahn D., 1996).

La grandeur associée à la propagation de fissure est G , taux de restitution d'énergie ; la rupture interfaciale a lieu pour $G > G_c$, G_c représentant l'énergie critique au-delà de laquelle une fissure amorcée peut se propager. Cette grandeur est liée aux paramètres du test par l'équation :

$$G = \frac{1}{6\pi K a^3} \cdot \left(\frac{K a^3}{R} - P \right)^2$$

$K = (16 E)/9$; E : module élastique de la sphère incompressible ; R : rayon de la sphère ; a : rayon de l'aire de contact sphère/adhésif ; P : pression exercée sur l'adhésif (valeur expérimentale).

Diverses hypothèses limitent le champ d'application de cette relation, notamment celle d'une contribution nulle du volume de l'adhésif à l'énergie de séparation, ce qui implique un comportement élastique linéaire de l'adhésif et une aire de contact restant circulaire pendant la séparation. En pratique, cette hypothèse est vérifiée dans les premiers instants du test ; ensuite la viscoélasticité de l'adhésif intervient dans les processus de séparation.

Les tests JKR peuvent être couplés avec les tests de Probe tack à poinçon plat et donner des résultats complémentaires : les premiers renseignent sur le comportement à l'interface de l'adhésif et les seconds renseignent sur la contribution volumique de l'adhésif, aux grandes déformations (*Crosby A.J., 1999 ; Shull K.R., 1999*).

I-2-2-3 Autres types de Probe Tack

Un test original de "nanopégosité" (*Portigliatti M., 2000*) fait l'usage d'une pointe d'AFM (cône dont l'aire de contact mesure 35 nm de diamètre) pour étudier les propriétés de tack à l'échelle nanométrique sur des films de latex. Le mode "contact" permet de contrôler la force normale de contact appliquée ; la fréquence de balayage détermine les vitesses d'approche et de séparation ainsi que le temps de contact. La mesure de la profondeur d'indentation (~ 20 nm) donne une indication de l'aire de contact entre la pointe et l'adhésif. Le comportement de particules de latex ayant différents environnements (multi-couche, mono-couche ou particule isolée) et différentes morphologies (T_g , degré de réticulation et énergie de surface modulés) peut être analysé grâce à l'allure des courbes de tack.

I-2-3 Courbe de tack

La courbe de tack, force en fonction du temps $F(t)$ (Figure I-7) est scindée en deux parties, correspondant aux étapes de compression (force > 0) et de traction (force < 0). La valeur de la force divisée par l'aire de contact maximale ($S_{réel}$) atteinte durant le test (aire mesurée par les dispositifs vidéo ou optique, ou, par défaut, aire totale du poinçon) donne l'évolution de la contrainte appliquée à l'adhésif (σ).

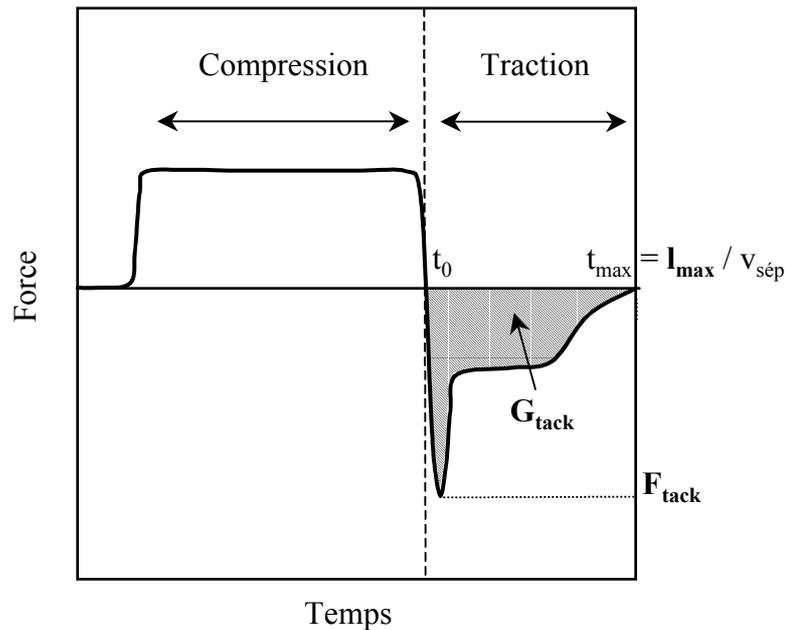


Figure I-7 : Courbe de tack. Détermination de F_{tack} , G_{tack} et l_{max}

Pendant l'étape de traction, le maximum de la courbe de force en fonction du temps représente la force de tack (F_{tack} en N) ou, divisée par $S_{réel}$, la contrainte de tack (σ_{tack} en MPa). Connaissant la vitesse de séparation imposée ($v_{sép}$), l'axe des abscisses peut être exprimé en allongement l ($l = v_{sép} \times t$). Lorsque la séparation est complète, à t_{max} , la force mesurée est nulle et l'allongement correspondant l_{max} est maximal. L'intégrale de la courbe de la contrainte en fonction de l'allongement évalue l'énergie de tack, énergie nécessaire à la séparation de l'assemblage adhésif/poinçon (G_{tack} en J/m^2) calculée selon :

$$G_{tack} = \frac{v_{sép}}{S_{réel}} \cdot \int_{t_0}^{t_{max}} F(t) \cdot dt = \int_0^{l_{max}} \sigma(l) \cdot dl$$

Ainsi, l'analyse de la courbe de tack d'un adhésif conduit aux données : F_{tack} en N ou σ_{tack} en Mpa, G_{tack} en J/m^2 et l_{max} en mm. Elles doivent être associées à l'allure de la courbe pendant la traction et, notamment après le maximum de la force, à l'importance de la

zone de plateau, caractéristique des PSA à énergie de tack élevée : chaque zone de la courbe correspond en effet à des phénomènes précis (Lakroust H., 1999). On distingue différentes zones caractéristiques (Figure I-8) dans la phase de décollement :

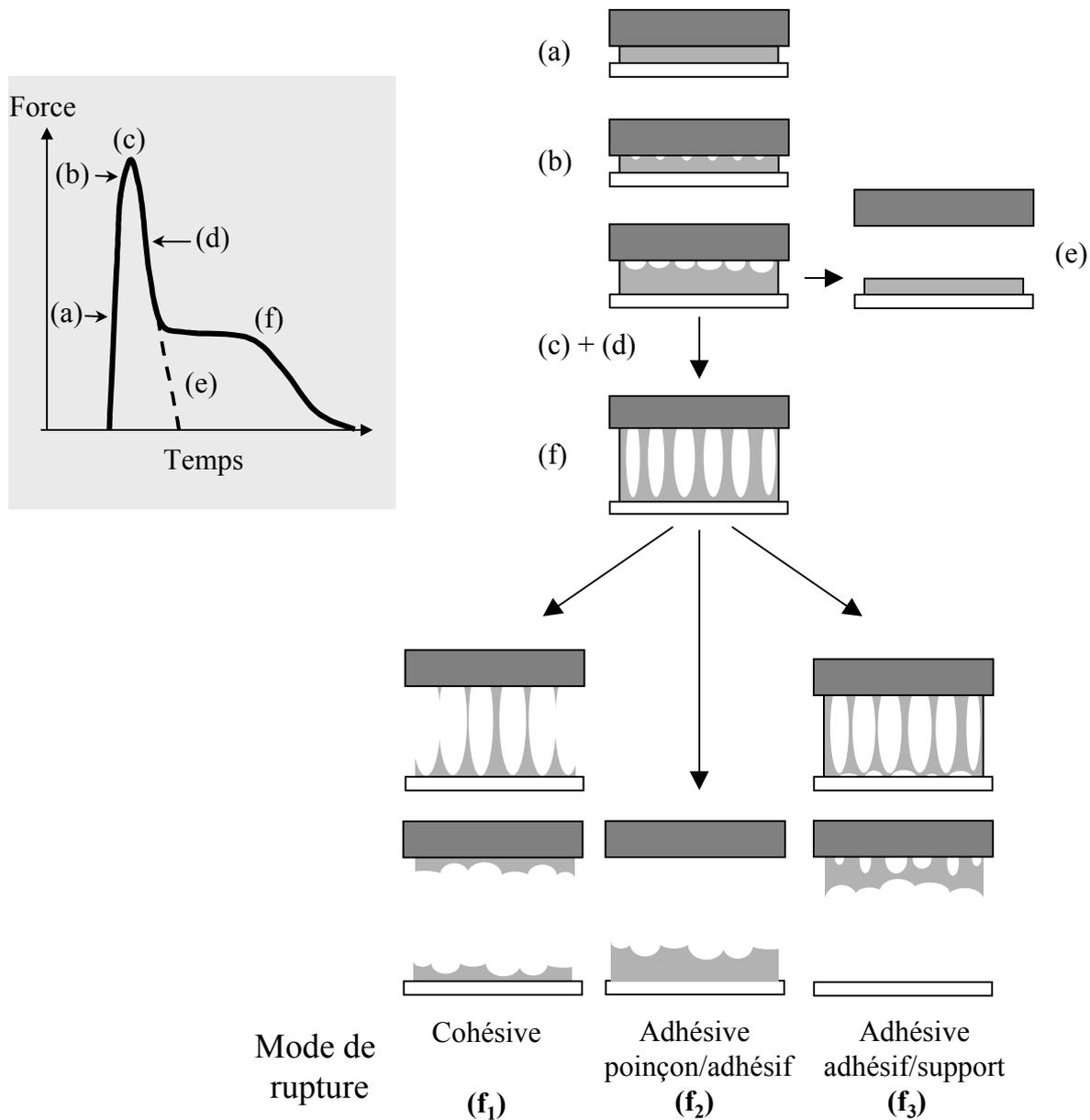


Figure I-8 : Comportement des PSA au cours de l'étape de séparation

- (a)** La force (ou la contrainte) augmente linéairement avec le déplacement du capteur ; ceci correspond à une déformation homogène du film adhésif, qui s'apparente à celle enregistrée lors d'un test de traction sur un matériau élastique.
- (b)** La force varie de façon moins rapide et non linéaire : ceci peut être associé à l'observation de la nucléation de cavités à l'interface adhésif/poinçon (ou très proche de celui-ci),

assimilables à des amorces de fissures interfaciales. L'origine de ce phénomène de **cavitation** serait due à la présence de poches d'air microscopiques, enfermées pendant la mise en contact (Gay C., 1999). L'apparition aléatoire des cavités sur toute l'interface confirme que la mise en contact s'effectue sous une contrainte de compression uniforme. Par ailleurs, la taille des cavités augmente sous l'effet de la pression hydrostatique exercée dans l'adhésif pendant la phase de décollement.

- (c) La force atteint son maximum (F_{tack}), qui correspond à la fin du processus de nucléation de microcavités et au début de la croissance latérale des cavités (dans le plan de l'interface, orthogonal au sens de la traction).
- (d) Alors que les cavités grandissent, la force diminue ; cette chute des valeurs de la contrainte est associée au phénomène de propagation interfaciale des fissures, qui une fois amorcées, se propagent plus ou moins facilement selon les propriétés rhéologiques du volume de l'adhésif et les interactions adhésif/poinçon. L'allure de la courbe de tack dépend alors des propriétés de l'adhésif et des conditions expérimentales du test, impliquant différents modes de rupture.
- (e) Les cavités peuvent croître jusqu'à leur coalescence : dans ce cas, la rupture est interfaciale et la contrainte ne cesse de décroître jusqu'à zéro.
- (f) Les cavités peuvent croître jusqu'à une taille critique des parois, qui s'allongent dans le sens de la traction et laissent place au phénomène de **fibrillation**. Sous l'effet de la dépression dans ces cavités, de l'air pénètre entre les parois qui finissent par se rompre en formant des fibrilles isolées. Les fibrilles se décollent du poinçon par rupture adhésive (f_2) ou cassent par striction, donnant lieu à une rupture cohésive (f_1). Il peut aussi y avoir décollement de l'adhésif de son support (f_3) par nucléation, à proximité de l'interface adhésif/support, de cavités localisées au pied des fibrilles, zone où les contraintes sont particulièrement élevées.

Ces modes de séparation sont corrélés à différentes allures de courbes (Figure I-9) (Zösel A., 1998). Le cas e), correspond à une déformation homogène de l'adhésif : le comportement est de type élastique. Les cas f) matérialisent le processus de fibrillation, caractérisé par l'épaule sur la courbe de tack après le maximum de contrainte. Dans les deux derniers cas, le phénomène de fibrillation s'accompagne de rhéodurcissement (strain-hardening), signifiant que les parois des fibrilles sont très cohésives et que la contrainte nécessaire à leur allongement augmente avec la déformation.

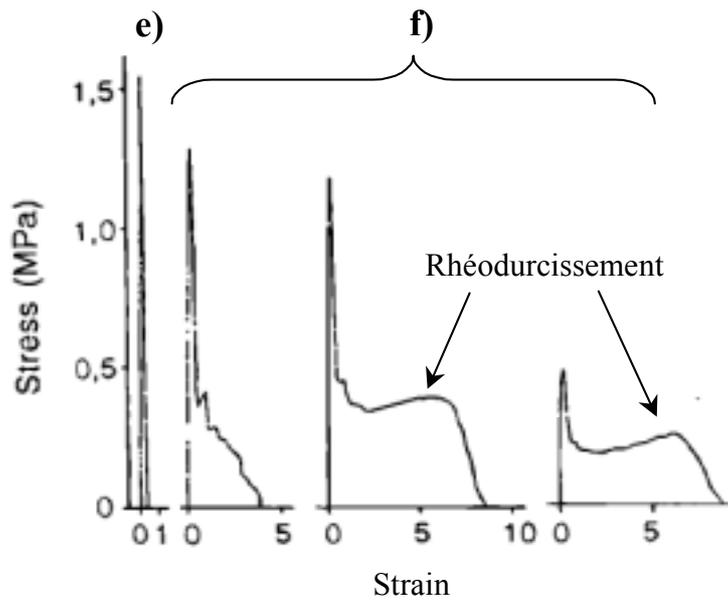


Figure I-9 : Allures des courbes de tack pour différents PSA

II MODELISATION DU COMPORTEMENT DES PSA

La description des phénomènes liés à la séparation de l'assemblage adhésif/poinçon par cavitation, suivie ou non de fibrillation, est à la base de la compréhension de la propriété de tack. Une approche plus théorique permet de modéliser ce comportement en reliant l'énergie de tack aux paramètres fondamentaux de l'adhésif mais aussi aux conditions expérimentales du test.

II-1 EXPRESSION DE G_{TACK}

Toute évaluation du tack suppose la connaissance des forces de liaison établies lors de la phase de contact et du taux de restitution de l'énergie lors de la phase de séparation. Pour définir l'énergie de tack, deux approches complémentaires sont nécessaires : l'une thermodynamique et l'autre rhéologique.

II-1-1 Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique de l'adhésion qualifie le travail (réversible) des forces d'adhésion à l'interface adhésif/poinçon. Elle permet en théorie d'évaluer, à l'aide des

paramètres d'énergie libre de surface, la nature des interactions s'établissant à l'échelle moléculaire entre les deux matériaux.

Dans des conditions d'équilibre thermodynamique, le travail thermodynamique d'adhésion (W_{adh}) entre l'adhésif, se comportant comme un liquide de tension superficielle γ_a , et la surface du poinçon est donné par (*Young T., 1805 ; Dupré A., 1869*) :

$$W_{adh} = \gamma_a \cdot (1 + \cos \theta)$$

θ , angle de contact d'une gouttelette d'adhésif mise en contact avec le poinçon.

Selon la même approche, l'énergie de cohésion d'un liquide (W_{coh}) est donnée par :

$$W_{coh} = 2 \cdot \gamma_a$$

Si W_{adh} est proche de W_{coh} , l'adhésif mouille bien le poinçon, le mouillage étant d'autant plus limité que le coefficient d'étalement λ ($\lambda = W_{adh} - W_{coh}$), terme en principe négatif, est petit.

Le travail thermodynamique d'adhésion de différents PSA sur une même surface peut constituer un moyen utile de classement. En revanche, il ne peut pas quantifier le tack dans la mesure où les valeurs expérimentales de G_{tack} sont supérieures à W_{adh} de plusieurs ordres de grandeur. En effet, l'énergie de séparation de l'assemblage mesurée expérimentalement rend compte des forces interfaciales mais aussi du comportement de la masse adhésive qui subit des pertes d'énergie viscoélastique, provenant de la déformation "en volume" de l'échantillon.

II-1-2 Approche rhéologique

Des travaux (*Kaelble D.H., 1969*) ont clairement mis en évidence, à l'aide de tests de pelage, l'absence de corrélation entre mesures thermodynamiques du travail d'adhésion et résultats expérimentaux : par exemple, des ruptures adhésives sont observées quand la théorie prévoit des ruptures cohésives car les calculs ne tiennent *a priori* pas compte de la dépendance de l'énergie de déformation de l'adhésif vis-à-vis de la vitesse de sollicitation et de la température. Ces études ont montré la pertinence de l'utilisation du principe WLF de superposition temps-température défini par Williams, Landel et Ferry (*Williams M.L., 1955*) pour les polymères viscoélastiques. Ce principe stipule que "les valeurs des modules mesurées à différentes températures sont affines par translation d'un facteur a_T dans l'échelle des temps".

L'expression de l'énergie de tack est constituée de deux termes, l'un reflétant la contribution des interactions interfaciales, l'autre traduisant la contribution viscoélastique de l'adhésif. Une première équation propose (*Gent A.N., 1972*) pour l'énergie d'adhésion :

$$G = W_{adh} \Phi(a_T v)$$

Φ : fonction viscoélastique (fonction de la vitesse de sollicitation v et de la température T), représente la dissipation irréversible d'énergie pour des déformations homogènes de l'adhésif (déformations dans le domaine de viscoélasticité linéaire).

Expérimentalement, lors d'une propagation de fissure à vitesse faible, la contribution interfaciale de l'énergie d'adhésion ne se limite pas aux interactions thermodynamiques (*Shull K.R., 1998*). S'ajoutent aussi des phénomènes d'extraction de chaînes ou d'interactions physiques : le terme interfacial est noté G_0 et tend vers W_{adh} quand la vitesse de propagation de la fissure tend vers 0. Une nouvelle expression de G est alors donnée par :

$$G = G_0 [1 + \Phi(a_T v)]$$

Les tests de pelage conduisent à des expressions de la fonction viscoélastique selon $\Phi(a_T v) = (a_T v)^n$ (*Gent A.N., 1972 ; Kambe H., 1969*) ; n varie de 0,5 à 0,9 selon les caractéristiques rhéologiques du polymère et peut s'exprimer comme $n = F(\delta_1, \delta_2)$, fonction des facteurs de perte δ mesurés aux fréquences de sollicitation pendant le contact (indice 1) et la séparation (indice 2) (*Bates R., 1976*).

Les tests JKR (*Crosby A.J., 1999*) donnent la relation :

$$G(v) = G_0 \cdot \left[1 + \left(\frac{v}{v^*} \right)^n \right]$$

G_0 : contribution interfaciale de l'énergie d'adhésion (égale à 5 J/m^2 , valeur effectivement 100 fois supérieure à un travail thermodynamique d'adhésion) ; v^* : vitesse pour laquelle $G = G_0/2$ (égale à $0,2 \text{ } \mu\text{m/s}$), $n = 0,5$.
(valeurs numériques pour un PSA commercial)

L'expression analytique est ainsi :

$$G(v) = 5 \cdot \left[1 + \left(\frac{v}{0,2} \right)^{0,5} \right]$$

Cette relation est valable uniquement dans le domaine où l'adhésif se comporte comme un matériau élastique linéaire (domaine favorisé par la géométrie du test).

II-2 VISCOELASTICITE DES PSA

Afin d'accéder à la compréhension de l'influence de la viscoélasticité des PSA sur les propriétés de tack, il est nécessaire de pouvoir extraire d'une courbe rhéologique des paramètres fondamentaux, puis de les relier aux comportements des PSA lors des tests d'adhésion, de cohésion et de tack.

II-2-1 Considérations générales

Les PSA sont des matériaux viscoélastiques, pouvant se caractériser par les valeurs des modules de cisaillement G' et G'' , respectivement modules de conservation et de perte. Ces deux modules sont fondamentaux puisqu'ils gouvernent la capacité de l'adhésif à établir des interactions à l'échelle moléculaire pendant la mise en contact par écoulement et à dissiper l'énergie de déformation sous forme de chaleur pendant la séparation, avec une cohésion suffisante permettant d'atteindre une énergie de tack élevée. Ils sont évalués à l'aide d'analyses mécaniques dynamiques réalisées grâce à des rhéomètres.

On applique généralement à l'échantillon une faible déformation harmonique (sinusoïdale) :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \text{ caractérisée par son amplitude } \gamma_0 \text{ et sa fréquence } \omega.$$

La contrainte correspondante est alors donnée par

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

où σ_0 est l'amplitude de la contrainte et δ , le déphasage entre γ et σ .

On définit le module complexe de cisaillement dynamique G^* par :

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot (\cos\delta + i \sin\delta)$$

G^* peut également s'exprimer sous la forme :

$$G^* = G' + i G''$$

G' : module de conservation, représente la composante de G^* qui est en phase avec la sinusoïde et caractérise la réponse élastique du matériau aux sollicitations ; G'' : module de perte, représente la composante de G^* qui est en quadrature de phase et caractérise l'énergie dissipée sous forme de chaleur par frottements dans le matériau ; l'angle de perte δ est donné par : $\tan\delta = G''/G'$, facteur d'amortissement qui quantifie l'importance relative de la composante visqueuse du matériau par rapport à sa composante élastique.

II-2-2 Propriétés viscoélastiques des PSA en fonction de la température

L'allure des courbes de variation de G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de la température est donnée, pour un polymère type (Figure I-10). Le schéma type est caractérisé par différentes zones :

- zone vitreuse, pour laquelle G' est constant et de l'ordre de 10^9 Pa,
- zone de transition, avec, pour point remarquable, la température de transition vitreuse, correspondant au maximum de G'' (ou $\tan\delta$),
- zone de plateau viscoélastique, où G' est constant et de l'ordre de 10^5 à 10^6 Pa,
- zone d'écoulement ou zone terminale, pour laquelle $G' < G''$.

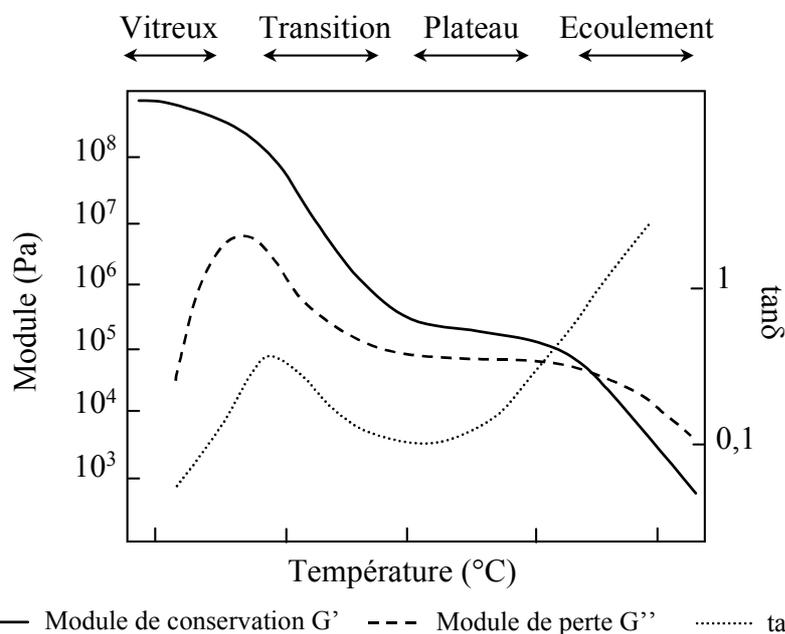


Figure I-10 : Evolution de G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de la température

II-2-3 Equivalence Temps – Température

Les propriétés mécaniques des polymères sont également dépendantes de la vitesse ou de la fréquence de sollicitation, la durée (ou les faibles fréquences) et la température ayant des effets identiques. Cette équivalence a été observée de façon empirique lors de nombreux tests sur des matériaux viscoélastiques (*Gent A.N., 1972*) dans la gamme de température allant de T_g à $T_g + 100^{\circ}\text{C}$. Par exemple, une sollicitation à fréquence élevée (ou aux temps courts) équivaut à une sollicitation à basse température, dans le domaine vitreux, car les chaînes polymères n'ont pas le temps de relaxer l'énergie de sollicitation ; inversement, une sollicitation à fréquence basse (ou aux temps longs) équivaut à une sollicitation à température

élevée, dans la zone d'écoulement, car les chaînes polymères ont de nombreux degrés de liberté et peuvent relaxer l'énergie de déformation.

Les rhéomètres balayent en général des fréquences de 10^{-2} à 10^2 Hz, domaine de fréquence ne permettant pas de retrouver toute la gamme de comportement des polymères. Le principe de superposition temps-température permet d'effectuer des balayages dans ce domaine de fréquences accessibles, à différentes températures T_i , puis de reconstituer la courbe obtenue pour une température de référence $T_{\text{réf}}$, par translation horizontale (d'un facteur a_{T_i}), et translation verticale (d'un facteur b_{T_i}), des fragments de courbe obtenus pour les différentes températures (*Figure I-11*). La courbe maîtresse formée représente le comportement du polymère étudié à la température de référence choisie en fonction des coordonnées réduites ωa_T .

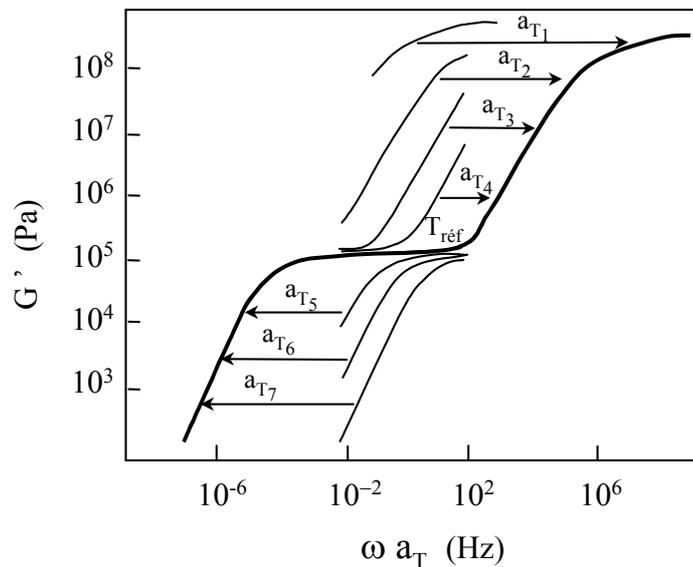


Figure I-11 : Construction de la courbe maîtresse par translations d'un facteur a_{T_i} des segments de courbes i , obtenus sur un domaine de fréquence de 10^{-2} à 10^2 Hz ($T_i < T_{i+1}$)

Les coefficients a_T suivent l'équation WLF (*Williams M.L., 1955*) :

$$\log a_T = -\frac{C_1 \cdot (T - T_{\text{réf}})}{C_2 + (T - T_{\text{réf}})}$$

C_1 et C_2 : constantes caractéristiques du polymère étudié, fonction de l'évolution du temps de relaxation \square , temps nécessaire au polymère pour relaxer une contrainte) avec la température.

Les coefficients b_T sont donnés par l'équation :

$$b(T) = \frac{\rho_{T_{réf}} \cdot T_{réf}}{\rho_T \cdot T} \cong \frac{T_{réf}}{T}$$

ρ : masse volumique du polymère (on néglige en général la variation de masse volumique du polymère entre les températures T et $T_{réf}$).

II-2-4 Paramètres tirés des courbes rhéologiques

Les courbes G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction des coordonnées réduites ωa_T donnent de précieux renseignements sur le comportement du polymère (*Figure I-12*) :

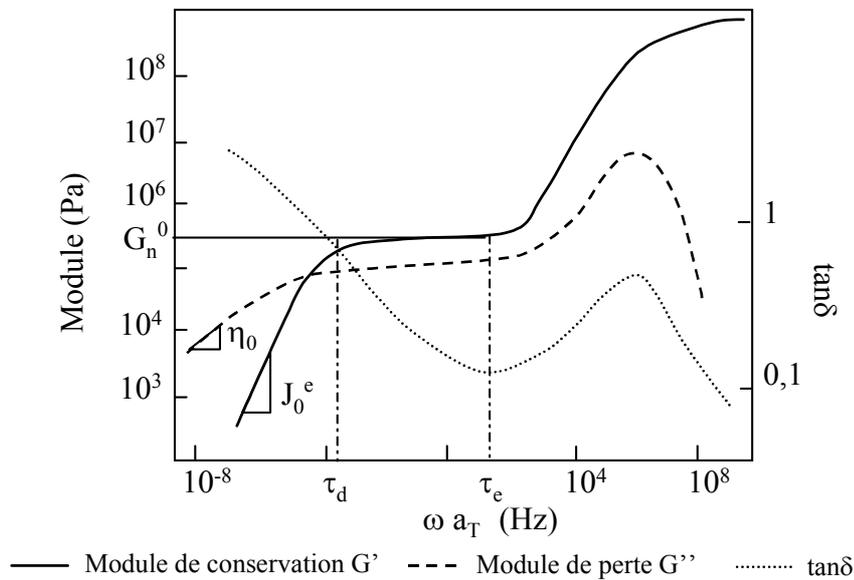


Figure I-12 : Evolution de G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction des coordonnées réduites ωa_T

Dans la zone du plateau viscoélastique, les données remarquables sont :

- τ_e , temps d'enchevêtrement, ou temps de relaxation des chaînes polymères entre deux nœuds d'enchevêtrement :

$$\tau_e \cong \frac{\zeta_0 \cdot N_e^2 \cdot b^2}{kT}$$

ζ_0 : coefficient de friction du monomère ; N_e : nombre moyen d'unités constitutives entre deux nœuds d'enchevêtrement ; b : longueur de l'unité constitutive ; k : constante de Boltzmann.

- G_n^0 , module de conservation au plateau viscoélastique (abscisse τ_e), relié à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements \bar{M}_e , paramètre déterminant pour les propriétés de tack (*Benallal A., 1993 ; Fetters, L.J., 1994 ; Wu, S., 1993*) :

$$\bar{M}_e = \frac{\rho RT}{G_n^0}$$

ρ : masse volumique du polymère ; T : température choisie comme référence pour la construction de la superposition temps-température.

- τ_d , temps de désenchevêtrement ou temps de relaxation terminal, qui représente le temps nécessaire aux chaînes engagées dans un nœud pour se désenchevêtrer ; τ_d est relié à τ_e , par l'équation :

$$\tau_d \approx \tau_e \cdot \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_e} \right)^3$$

Ainsi, la longueur du plateau viscoélastique (déterminée par τ_d), est proportionnelle au cube de la masse molaire moyenne \bar{M} du polymère.

Dans la zone d'écoulement, trois paramètres caractéristiques de la relaxation des chaînes macromoléculaires (*Derail C., 1997*) sont définis. Ils dépendent de la masse molaire moyenne ainsi que de la dispersion des masses molaires :

- η_0 , viscosité limite ou newtonienne :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

- J_0^e , complaisance d'équilibre ou recouvrance élastique du polymère fondu :

$$J_0^e = \frac{1}{\eta_0^2} \cdot \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$

- τ_0 , temps de relaxation maximum de l'adhésif :

$$\tau_0 = \eta_0 \cdot J_0^e$$

L'ensemble des données tirées des courbes rhéologiques sont les paramètres clés pour la compréhension des propriétés de tack d'un adhésif. Elles permettent de dégager des critères viscoélastiques de tack, visant à optimiser les performances des PSA.

II-3 CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES DES PSA ET COURBE RHEOLOGIQUE

Afin d'exploiter les résultats fournis par les tests d'adhésion, de cohésion ou de tack, il convient de les corrélérer avec l'allure des courbes rhéologiques.

II-3-1 Temps – Fréquences caractéristiques

L'établissement d'une corrélation nécessite de trouver un temps (ou une vitesse) pour la sollicitation imposée lors du test, équivalent à une fréquence sur la courbe rhéologique. Pour un test de tack, on considère généralement que le temps de contact est de l'ordre de la seconde, ce qui correspond à une fréquence de sollicitation autour de 1 Hz, alors que, pendant la séparation, la fréquence de sollicitation est généralement plus élevée et correspond à des fréquences de quelques centaines à un millier de Hz. Elle est évaluée par la relation :

$$\omega_1 = v_{\text{sép}} / h_0$$

$v_{\text{sép}}$, vitesse de séparation (en mm/s) et h_0 , épaisseur de l'adhésif (en mm).

II-3-2 Valeurs des modules aux temps caractéristiques

Sur la base d'une observation empirique (*Dahlquist C.A., 1966*) de tests de tack effectués à différentes températures et par conséquent à différentes valeurs de modules, Dahlquist a énoncé : "*Definite deterioration of tack sets in when the compliance drops below $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{dyne at one second}$ ". Ce seuil, depuis nommé "Critère de Dahlquist", signifie que de bonnes propriétés de tack pour un adhésif impliquent un module élastique E inférieur à 10^6 Pa (ou $G' = E/3$, inférieur à $3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) après une seconde, temps caractéristique de contact.*

La quantification de l'approche de Dahlquist nécessite de connaître le comportement rhéologique de l'adhésif, à la température d'usage, au moins pour les deux fréquences caractéristiques du test (*Figure I-13*) et propose une nouvelle expression de l'énergie de tack d'un adhésif sous la forme :

$$G \propto W_{\text{adh}} \cdot B \cdot D$$

W_{adh} : travail thermodynamique d'adhésion ; B : terme relatif à la cinétique de la mise en contact, considéré constant, quand le critère de Dahlquist est rempli, et proportionnel à l'inverse de $G'(\omega_2)$; ω_2 : fréquence de mise en contact ; D : perte d'énergie par dissipation viscoélastique lors de la séparation, proportionnelle à $G''(\omega_1)$; ω_1 : fréquence de séparation (*Yang H.W.H., 1995*).

Ainsi, l'énergie de tack G_{tack} s'écrit :

$$G_{tack} \propto W_{adh} \cdot \frac{G''(\omega_1)}{G'(\omega_2)}$$

Cette expression a été vérifiée, notamment par des tests de pelage à différentes vitesses de séparation, pour des adhésifs acryliques, et montre qu'une valeur élevée du rapport $G''(\omega_1)/G'(\omega_2)$ est favorable à l'énergie d'adhésion.

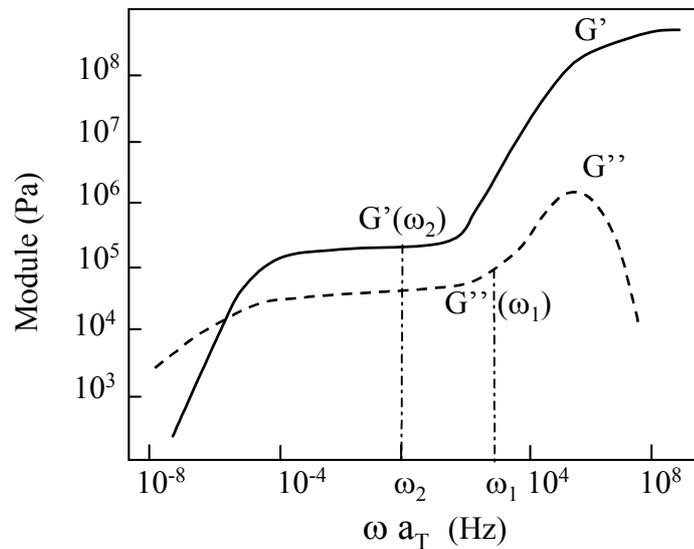


Figure I-13 : Modules associés aux fréquences de mise en contact ω_2 et de séparation ω_1

En s'appuyant sur l'expression de G_{tack} , on a pu établir une fenêtre viscoélastique (Chang E.P., 1991) dans l'espace de coordonnées G' , G'' . Les quatre "coins" ont pour coordonnées $[G'(\omega_i); G''(\omega_j)]$, avec $i, j = 1, 2$; les valeurs de G' et G'' sont généralement comprises entre 10^3 et 10^6 Pa pour les différentes applications des PSA, avec un optimum pour le domaine $10^4 - 10^5$ Pa, en accord avec le critère de Dahlquist (Figure I-14).

Ainsi, connaissant les valeurs des modules aux deux fréquences ω_1 et ω_2 caractéristiques du test (valables pour les tests de résistance au cisaillement, de pelage et de tack), les propriétés de l'adhésif et les applications envisageables peuvent être déterminées. Cette approche ne donne que des renseignements limités, qui ne peuvent remplacer la courbe rhéologique complète; elle permet néanmoins de qualifier rapidement les adhésifs et de comparer leur comportement, à fenêtre viscoélastique équivalente.

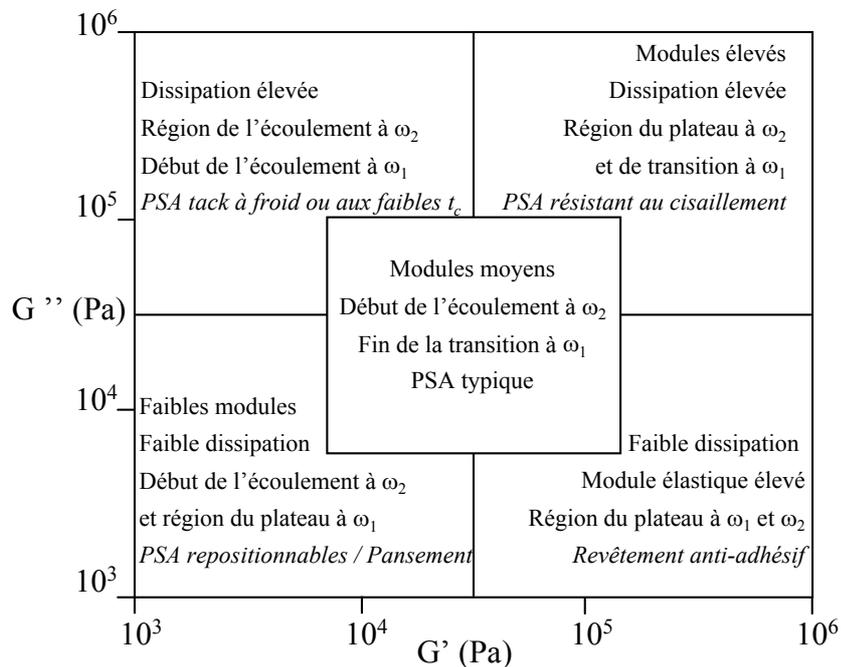


Figure I-14 : Concept de la fenêtre viscoélastique

Il convient aussi de noter que la courbe rhéologique n'a de sens que pour les faibles déformations (domaine de viscoélasticité linéaire) alors que les adhésifs sont parfois soumis à de très grandes déformations en utilisation ou durant le test (cas d'apparition de fibrilles notamment) : la corrélation entre les deux modes de caractérisation, rhéologique et tests des PSA, est donc complexe mais les deux approches sont complémentaires (Verdier C., 1998).

II-3-3 Application aux différents types de tests

II-3-3-1 Test d'adhésion (pelage)

Le test de pelage donne des renseignements sur le comportement à temps de contact long. En appliquant le principe de superposition temps-température, on obtient une courbe maîtresse de pelage à une température de référence donnée, en fonction de $a_{TVsép}$ (Figure I-15).

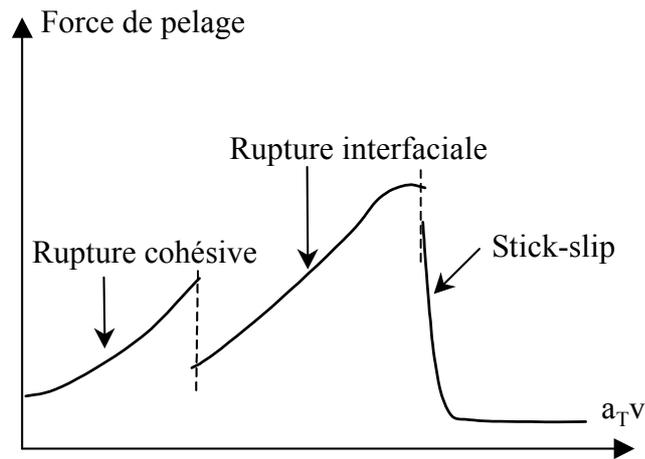


Figure I-15 : Variation de la force de pelage en fonction de la vitesse

Les portions de courbes peuvent s'interpréter comme suit :

- dans la zone de rupture cohésive, pour les faibles vitesses (ou les basses fréquences de sollicitation), l'adhésif se déforme généralement par fibrillation, de façon peu énergétique car les fibrilles ont une grande capacité d'écoulement. Ce mode de rupture cesse à une vitesse critique pour laquelle le mode de séparation cohésif devient instable et la force de pelage chute brutalement. La vitesse critique est représentative de l'adhésif dans les conditions du test (nature du support et du substrat, dimensions du joint adhésif) et est liée aux propriétés rhéologiques du polymère : elle correspond à la transition de la zone d'écoulement à la zone viscoélastique,
- dans la zone de rupture interfaciale, la séparation a lieu par dissipation viscoélastique de l'énergie de déformation. La force de pelage augmente avec la vitesse jusqu'à une nouvelle zone instable,
- la zone de "stick-slip" apparaît pour les vitesses élevées et correspond à la transition vitreuse de l'adhésif. Dans ce cas, la rupture est également interfaciale et se caractérise par des oscillations autour d'une valeur moyenne de la force de pelage. Lorsque la vitesse augmente, la force de pelage décroît : le polymère a un comportement vitreux et ne peut plus dissiper d'énergie.

Les différents comportements des adhésifs en pelage ont été modélisés (*Derail C., 1997 ; Verdier C., 1998*) afin de dégager des critères de mode de rupture en fonction des propriétés rhéologiques de l'adhésif et des interactions interfaciales. L'expression de l'énergie de tack inclut le nombre et la taille des fibrilles lors de la séparation :

$$G_{tack} = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{an}{l} \cdot \sigma(x) \cdot dy$$

ε_{\max} : allongement maximal subi par les fibrilles ; a : largeur des fibrilles ;
n : nombre de fibrilles par unité de longueur ; $\sigma(x)$: contrainte appliquée au support
souple à la position x pour laquelle il commence à se déformer ;
y : hauteur de la fibrille.

Cette intégrale permet de prédire la valeur de l'énergie de tack pour les domaines de rupture cohésive et interfaciale.

II-3-3-2 Test de cohésion (cisaillement)

La résistance au cisaillement peut être modélisée comme un test aux temps de contact très longs et à vitesse de sollicitation très faible. La courbe rhéologique peut s'appliquer à ce comportement des PSA à long terme, en se situant dans la zone d'écoulement. Le paramètre caractéristique est la viscosité limite η_0 , reliée à \bar{M}_w , \bar{M}_e et Tg par l'équation (Lin Y.H., 1984) :

$$\text{Log} \eta_0 = 3,4 \log \bar{M}_w - 2,4 \log \bar{M}_e + \frac{A}{T - T_g + 70} + B$$

Le temps t_c au bout duquel l'assemblage se rompt (cf. Figure I-2) est donné par la relation (Dahlquist C.A., 1989) :

$$t_c = \frac{l_0^2 \cdot b \cdot \eta_0}{2 \cdot d \cdot m \cdot g} \quad (g : \text{constante de gravitation}).$$

Le temps critique (t_c) de rupture de l'assemblage a permis de mesurer, pour divers PSA acryliques, la valeur du module complexe G^* , à la fréquence ω_s correspondante ($\omega_s = 1_0 / d \cdot t_c$). Il correspond en fait à une valeur caractéristique de G^* , autour de $2 \cdot 10^4$ Pa, en deçà de laquelle les adhésifs perdent leur résistance au cisaillement (Zösel A., 1994).

II-3-3-3 Test de tack au poinçon plat

La modélisation de l'énergie d'adhésion pour les tests de probe tack utilisant un poinçon plat est extrêmement complexe car le processus de séparation fait intervenir des phénomènes dissipatifs aux très grandes déformations (hors de la zone de viscoélasticité linéaire dans le cas d'apparition de fibrilles) qui sont quasiment impossibles à modéliser.

Cependant, sur la base de résultats expérimentaux, il est possible de relier les valeurs de tack aux caractéristiques des PSA étudiés.

Contrainte de cavitation

Les études effectuées par Creton et Lakrout (*Creton C., 2001 ; Lakrout H., 2001*) montrent que la contrainte maximale (σ_{tack}) relevée sur les courbes suit la superposition temps-température ($\sigma = 0,2 (a_{T,V})^{0,15}$ pour un poly(acrylate de n-butyle) par exemple) et évolue de la même façon que le module élastique G' en fonction de $a_{T,V}$, selon $\sigma_{tack} = 10 G'$ (G' étant pris à une fréquence équivalente à la vitesse de séparation du test). Ces résultats concernent le poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (PAEH), un copolymère d'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH) et d'acide acrylique (AA) et des poly(acrylate de n-butyle)s (PnBA) de différentes masses molaires. Or, d'après les observations, ils sont à associer à la phase d'extension de la nucléation des cavités sur toute la surface de contact adhésif/poinçon, et au début de leur croissance. Par conséquent, σ_{tack} est lié à la contrainte critique de cavitation σ_{cav} (contrainte à laquelle les premières cavités se forment), elle-même proportionnelle à G' . Le processus de cavitation semble être totalement gouverné par les propriétés élastiques de l'adhésif.

Mode de rupture

La modélisation du comportement des PSA pendant la séparation repose sur le rapport fondamental G_c/E (ou G_c/G'). G_c représente la valeur critique de l'énergie au delà de laquelle la séparation a lieu par propagation de fissure et E (ou G') est le module élastique de l'adhésif (à la fréquence de sollicitation de l'adhésif) ; le rapport G_c/E quantifie la relation entre l'énergie dissipée à l'interface et l'énergie élastique stockée dans le volume de l'adhésif. A titre d'exemple, la comparaison de l'allure des courbes de tack et des mécanismes de séparation pour différents assemblages poinçon (en acier ou en poly(diméthylsiloxane) PDMS) / adhésif (PAEH ou SIS), conduit aux conclusions suivantes :

- G_c/E faible (système PDMS/SIS) : l'énergie de propagation de fissure interfaciale G_c est faible et atteinte avant la contrainte critique de cavitation σ_{cav} ; le processus de séparation est exclusivement interfacial, sans processus de cavitation (cas des polymères vitreux),
- G_c/E intermédiaire (système PDMS/PAEH) : la contrainte de cavitation est atteinte dans le volume de l'adhésif ; le processus de cavitation permet de dissiper l'énergie de déformation et entre en compétition avec la propagation des fissures formées. Dès que l'énergie dépasse la valeur de G_c , les parois des cavités se détachent rapidement et il y a rupture interfaciale,

- G_c/E élevé (système Acier/SIS) : les cavités formées grandissent dans le volume de l'adhésif jusqu'à atteindre de très grandes déformations par fibrillation ; dans ce cas, la rupture est adhésive et l'énergie de tack mesurée élevée,
- G_c/E très élevé (système Acier/PAEH) : les mêmes phénomènes que précédemment sont observés, cependant la fibrillation se poursuit jusqu'à des déformations très importantes ; la rupture est cohésive (cas des polymères fondus).

Ainsi, les valeurs de G_c et de E (ou G') permettent de prédire l'allure de la courbe de tack et le mécanisme de séparation de l'adhésif : par propagation de fissure, par cavitation, suivie du processus de fibrillation et enfin par rupture adhésive ou cohésive.

II-3-4 Conclusions

Les corrélations entre la courbe rhéologique et les propriétés de tack permettent de définir des allures de courbes optimales pour G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence. En effet, la connaissance des valeurs des modules aux temps (ou aux fréquences) caractéristiques des tests spécifiques des PSA : adhésion, cohésion et tack (temps de contact et vitesse de séparation) permet de statuer sur les qualités d'usage de l'adhésif mais également d'ajuster ces propriétés en optimisant la courbe rhéologique. Les critères rhéologiques de tack déduits de l'analyse des données de la littérature peuvent se résumer ainsi :

- pendant le temps de contact, à la fréquence ω_2 , un critère de bonne mise en contact s'exprime par : $G'(\omega_2) < 3.10^5$ Pa,
- pendant la séparation, à la fréquence ω_1 , $G'(\omega_1)$ et $G''(\omega_1)$ doivent être les plus élevés possibles (en restant $< 10^6$ Pa), afin d'avoir une bonne cohésion de l'adhésif,
- dans le cas d'un usage à long terme de l'adhésif, correspondant à une fréquence d'usage ω_s , il faut avoir $G^*(\omega_s) > 2.10^4$ Pa, pour éviter toute perte de cohésion.

III SELECTION DE METHODES ET DE MOYENS D'OBTENTION ET DE CARACTERISATION DES PSA

L'étude bibliographique met en évidence l'importance des propriétés rhéologiques des matériaux adhésifs. Elles peuvent être corrélées aux données fournies par tous les tests d'usage des PSA, adhésion, cohésion et tack. Les facteurs expérimentaux lors de la mise en contact et de la séparation, ainsi que les caractéristiques chimiques des adhésifs (paramètres moléculaires, structures, formulation, ...) apparaissent alors comme des éléments clés. La conception et la caractérisation des PSA à travers leurs propriétés passent donc par la définition précise de critères de tack et, sur le plan des moyens, par la sélection de techniques d'élaboration et d'évaluation appropriées.

III-1 CRITERES DE TACK

Les critères de tack peuvent être regroupés en trois rubriques : paramètres expérimentaux, paramètres moléculaires et éléments de formulation.

III-1-1 Paramètres expérimentaux

III-1-1-1 Température

La température à laquelle s'effectue le test de tack (température d'utilisation du PSA) influence les propriétés puisqu'elle modifie directement le comportement rhéologique du polymère (cf. *Figure I-10*). Aux temps de contact courts, une température optimale de tack T_m a été mise en évidence, correspondant au meilleur compromis entre la chute de la cohésion et l'augmentation avec T de la capacité à établir des liaisons (*Figure I-16*).

A $T < T_m$, les faibles valeurs de tack s'expliquent par la limitation de l'aire de contact due à la rigidité du polymère. Lorsque la température augmente, le contact est de plus en plus complet car le polymère devient flexible et déformable. A $T > T_m$, l'étape de séparation devient limitante : on tend vers une rupture cohésive. Pour des temps de contact longs, le contact n'est plus limité et seule la phase de séparation est influencée par la température : le tack, fonction de la cohésion du polymère, ne cesse de décroître avec la température.

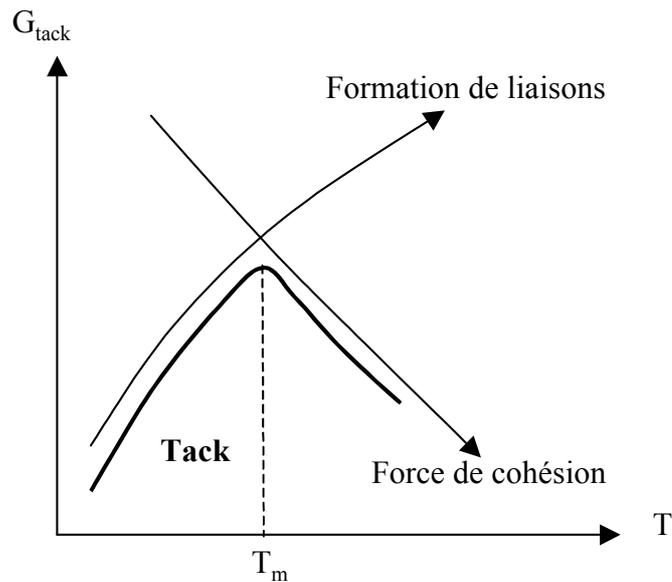


Figure I-16 : Représentation schématique de l'influence de la température sur le tack

III-1-1-2 Vitesse de sollicitation

Le PSA étant un matériau viscoélastique, ses propriétés varient avec la vitesse de sollicitation, au même titre qu'avec la température. La vitesse de séparation $v_{\text{sép}}$ est généralement reliée à la fréquence ω_1 ($\omega_1 = v_{\text{sép}}/h_0$), imposée par l'expérience au début de la déformation élastique du polymère et à laquelle G' et G'' peuvent être évalués. Il existe, de façon corollaire à la température, une vitesse v^* de transition d'un régime de séparation avec fibrilles à un régime sans fibrille, au delà de laquelle les valeurs de tack chutent brutalement (plus d'une décade pour le PAEH) (Zösel A., 1998). Ce comportement est analogue à celui couramment observé en pelage où v^* marque une transition d'une rupture cohésive à une rupture adhésive (Zösel A., 1999).

III-1-1-3 Temps et Pression de contact

Le temps et la pression de contact ont la même aptitude à augmenter l'aire de contact entre l'adhésif et le substrat, celle-ci se développant par relaxation du polymère avant la séparation. L'énergie de tack est proportionnelle au rapport de l'aire de contact réelle sur l'aire maximale atteinte lorsque le contact est parfait (S/S_0). La rugosité du système adhésif/substrat conditionne l'aire de contact : l'énergie de tack d'un système rugueux est toujours inférieure ou égale à celle d'un système lisse pour de faibles temps et pression de contact (Zösel A., 1997).

Temps de contact

Lorsque le temps de contact t_c augmente, les modules de l'adhésif suivent la courbe rhéologique $G'(t)$ et $G''(t)$: on peut distinguer trois cas (cf. Figure I-12) (Creton C., 1996) :

1. $t_c < \tau_e$ (cas le plus courant lors de tests de tack, à temps court), $G'(t)$ varie en :

$$G_n^0 \cdot \left(\frac{\tau_e}{t_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

2. $\tau_e < t_c < \tau_d$: dans ce domaine de temps, G' est constant et égal au module sur le plateau viscoélastique G_n^0 .
3. $t_c > \tau_d$: le temps de contact est tel que le polymère est un liquide visqueux et le contact peut s'établir parfaitement de façon instantanée.

Pression de contact

Lorsque la pression de contact P_c augmente, on distingue deux cas (Creton C., 1996) :

1. pour de faibles pressions de contact, (pour lesquelles la force induite par les interactions interfaciales n'est pas négligeable devant celle appliquée par l'expérience), l'énergie de tack varie comme $(E/E^*)^{1/2}$, E^* module de l'adhésif pour lequel le contact est parfaitement établi, pour une pression de contact nulle ; ce module se rapproche de la valeur empirique définie par Dahlquist et dépend de la rugosité du substrat ainsi que du travail thermodynamique d'adhésion,
2. pour des pressions de contact élevées, l'énergie de tack varie comme l'inverse du module élastique $G'(t_c)$ et, si $t_c < \tau_e$, elle varie comme $(t_c)^{1/2}$.

La variation du tack en $1/G'(t_c)$ a été validée expérimentalement (Zösel A., 1997). Il est donc possible d'observer une augmentation de l'énergie de tack avec le temps de contact, même lorsqu'un mouillage total est atteint : la courbe de tack change d'allure, prouvant qu'un adhésif dont les chaînes sont relaxées conduit à de meilleures propriétés de tack (Figure I-17).

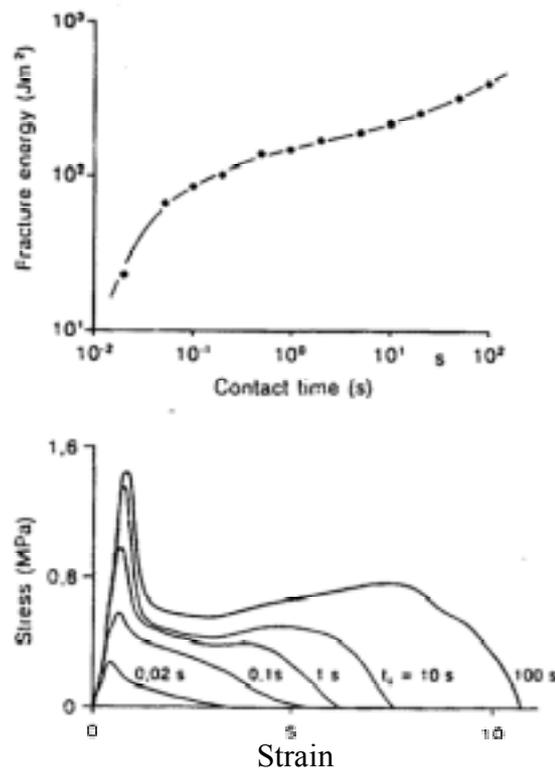


Figure I-17 : Influence du temps de contact sur l'énergie de tack et sur les courbes de tack pour du PBA à 23°C et sous une force de contact de 0,3 N

III-1-1-4 Rugosité

L'aire de contact réelle dépend de la rugosité du système adhésif/substrat et l'énergie de tack augmente lorsque la taille des défauts de surface diminue. Une étude systématique, à l'aide de topographies de surface contrôlées, sur le PAEH (*Chiche A., 2000*), montre que la contrainte de tack diminue avec la rugosité, ce qui signifie que la contrainte de cavitation est plus faible : des cavités peuvent nucléer en plus grand nombre et subir une extension dans le sens de la déformation, par croissance de fibrilles, au détriment d'une propagation de fissure. En revanche, pour des températures élevées, l'énergie de tack d'un système rugueux peut dépasser celle d'un système lisse : les conditions de contact parfait sont établies et la rugosité implique une augmentation des interactions sur une surface beaucoup plus importante si l'on tient compte de toutes les aspérités (*Hooker J.C., 1999*).

III-1-1-5 Energie libre de surface de l'adhésif γ_a

L'énergie d'adhésion est proportionnelle au travail thermodynamique d'adhésion W_{adh} . Il semblerait qu'il existe une situation optimale (énergie de tack maximale) avec certains substrats, obtenue dès que leur énergie libre de surface apparente (γ_s) est supérieure ou égale à l'énergie libre de surface de la masse adhésive (Zösel A., 1985). En fait, l'influence des interactions interfaciales s'explique par l'optimisation du rapport G_c/E de l'adhésif, exprimant la nécessité d'interactions suffisantes pour supporter les contraintes induites par la fibrillation et éviter une propagation de fissure interfaciale prématurée lors du processus de séparation.

III-1-1-6 Epaisseur du film adhésif

Une épaisseur critique h^* a été trouvée expérimentalement (Satas D., 1989 ; Toyama M., 1973) au delà de laquelle l'énergie de tack cesse d'augmenter et atteint une valeur constante. L'épaisseur de l'adhésif et la surface de contact sont reliées au volume d'adhésif effectivement sollicité pendant le test. Ainsi, h^* , grandeur caractéristique de l'adhésif dans les conditions du test, déterminerait la valeur du volume nécessaire pour relaxer les contraintes appliquées. L'idée de pouvoir distinguer les effets d'interface des effets volumiques a conduit à considérer un module apparent E^* de l'adhésif dans la zone interfaciale (Gent A.N., 1958) :

$$E^* = E \cdot \left(1 + \frac{a^2}{2 \cdot h^2} \right)$$

E : module élastique de l'adhésif ; a : rayon du joint adhésif ; h : épaisseur de l'adhésif.

La notion de module apparent expliquerait pourquoi, dans les mêmes conditions de test de tack, un adhésif de faible épaisseur atteint des aires de contact (et donc des énergies de tack) plus faibles qu'un adhésif épais (Tordjeman Ph., 2000).

Dans le même domaine, une étude a été menée sur le paramètre δ_c , épaisseur d'adhésif déformée pendant la première étape de la séparation (étape correspondant à la cavitation et à la croissance des cavités). Les valeurs prises par δ_c prouvent que l'énergie dissipée augmente avec les grandes épaisseurs : la dissipation a lieu dans tout le volume du film situé sous le substrat et est d'autant plus efficace que l'épaisseur est grande (Lakroust H., 1998).

Enfin, la notion d'épaisseur ne trouve un sens que lorsqu'elle est considérée par rapport à la taille du substrat venant en contact. C'est pourquoi, l'étude de l'influence du degré de confinement de l'adhésif, donné par a/h , permet de résumer quels sont les modes de rupture initialement favorisés en fonction des propriétés de l'assemblage adhésif/substrat (*Figure I-18*) (Crosby A. J., 2000).

Le degré de confinement de l'adhésif quantifie le rapport entre l'aire de contact ($\pi a^2/4$ dans le cas d'un poinçon cylindrique) et l'épaisseur de l'adhésif h . La fissure externe représente le cas d'une propagation par les bords du substrat. La fissure interne, représente la cavitation à l'interface adhésif/substrat, dont l'expansion donne lieu à une propagation rapide de la fissure à l'interface. La cavitation volumique représente le cas de cavités qui se forment à/ou proche de l'interface et dont l'expansion s'effectue dans le volume de l'adhésif et se poursuit par le phénomène de fibrillation.

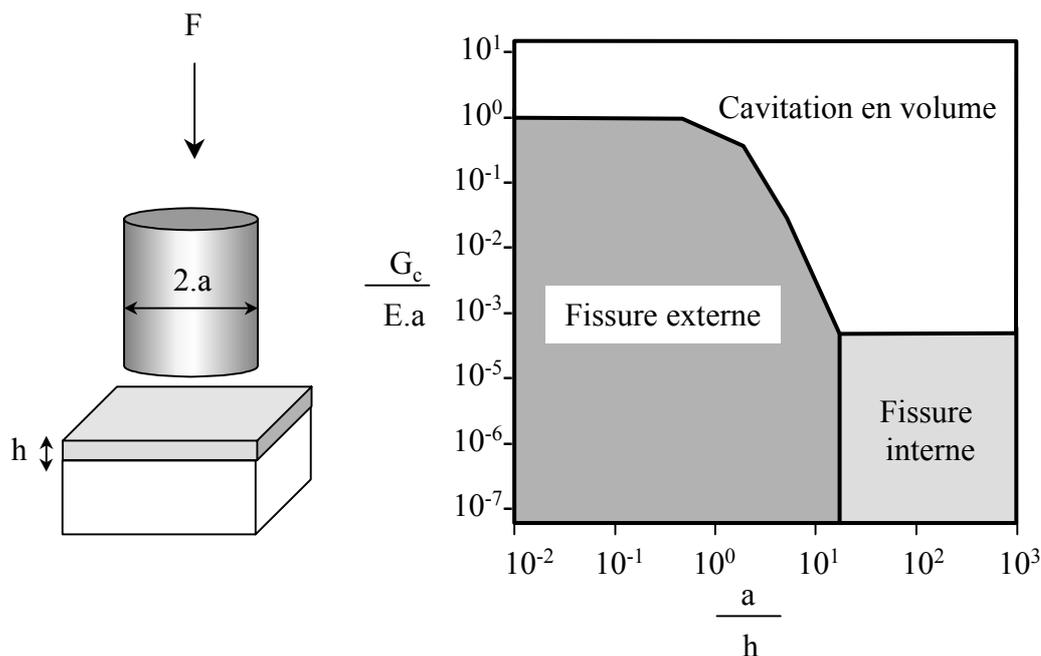


Figure I-18 : Relation entre le mode de propagation de fissure et le degré de confinement au cours du test de tack.

Cette représentation permet de concevoir d'une façon globale l'influence de l'épaisseur sur le mode de séparation pour tout type de test de tack (avec un poinçon plat, $a/h \gg 1$, l'adhésif est particulièrement confiné ; dans le cas de tests de type JKR, $a/h < 1$, on observe plus facilement des propagations de fissure).

III-1-2 Paramètres moléculaires et structuraux

III-1-2-1 Masse molaire moyenne entre enchevêtrements

La comparaison (Zösel A., 1991) des propriétés de tack de deux polymères, le poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (PAEH) et le polyisobutène (PIB), ayant les mêmes masses molaires et des températures de transition vitreuse voisines (respectivement $T_g = -59^\circ\text{C}$ et -53°C), montre de nettes différences (Figure I-19). Les courbes rhéologiques de ces deux polymères révèlent des valeurs différentes des modules élastiques au plateau. Or, ce module est directement lié à la masse molaire entre enchevêtrements \bar{M}_e , qui reflète la présence d'interactions moléculaires agissant comme des nœuds de réticulation temporaires et est une donnée intrinsèque d'un polymère linéaire "isomoléculaire". En effet, pour un polymère ayant une large distribution des masses molaires, les macromolécules de faible masse jouent le rôle de plastifiant et augmentent \bar{M}_e (Tobing S.D., 2001).

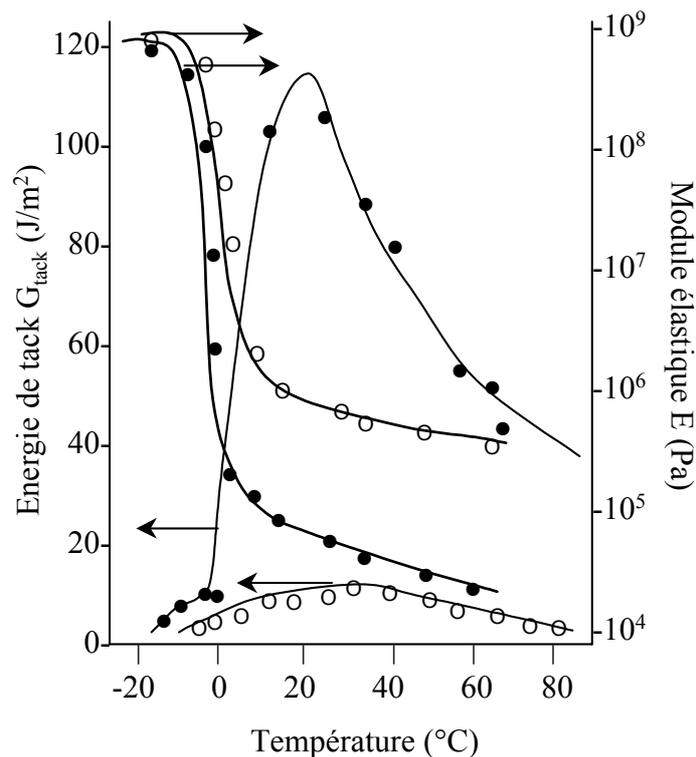


Figure I-19 : Tack et Module d'élasticité du PIB (symboles vides) et du PAEH (symboles pleins) en fonction de la température

Or, $\bar{M}_{e\text{PAEH}} = 130\,000$ g/mol et $\bar{M}_{e\text{PIB}} = 8\,700$ g/mol. Ainsi, le réseau formé est lâche dans le cas du PAEH, donnant une bonne capacité de déformation, alors que les nœuds d'enchevêtrement sont proches pour le PIB, augmentant la valeur du module élastique. Cette

différence de morphologie du réseau d'enchevêtrement détermine l'aptitude d'un polymère à former des fibrilles lors du processus de séparation avec pour critère $\overline{M}_e > 10\ 000\ \text{g/mol}$, quelle que soit la nature du polymère (Zösel A., 1998).

La possibilité de moduler les propriétés de tack en jouant sur les masses entre enchevêtrements est largement exploitée par les formulateurs, qui ajoutent des composés de faible masse molaire, compatibles avec le polymère de base, pour desserrer les réseaux d'enchevêtrement. Dans ce cas, la relation entre \overline{M}_e et la fraction volumique de polymère v (de masse molaire élevée par rapport au composé de faible masse) est (de Gennes P.G., 1976) : $\overline{M}_e = 1/v^{2,25}$.

III-1-2-2 Masse molaire moyenne et indice de polymolécularité

La masse molaire moyenne des chaînes polymères de l'adhésif est directement liée au temps de relaxation terminal τ_d :

$$\tau_d \propto \overline{M}^3$$

Ce paramètre détermine la longueur du plateau viscoélastique, contrôlé par les enchevêtrements, avant le domaine d'écoulement du polymère. Ainsi, lorsque la masse molaire moyenne est faible (faible τ_d), la capacité d'écoulement est élevée et un contact parfait est établi pour des masses molaires ayant un temps de relaxation terminal τ_d de l'ordre du temps de contact t_c (Zösel A., 1997) ; mais seules de très faibles dissipations viscoélastiques sont permises pendant la séparation car il n'y a pas d'enchevêtrement (Aubrey D.W., 1980). Il est logique que la cohésion du matériau augmente avec la masse molaire moyenne, mais puisque la viscosité augmente aussi, on tend vers un comportement élastique (τ_d élevé). Un optimum de masse molaire, trouvé pour $\overline{M}_w \cong 5 - 10 \cdot \overline{M}_e$ (Tobing S., 2001) et un indice de polymolécularité (I_p) élevé (élargissant le spectre des temps de relaxation) sont les conditions correspondant à la meilleure adéquation entre cohésion de la masse adhésive et interactions à l'interface, permettant une forte énergie de dissipation sans rupture prématurée de l'assemblage à l'interface. La transition des modules autour de T_g étant d'autant plus large que la distribution des masses molaires est élevée, il est courant pour les PSA d'observer l'absence d'un plateau viscoélastique bien marqué, ce qui est caractéristique d'une large gamme de masses molaires entre enchevêtrements associée à une large distribution des masses.

III-1-2-3 Masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation

La présence de réseaux (chaînes réticulées) augmente les propriétés mécaniques des PSA mais souvent au détriment de l'adhésion car l'adhésif perd son aptitude à se déformer. Il existe un degré de réticulation optimal, conduisant à une structure particulière des réseaux tridimensionnels. Zösel (Zösel A., 1991) a étudié la réticulation du poly(diméthylsiloxane) (PDMS) dont le comportement varie du liquide viscoélastique à l'élastomère sous irradiation UV. Pour une dose D_g d'irradiation, on passe le point de gel marquant la transition entre une rupture cohésive ($D < D_g$) et une rupture adhésive ($D > D_g$). Le tack maximal est obtenu juste après le point de gel entre $G' = G''$ et le maximum de G'' (Figure I-20) : cette situation correspond à la coexistence d'un réseau très lâche et imparfait et d'une grande fraction de chaînes non réticulées ayant une large distribution de masses molaires et un degré élevé de ramifications.

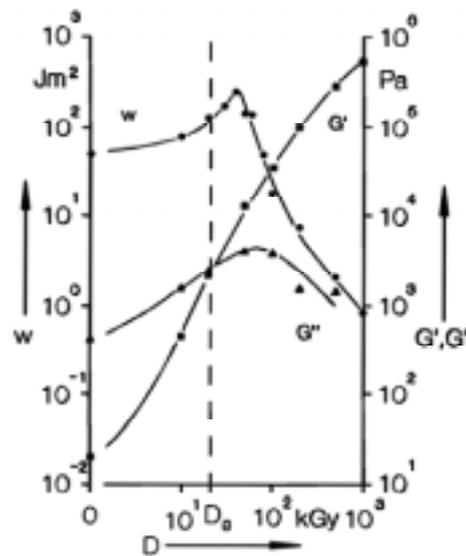


Figure I-20 : Energie de tack " W " et modules de conservation et de perte, G' et G'' , en fonction de la dose d'irradiation D (Zösel A., 1991).

Le rapport de la masse molaire moyenne entre deux points de réticulation \overline{M}_c avec la masse molaire moyenne entre enchevêtrements \overline{M}_e permet de distinguer la part des chaînes réticulées (réticulation chimique) de celles qui sont enchevêtrées (réticulation physique). Lorsque le rapport $\overline{M}_c / \overline{M}_e$ est proche de 1, la déformation du polymère est uniquement de type élastique et la formation de fibrilles est inhibée puisqu'il n'y a plus de désenchevêtrement possibles (τ_d est infini).

Une étude complète (Tobing S.D., 2000 ; Tobing S.D., 2001), basée sur la comparaison des propriétés de tack de films PSA, obtenus par polymérisation en solution ou en émulsion de copolymères acryliques, montre l'importance de la morphologie des réseaux réticulés et enchevêtrés. Constatant qu'un film obtenu par polymérisation en solution a toujours, pour un même taux de gel, de meilleures propriétés de tack qu'un film formé par coalescence de particules polymères en émulsion aqueuse, il est conclu que de bonnes propriétés de tack sont atteintes à condition d'avoir une masse adhésive formant un réseau **continu** de chaînes réticulées et enchevêtrées. En solution, la réticulation se produit dans toute la masse adhésive après évaporation du solvant alors qu'en émulsion elle a lieu dans chaque particule : il se forme des microgels pendant la polymérisation, qui sont plus ou moins interconnectés après coalescence, en fonction de la masse molaire des chaînes non engagées dans les réseaux. Le film peut être continu si :

$$\overline{M}_w > 2 \cdot \overline{M}_e \text{ pour les chaînes libres et si } \overline{M}_c > \overline{M}_e \text{ pour le réseau,}$$

ce qui signifie que la masse molaire des chaînes libres est suffisante pour qu'elles s'enchevêtrent avec les bouts de chaînes du réseau, ce dernier n'étant pas trop dense. Dans ces conditions, le film possède de bonnes propriétés d'adhésion ainsi qu'une bonne capacité de dissipation viscoélastique de l'énergie de déformation. Dans le cas où $\overline{M}_w < 2 \cdot \overline{M}_e$, les chaînes de faible masse ont tendance à migrer hors du réseau : le film est constitué de micro domaines réticulés répartis de façon discrète. Ces inégalités s'appliquent aussi lors de l'ajout de résines tackifiantes : on cherche à élever \overline{M}_e mais on ne doit pas dépasser un seuil fixé par la masse molaire des chaînes libres.

La même équipe a étudié les possibilités offertes par l'introduction d'un monomère fonctionnel l'isobutoxyméthyl acrylamide (IBMA), susceptible de donner lieu à de la post-réticulation par chauffage, après évaporation de l'eau. Les deux inégalités précédentes étant remplies, le réseau formé est continu et figé par les liaisons chimiques. Il présente des performances comparables aux PSA obtenus en solution, pour lesquels l'augmentation de la cohésion par réticulation ne s'effectue pas au détriment de l'adhésion.

III-1-2-4 Température de transition vitreuse T_g

Les propriétés de tack varient avec la température et passent par un optimum pour une température T_m se situant généralement autour de 50-70°C au-dessus de T_g (Figure I-21).

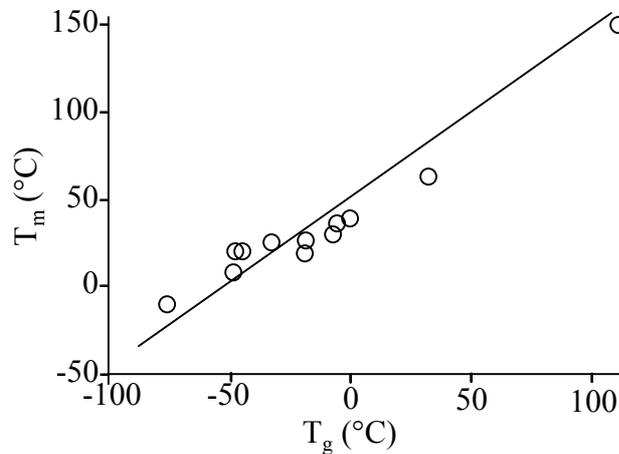


Figure I-21 : Relation entre température de tack maximum (T_m) et température de transition vitreuse (T_g) de 13 polymères différents

La température de transition vitreuse est liée à la fenêtre viscoélastique optimale du polymère, dans les conditions du test. Pour un PSA dont la température d'usage est la température ambiante, la valeur adéquate de T_g est obtenue par copolymérisation d'unités à faibles T_g (PAEH, polyisoprène, polybutadiène) avec des unités à T_g élevées (PMMA, PS). Cependant, ces dernières ont tendance à réduire les masses molaires entre enchevêtrements. L'utilisation des néodécanoate et néododécanoate de vinyle ($T_g \sim 0^\circ\text{C}$ et masse molaire entre enchevêtrements particulièrement élevée - $\bar{M}_e \sim 10^5$ g/mol - grâce à la longue chaîne carbonée latérale) serait une nouvelle voie possible pour obtenir de bons PSA (Yang H.W., 1999). Néanmoins, de tels polymères ont des applications réduites à basse température.

III-1-2-5 Présence de motifs polaires : cas de l'acide acrylique

L'introduction d'unités constitutives polaires dans les chaînes polymères a deux effets principaux, en volume et en surface de l'adhésif.

La cohésion du volume du PSA résultant augmente par formation d'interactions intra- et inter-chaînes (liaisons hydrogène pour l'AA), créant un réseau réticulé physiquement. La transition entre rupture cohésive et rupture adhésive, en fonction de la vitesse de séparation, se décale vers les vitesses faibles (équivalentes aux températures élevées). Les fibrilles sont

plus rigides mais ont moins de propension à se déformer car le temps de relaxation terminal τ_d est proportionnel au taux d'acide acrylique à la puissance 5 à 10 (*Lakroust H., 2001*).

Les unités polaires ont également tendance à augmenter l'énergie de surface de l'adhésif γ_a (principalement la composante acide-base), favorisant la création d'interactions plus élevées entre des substrats polaires et les fonctions polaires déjà présentes en surface de l'adhésif ou pouvant diffuser au cours du temps vers l'interface. Ces unités ont ainsi une action antagoniste sur le rapport G_c/E (G_c et E augmentent) et leur utilisation nécessite de trouver un compromis entre les deux effets.

III-1-3 Eléments de formulation

III-1-3-1 Emulsifiants

Pour les PSA obtenus par polymérisation en émulsion, un émulsifiant est généralement employé : cette molécule peut affecter les propriétés du film résultant car elle reste dans le film. La nature de l'émulsifiant induit un extremum de tack (maximum ou minimum) en fonction de sa concentration et de sa compatibilité avec le film. Il peut avoir tendance à le plastifier, favorisant les propriétés d'adhésion au détriment de la résistance au cisaillement (*Zösel A., 1999*) ou à se concentrer aux interfaces, créant une couche de faible cohésion en surface et réduisant considérablement la cohésion de l'assemblage adhésif/substrat (*Kientz E., 1993*).

III-1-3-2 Résines tackifiantes

Les propriétés des PSA comprenant une résine tackifiante (cas de la majorité des PSA commerciaux) dépendent de la compatibilité de la résine avec le polymère. Trois types de comportement peuvent être mentionnés pour les copolymères acryliques (*Naruse S., 1994*).

1. le système est totalement miscible : les performances du PSA dépendent de ses nouvelles propriétés viscoélastiques,
2. le système est complètement immiscible : le PSA se comporte comme une matrice viscoélastique continue dont la phase de résine agit comme une charge,
3. le système est partiellement miscible : le PSA passe brutalement d'un comportement à l'autre à la concentration en résine pour laquelle la séparation de phase a lieu.

III-1-4 Liste des principaux critères de tack

L'étude des différents paramètres pouvant influencer les propriétés de tack a permis de dégager un certain nombre de critères. Ceux-ci permettent de comprendre dans quelle mesure les tests peuvent être reproductibles et significatifs, quant à l'évaluation des propriétés. Les principaux critères expérimentaux sont :

- une pression et un temps de contact suffisants pour atteindre une aire de contact la plus complète possible,
- une faible rugosité, dans le cas d'une utilisation (ou d'un test) aux temps courts (temps de contact $t_c <$ temps d'enchevêtrement τ_e),
- une épaisseur $h > h^*$, h^* étant caractéristique d'un polymère donné, et telle que le degré de confinement induise un mode de séparation bien défini, de préférence adhésif.

Ces paramètres expérimentaux sont généralement corrélés avec les caractéristiques viscoélastiques de l'adhésif et sont directement gouvernés par la structure à l'échelle macromoléculaire de l'adhésif. Un "bon" PSA doit remplir les conditions suivantes :

- une température de transition vitreuse T_g telle que : $T_{usage} = T_g + 50-70^\circ\text{C}$,
- une masse molaire entre enchevêtrements \overline{M}_e élevée, supérieure à 10 000 g/mol d'après le critère de Dahlquist,
- une masse molaire élevée, telle que $\overline{M}_w > 2\overline{M}_e$ (optimale pour $\overline{M}_w \approx 5-10 \cdot \overline{M}_e$),
- un indice de polymolécularité large, afin d'avoir de faibles masses molaires qui élargissent le spectre des temps de relaxation terminaux τ_d ,
- pour un adhésif présentant un taux de gel non nul, une masse molaire entre nœuds de réticulation \overline{M}_c telle que $\overline{M}_c > \overline{M}_e$, afin d'avoir un réseau réticulé lâche,
- pour un copolymère comportant de l'acide acrylique, une concentration ajustée permettant d'augmenter τ_d ($\tau_d \propto [AA]^{5-10}$) ainsi que les interactions polaires à l'interface (augmentation de l'énergie libre de surface de l'adhésif γ_a), sans diminuer la capacité de déformation de la masse adhésive.

REMARQUE : STRUCTURATION DES FILMS PSA

L'ensemble des données précédentes suggère que la structure des différentes phases pouvant constituer le PSA exerce une influence déterminante sur les propriétés de tack. L'obtention de caractéristiques convenables nécessite la coexistence de comportements de polymères fondus, de faible viscosité, et de polymères élastiques, de forte cohésion. C'est pourquoi on propose de structurer les films PSA de manière à assurer soit le passage réversible de l'un à l'autre des comportements, soit leur intervention simultanée (avec coexistence de deux domaines non compatibles) (*Aymonier A., 2001*).

La première voie a été développée en utilisant des copolymères acryliques fluorés, dont les propriétés de cristaux liquides permettent de passer brutalement par chauffage de l'état organisé, cohésif, de la phase smectique à l'état fondu de la phase isotrope. Cette transition, thermodynamique, est réversible avec la température et est modulable selon la composition du copolymère et la longueur des chaînes latérales fluorées (*de Crevoisier G., 1999*).

Une deuxième voie consiste à préparer un PSA constitué de polymères incompatibles, l'un apportant les propriétés d'adhésion et l'autre les propriétés de cohésion. Par ségrégation de phase, les polymères forment des domaines à l'échelle submicronique capables de structurer le film. On cherche à contrôler la nature, la taille et le degré d'incompatibilité de ces domaines, l'idée étant de trouver le meilleur compromis entre la part rigide et la part adhésive dans le film. Outre les copolymères à blocs (par exemple les systèmes SBS ou SIS) compatibilisés par la liaison chimique entre les séquences et structurés par réticulation physique des domaines rigides, il est possible de synthétiser, par polymérisation en émulsion, des particules de type "core-shell" ("cœur-enveloppe") constituées d'un polymère rigide au cœur et souple à l'extérieur. Il est souvent nécessaire, pour éviter tout phénomène de migration ou de diffusion non contrôlé, de créer une interphase par ajout d'un agent compatibilisant entre les deux couches d'homopolymères. Après coalescence, les particules forment des films "composites", structurés en inclusions rigides dispersées dans une matrice adhésive (*Schlund B., 1989 ; Mayer A., 1995 ; Zhao C.L., 1998 ; Laureau C., 2001*).

Le module élastique des films peut être évalué suivant divers modèles faisant intervenir le module de la phase continue, le module des inclusions et la fraction volumique des inclusions dans la matrice. Le modèle de Kerner (*Kerner E.H., 1956*), valable pour des

inclusions sphériques dispersées de façon aléatoire, sans interaction entre elles, dans une matrice de module élastique très différent propose :

$$\frac{G'}{G'_m} = \frac{(1-\varphi) \cdot G'_m + (\alpha + \varphi) \cdot G'_i}{(1+\alpha \varphi) \cdot G'_m + \alpha(1-\varphi) \cdot G'_i} \quad \text{avec } \alpha = 2 \cdot \frac{(4-5 \cdot \nu_m)}{(7-5 \cdot \nu_m)}$$

G' , G'_m et G'_i : modules élastiques de cisaillement respectivement du matériau composite, de la matrice et des inclusions ; φ : fraction volumique des inclusions ; α : coefficient défini en supposant ν_m , coefficient de Poisson de la matrice, égal à celui du matériau composite.

Expérimentalement, il s'avère que le module du matériau composite est surestimé dans le cas d'une matrice molle contenant des inclusions rigides, mais l'approche demeure une bonne approximation du comportement du matériau résultant.

III-2 MODE DE CARACTERISATION DES FILMS PSA

A l'issue de l'étude des données de la littérature sur la propriété de tack des PSA, nous pouvons sélectionner des techniques d'analyse pertinentes pour les films adhésifs que nous élaborons. Il convient de nous intéresser aux caractéristiques de surface, aux comportements "thermodynamique" et "thermomécanique" ainsi qu'aux propriétés de tack.

III-2-1 Obtention des films

Les films PSA étudiés sont issus de copolymères d'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH) et de méthacrylate de méthyle (MMA), dont le mode de synthèse par polymérisation en émulsion aqueuse fait l'objet des chapitres suivants. Ces films sont formés selon deux voies en fonction de l'analyse effectuée :

- soit par simple coalescence des particules polymères par évaporation de l'eau : pour cela, les émulsions sont placées dans une étuve à 60°C pendant 24 heures,
- soit par précipitation des émulsions dans l'éthanol, filtration du polymère et lavage abondant à l'eau, suivi d'un séchage dans une étuve à 60°C sous pression réduite ; le polymère sec est alors moulé, aux dimensions souhaitées, à l'aide d'une presse chauffante : selon le matériau mis en forme, la température et la pression appliquées varient, respectivement, entre 60 et 150°C et 35 et 100 kg/cm² (3,5 - 10 MPa). Cette seconde voie est utilisée essentiellement pour la caractérisation thermo-mécanique des films.

III-2-2 Caractéristiques de surface des films

L'énergie libre de surface des films est mesurée à l'aide de la méthode de la goutte sessile (mesure de l'angle de contact θ , à l'équilibre, entre la surface solide étudiée et des liquides dont les paramètres de tension superficielle sont connus) (*Figure I-22*). Cette mesure est effectuée sur un goniomètre, par un système optique.

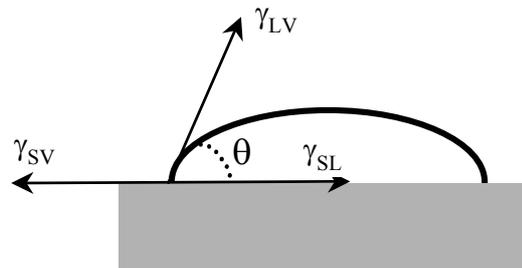


Figure I-22 : Equilibre entre une goutte de liquide et une surface solide

L'équilibre entre une gouttelette de liquide et une surface solide en présence de la vapeur du liquide s'exprime par la relation (*Young T., 1805*) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

γ_{SV} : énergie interfaciale solide/vapeur du liquide ; γ_{SL} : énergie interfaciale solide/liquide ; γ_{LV} : énergie interfaciale liquide/vapeur (équivalente à la tension superficielle du liquide γ_L pour une atmosphère saturée en vapeur du liquide).

Le travail thermodynamique d'adhésion entre le solide et le liquide est défini par (*Dupré A., 1869*) :

$$W_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

En combinant les deux équations, on obtient :

$$W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta).$$

Le travail d'adhésion peut se décomposer en différents termes, rendant compte de la nature des interactions intermoléculaires pouvant s'établir à l'interface (*Good R.J., 1960 ; Fowkes F.M., 1962*). Elles sont de type dispersif (interactions de London), quantifiées par la composante W^{LW} (pour Lifshitz – Van Der Waals), et de type Acide-Base (au sens de Lewis), quantifiées par la composante W^{AB} . On écrit :

$$W_{adh} = W^{LW} + W^{AB}$$

$$\text{avec : } W^{LW} = 2\sqrt{\gamma_L^{LW}} \cdot \sqrt{\gamma_S^{LW}} \quad \text{et} \quad W^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^-} \cdot \sqrt{\gamma_S^+} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^+} \cdot \sqrt{\gamma_S^-}$$

$\sqrt{\gamma_i^{LW}}$, $\sqrt{\gamma_i^+}$ et $\sqrt{\gamma_i^-}$: respectivement, paramètres opératoires dispersif, acide et base (capacité à établir des interactions physiques, à accepter et à donner des électrons) de l'énergie libre de surface.

L'énergie libre de surface des adhésifs est ainsi caractérisée par ces trois paramètres opératoires, déterminés en confrontant les surfaces étudiées à trois liquides de référence, dont les paramètres opératoires sont connus (*Tableau I-1*) (*Dalet P., 1999*). On utilise généralement un liquide apolaire, tel le diiodométhane ou le phosphate de tricrésyle, et deux liquides polaires, l'eau et, par exemple, l'éthylène glycol.

Tableau I-1 : Paramètres opératoires d'énergie libre de surface des liquides de référence

Liquide	$\sqrt{\gamma^{LW}}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$\sqrt{\gamma^+}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$\sqrt{\gamma^-}$ (mJ/m ²) ^{1/2}
Diiodométhane	$\sqrt{50,8}$	0	0
Eau	$\sqrt{21,8}$	5,05	5,05
Ethylène Glycol	$\sqrt{29,0}$	1,38	6,86

La détermination des paramètres opératoires de l'énergie libre de surface des films PSA constitue un moyen simple à mettre en œuvre pour analyser la composition de surface des films adhésifs. Le PMMA et le PAEH sont suffisamment distincts (*Tableau I-2*) pour pouvoir être différenciés sans ambiguïté. Dans le cas où la structuration des films implique la formation d'un matériau de type composite, on peut supposer que la phase dispersée est masquée en surface par la phase continue et que les paramètres d'énergie libre de surface du film sont proches de ceux de la phase continue ; inversement, pour un matériau homogène en composition (constitué de chaînes de type copolymère statistique), on peut s'attendre à obtenir des paramètres d'énergie libre de surface intermédiaires (*Erbil H.Y., 1996*).

Tableau I-2 : Paramètres d'énergie libre de surface expérimentaux du PAEH et du PMMA

	$\sqrt{\gamma^{LW}}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$\sqrt{\gamma^+}$ (mJ/m ²) ^{1/2}	$\sqrt{\gamma^-}$ (mJ/m ²) ^{1/2}
PAEH	$\sqrt{23,4}$	0,05	2,56
PMMA	$\sqrt{44,0}$	- 0,32	4,10

III-2-3 Comportements thermodynamique et thermomécanique des films

Pour illustrer les méthodes de caractérisation et les résultats auxquels elles conduisent, nous utilisons l'exemple d'un des PSA que nous avons élaborés, par copolymérisation en émulsion du MMA et de l'AEH de composition molaire 50/50.

III-2-3-1 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

Le principe de cette analyse repose sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour maintenir égales les températures d'un échantillon et d'une référence, tout en imposant un chauffage (ou un refroidissement) à rampe contrôlée. Les courbes d'analyse (souvent appelées "thermogrammes") sont réalisées sur un appareil Mettler DSC 30 / TC 15, (rampe de température : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous un balayage constant d'azote pour éviter d'éventuels processus de dégradation. La rampe de température est généralement parcourue deux fois (domaine balayé : -100 à $+160^{\circ}\text{C}$, les températures de transition vitreuse théoriques des deux homopolymères étant : $T_{g_{\text{PAEH}}} = -58^{\circ}\text{C}$ et $T_{g_{\text{PMMA}}} = +105^{\circ}\text{C}$).

L'analyse permet d'accéder à la température de transition vitreuse des films polymères, correspondant au point d'inflexion (brusque variation de la capacité thermique) de la courbe puissance instantanée (W) en fonction de la température (T) (*Figure I-23*).

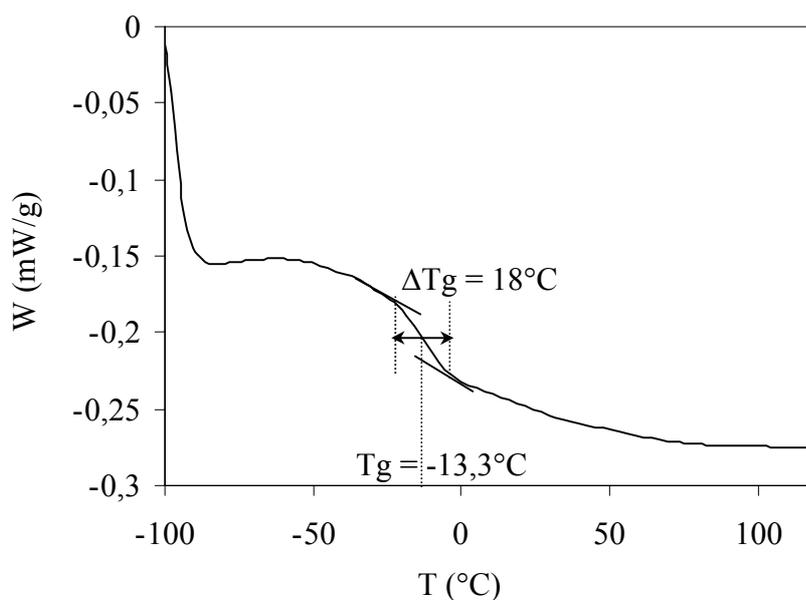


Figure I-23 : "Thermogramme" d'un film de composition 50/50 molaire en MMA/AEH

Dans notre cas, il est intéressant de prendre en compte le domaine de température de transition vitreuse ΔT_g , représentatif de la contribution de chaînes de diverses compositions, ainsi que de diverses masses molaires (chacune étant associée à une valeur discrète de T_g ; d'après le modèle du volume libre (Fox T.G., 1954), la température initiale du domaine de transition correspond aux masses les plus faibles et la température finale aux masses élevées voire à des systèmes plus ou moins fortement réticulés).

III-2-3-2 Courbe rhéologique : Analyse Thermomécanique Dynamique

Les mesures rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre TA Instruments AR1000, fonctionnant à contrainte imposée. La température est contrôlée soit par un "plan Peltier" (pour une utilisation de -10 à $99,9^\circ\text{C}$), soit par un four (pour une utilisation de la température ambiante à 400°C). La gamme de fréquences accessible est de 10^{-4} à 10^2 Hz. Le plan Peltier contient une sonde de mesure de la force normale permettant d'ajuster la compression de l'échantillon.

L'échantillon, élaboré à partir d'un film PSA moulé (épaisseur moyenne : 1,8 mm) est découpé avec un emporte pièce de 20 mm de diamètre et placé entre les plans de la "géométrie" (plan/plan compte tenu de la viscosité très élevée des échantillons). L'entrefer est ajusté en imposant la force normale, variant entre 2 et 10 N de compression en fonction des caractéristiques de l'échantillon.

Les tests de cisaillement débutent lorsque le polymère est totalement relaxé, c'est-à-dire, lorsque la force normale n'évolue plus au cours du temps. Avant toute mesure, il est nécessaire de trouver le domaine de viscoélasticité linéaire (VEL) du polymère, à fréquence et température fixées, en prenant en compte l'ensemble des conditions expérimentales : dans le domaine de VEL, la contrainte appliquée au matériau est proportionnelle à la déformation et le module complexe G^* est indépendant de la contrainte imposée. On s'assure ainsi que la mesure de G^* est représentative de la réponse du matériau aux sollicitations, avec une bonne sensibilité et sans déstructurer le matériau. On se place généralement autour de 0,1% de déformation imposée (entre 0,05% et 0,25%).

Deux types de mesures de cisaillement dynamique sont effectués : une rampe de température à fréquence fixée ou un balayage en fréquence à température fixée.

Rampe de température

La rampe de montée en température ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) est appliquée à fréquence constante (généralement 1 Hz) et à déformation imposée (de façon à se trouver dans la zone de VEL sur toute la gamme de température) (*Figure I-24*).

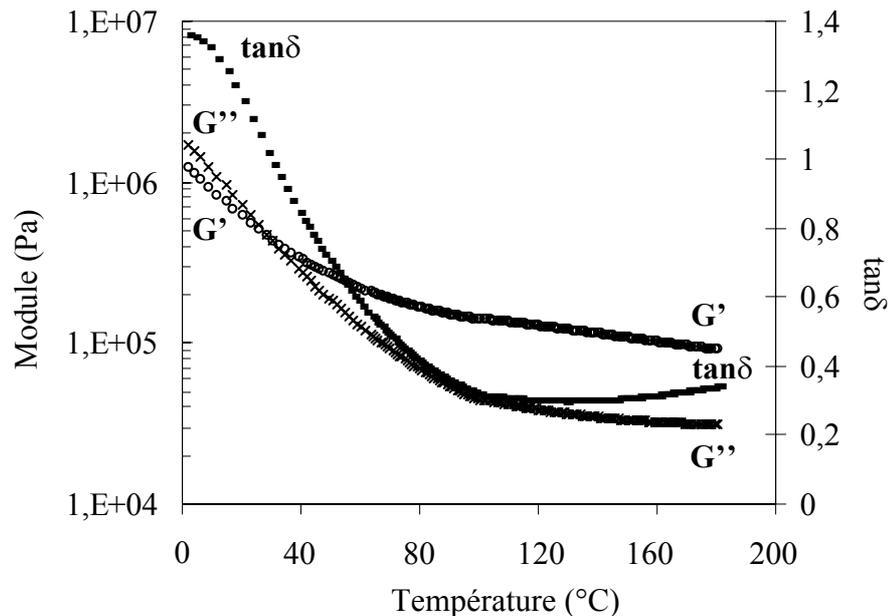


Figure I-24 : Evolution des modules G' et G'' , de $\tan\delta$ en fonction de la température pour un film de composition 50/50 molaire en MMA/AEH

Il convient de noter que les courbes obtenues avec les systèmes de refroidissement par effet Peltier et de chauffage par four électrique ne balaient pas toute la gamme du comportement du polymère : la température la plus faible accessible est -10°C (et expérimentalement 0°C pour éviter une condensation et un givrage excessifs lors de la mesure) ; à température élevée, au delà de 200°C , le polymère commence à se dégrader.

Les valeurs des températures de transition vitreuse sont difficiles à déterminer par cette analyse, ainsi que la zone d'écoulement. En effet, les polymères étudiés ont des masses molaires très élevées, se traduisant par un plateau viscoélastique très étendu (voire infini si le taux de réticulation du film est important). Sur la *Figure I-24*, la valeur maximale de $\tan\delta$ pour une température proche de 0°C peut être extrapolée. Par comparaison avec la valeur obtenue en AED (*cf. Figure I-22*), la température de transition vitreuse mesurée en rhéologie est supérieure d'une dizaine de degrés, phénomène couramment observé entre les T_g thermodynamique et thermomécanique (*Tobing S., 2001*).

Balayage en fréquence

Il est généralement réalisé de 10^{-2} à 10^2 Hz, à température fixée et à déformation imposée (de façon à se trouver dans la zone de VEL sur toute la gamme de fréquence balayée). Son intérêt réside dans la possibilité de superposer, par translation, l'ensemble des courbes à différentes températures, pour obtenir une courbe maîtresse, caractéristique du PSA analysé, à une température de référence fixée (*Figure I-25*).

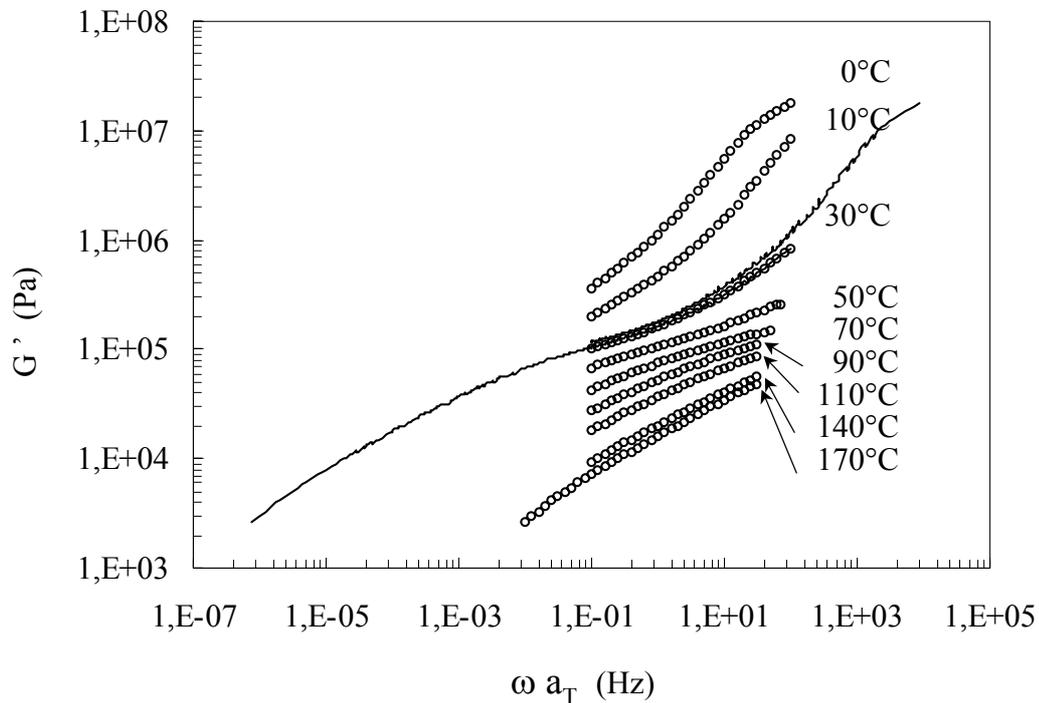


Figure I-25 : Construction de la courbe maîtresse à 30°C (en traits pleins) d'un film de composition 50/50 molaire en MMA/AEH

Pour une température de référence choisie égale à 30°C, l'utilisation des deux modes de contrôle de température (Peltier et four) permet de couvrir une large gamme de fréquences (dix décades environ). Les valeurs des coefficients de translation horizontale sont répertoriées dans le *Tableau I-3*.

Tableau I-3 : Coefficients a_T

Température (°C)	0	10	30	50	70	90	110	140	170
$\log(a_T)$	1,94	1,24	0,00	- 0,94	- 1,49	- 1,93	- 2,99	- 3,83	- 4,11

D'après l'expression des coefficient a_T en fonction de la température donnée par la loi WLF,

$$\log a_T = -\frac{C_1 \cdot (T - T_{\text{réf}})}{C_2 + (T - T_{\text{réf}})}$$

le tracé de la courbe $1/(\log a_T) = f[1/(T-T_{\text{réf}})]$, donne une droite de pente $C_2/C_1 = 19,03$ et d'ordonnée à l'origine $1/C_1 = 0,14$. Ainsi, $C_1 = 7,0$ et $C_2 = 132,5$ °C pour cet exemple.

La courbe complète (Figure I-26) permet d'accéder aux paramètres déterminants pour les propriétés de tack : G_n^0 et \bar{M}_e .

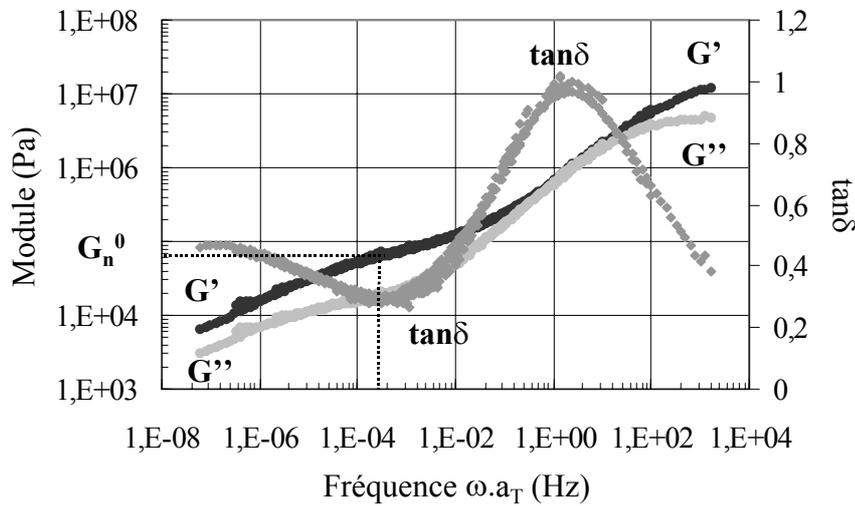


Figure I-26 : G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction des coordonnées réduites $\omega \cdot a_T$

On mesure un module sur le plateau viscoélastique $G_n^0 = 0,56 \cdot 10^5$ Pa (au minimum de $\tan\delta$), correspondant à une masse molaire entre enchevêtrements égale à :

$$\bar{M}_e = \frac{\rho RT}{G_n^0} = \frac{1,05 \cdot 10^6 \cdot 8,31 \cdot (273,15 + 30)}{0,56 \cdot 10^5} = 47000 \text{ g/mol}$$

Le temps d'enchevêtrement τ_e est accessible (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ Hz, soit 5000 s) alors que le temps de désenchevêtrement τ_d n'est pas atteint. Deux raisons peuvent être évoquées, soit une masse molaire très élevée avec une certaine fraction de gel, soit des mesures effectuées à une température insuffisante pour atteindre la zone d'écoulement.

III-2-4 Propriétés d'usage des PSA

Nous caractérisons les PSA élaborés dans le cadre de ce travail par des tests de pelage à 180° et de probe tack avec un poinçon plat sur le pégosimètre à prisme (MOTT).

III-2-4-1 Pelage à 180°

Il est réalisé sur des assemblages verre/adhésif/PET (*Figure I-27*) préparés par :

- enduction de l'émulsion aqueuse sur le support rigide en verre, de façon à obtenir après séchage (24 heures à 60°C) une épaisseur de 0,2 mm,
- formation de l'assemblage par mise en contact avec un substrat souple en poly(téréphtalate d'éthylène glycol) (PET), sous forme de bandes de 20 mm de largeur et de longueur deux fois supérieure à celle de la plaque de verre ; l'assemblage, comprimé par "marouflage", est testé après 12 heures de temps de contact à température ambiante.

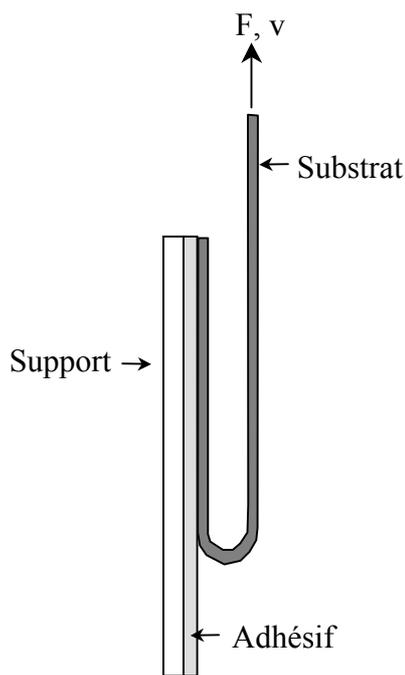


Figure I-27 : Pelage à 180°
Rupture adhésive adhésif/PET

Il est à noter que le protocole habituel consiste à enduire le support souple avec l'adhésif et à le mettre en contact avec le substrat rigide ; cependant, les émulsions aqueuses que nous élaborons sont peu concentrées (extrait sec de l'ordre de 25%), impliquant une viscosité équivalente à celle de l'eau et une tension superficielle de l'émulsion élevée, ce qui défavorise le mouillage du support polymère. Nous effectuons donc un test "inversé" par rapport aux normes, avec l'avantage de ne pas superposer la dissipation d'énergie par le substrat souple à l'adhérence du PSA sur ce substrat. En ce sens, nous restons proches des conditions d'un test de tack à temps de contact long et à géométrie de retrait variable.

Le test proprement dit est réalisé à l'aide d'une machine d'essais mécaniques MTS 400M, Adamel Lhomargy, munie d'un capteur de 100 N. Le support en verre est fixe

(maintenu dans le mors inférieur de la machine) ; l'extrémité de la bande de PET est maintenue dans la mâchoire supérieure, qui exerce une traction à vitesse contrôlée. En opérant à des vitesses variant entre 5 et 1000 mm/min, on obtient la force moyenne de pelage, mesurée dans la zone où la force est constante ou bien varie autour d'une valeur moyenne (dans le cas de séparation par stick-slip) (*Figure I-28*).

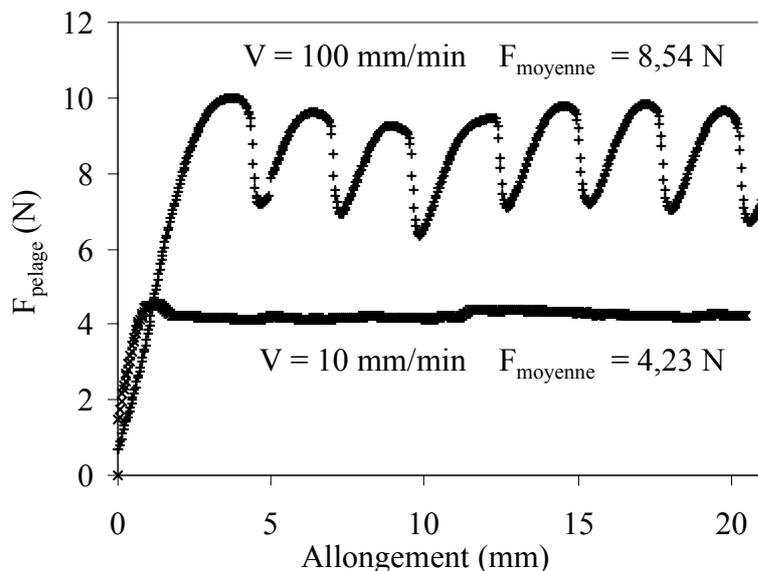


Figure I-28 : Force de pelage en fonction de la vitesse de traction (ruptures adhésives adhésif/PET ; phénomène de "stick-slip" à $V = 100$ mm/min)

Il est à noter que tout résultat d'essai mécanique doit être associé au type de rupture (adhésive verre/adhésif, cohésive ou adhésive adhésif/PET), et mentionner les vitesses de transition d'un mode de rupture à l'autre (et s'il y a lieu, d'apparition du phénomène de "stick-slip").

III-2-4-2 Tack sur le Pégosimètre à prisme (MOTT)

Nous utilisons l'appareillage (dit "Mechano Optical Tack Tester") (*Figure I-29*) développé dans le service de Chimie-Physique du GRL Atofina.

Description de l'appareillage

Cet appareil est organisé autour d'un prisme en quartz (servant de poinçon), de section rectangulaire de $1,4 \text{ cm}^2$, relié à un capteur de $500 \text{ N} \pm 1 \text{ N}$. La partie optique (cf. *Figure I-6*) permet de mesurer à tout instant du test la surface réelle de contact prisme/adhésif, avec une précision de l'ordre de 5% (sensibilité des photodiodes), pour des adhésifs d'épaisseur

supérieure à 5 μm (en deçà de cette valeur, le rayon lumineux n'est pas réfracté). Par conséquent, une couche d'adhésif d'épaisseur inférieure ou égale à 5 μm peut rester sur le prisme après la séparation sans être détectée par la mesure optique (une rupture qualifiée d'adhésive par cette mesure signifie qu'il y a moins de 5 μm d'épaisseur d'adhésif en surface du prisme après la séparation). Des mesures de la contamination du poinçon par l'adhésif après la mesure (Tordjeman Ph., 2000 ; Toyama M., 1970) montrent qu'il y a toujours un résidu sur la surface du poinçon (sauf pour un poinçon de très faible énergie de surface, type Téflon), même pour une rupture adhésive en apparence.

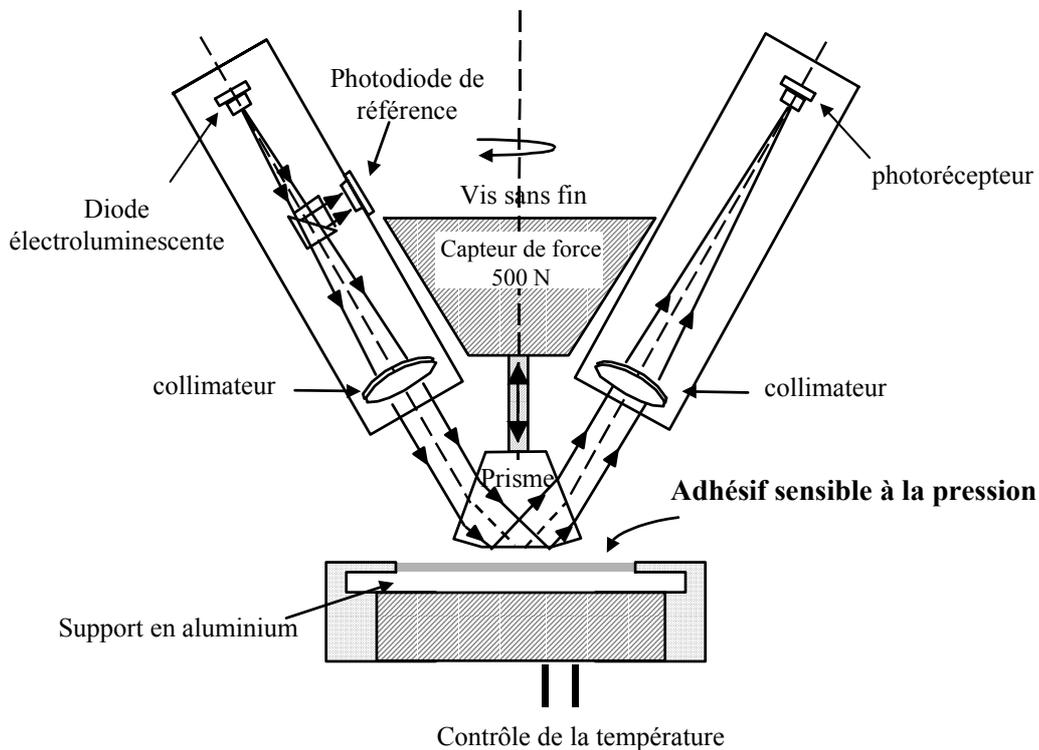


Figure I-29 : Pégosimètre à prisme (MOTT)

Mesure du tack

Par définition, l'évaluation du tack nécessite une faible force de contact pendant un temps court. Les paramètres de mesure (force de compression F_c et temps de contact t_c) retenus doivent être représentatifs du film PSA, (et donc, fournir des résultats reproductibles), avec une aire de contact $S_{réel}$ la plus élevée possible et des valeurs de force comprises dans une large gamme de sensibilité du capteur.

Les propriétés de tack des films PSA sont testées pour des épaisseurs de l'ordre de 0,2 mm, l'échantillon étant enduit sur un support en aluminium préalablement sablé. La

température est contrôlée dans une plage de - 50 à 170°C. Pendant la mesure, le prisme vient en contact avec la surface de l'échantillon à une vitesse de descente de 0,5 mm/s jusqu'à atteindre la force de compression imposée. Le contrôle de la compression est assuré pendant le temps de contact t_c , selon deux modes : *le mode régulation de force*, pour lequel la force de compression est maintenue durant la durée de contact (*Figure I-30-a*) et *le mode seuil de force*, pour lequel le déplacement reste constant une fois la force de compression atteinte (*Figure I-30-b*). Dans le premier cas, le pourcentage de surface de contact a tendance à augmenter pendant le temps de contact, par fluage de la masse adhésive, alors que dans le deuxième cas l'augmentation du pourcentage de surface s'accompagne d'une diminution de la force de compression, par relaxation du polymère.

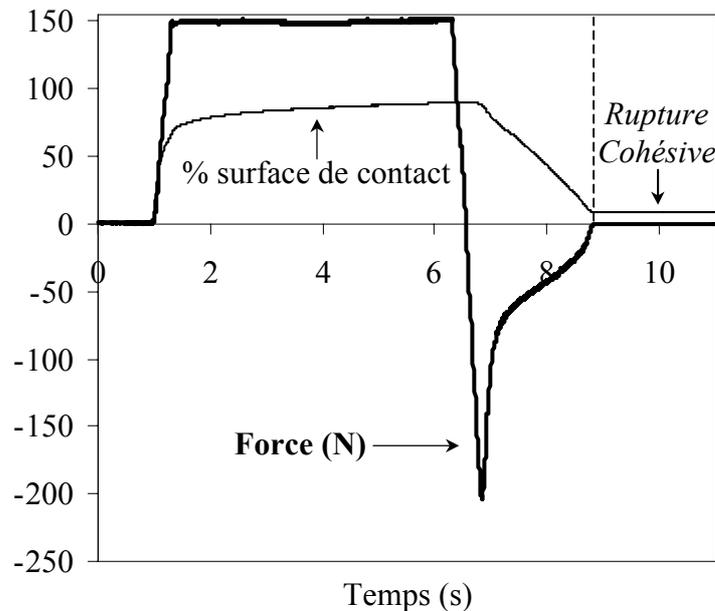


Figure I-30-a : Test de tack en mode régulation de force : $F_c = 150 \text{ N}$
 $t_c = 5 \text{ s}$ (cas d'une rupture cohésive)

Pendant l'étape de traction, le prisme remonte à une vitesse fixée à 0,5 mm/s jusqu'à une force nulle. Le pourcentage de surface mesuré par le système optique indique alors quel est le type de rupture : adhésive s'il est nul (cas b) et cohésive s'il est supérieur à 0 (cas a), avec les limitations énoncées précédemment.

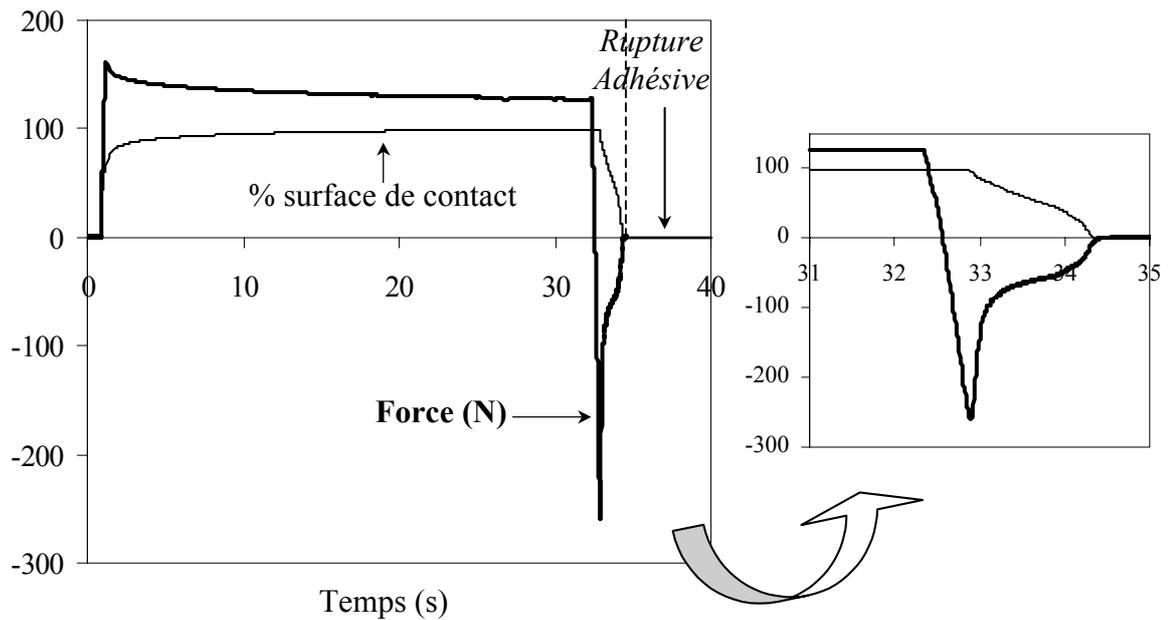


Figure I-30-b : Test de tack en mode seuil de force : $F_c \text{ seuil} = 150 \text{ N}$
 $t_c = 30 \text{ s}$ (cas d'une rupture "adhésive")

De plus, pendant la phase de séparation, il est possible de mesurer la diminution de l'aire de contact instantanée pendant l'étape de séparation. Il est intéressant d'observer la zone pour laquelle l'aire de contact demeure constante et de la corrélérer avec l'évolution de la force (cette zone correspond généralement à l'évolution de la force jusqu'à son extremum). Par ailleurs, il est possible d'accéder à une énergie de tack $G(t)$ instantanée définie par :

$$G(t) = v_{\text{sép}} \cdot \int_{t_0}^t \frac{F(t)}{S(t)} \cdot dt$$

Cette approche permet de considérer en détail le processus de décollement de l'adhésif du prisme et l'évolution de la contrainte instantanée s'appliquant à la masse adhésive en cours de séparation

Ainsi, une courbe de tack obtenue par le pégosimètre donne, en plus des valeurs de force de tack, d'énergie de tack et d'allongement maximal, des informations sur la mise en contact et le processus de décollement de l'adhésif de la surface du prisme.

IV CONCLUSION

Cette première partie du mémoire permet de définir quelles sont les qualités requises pour un Adhésif Sensible à la Pression ayant des propriétés de tack. Il y est montré que le tack est obtenu par la conjonction de trois propriétés au sein du PSA : l'adhésion, la cohésion et la pégosité (adhésion instantanée) que le seul test de Probe tack au poinçon plat peut matérialiser.

L'étude des mécanismes de la mise en contact et de la séparation met en évidence l'importance du rapport G/E entre la "qualité des interactions" pouvant se développer à l'interface adhésif/poinçon et les "propriétés viscoélastiques" de l'adhésif. Il est possible de corréler les résultats des tests de tack avec les propriétés rhéologiques de l'adhésif, par analyse des courbes G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de la fréquence.

Dans des conditions expérimentales contrôlées (température, vitesse de mise en contact et de séparation, temps et pression de contact, rugosité du système adhésif/poinçon, épaisseur du film adhésif), les propriétés de tack de l'adhésif sont gouvernées par ses caractéristiques chimiques et l'étude de la bibliographie permet de dégager un certain nombre de critères de tack, parmi lesquels :

- $T_g = T_{usage} - (50 \text{ à } 70^\circ\text{C})$,
- $\overline{M}_e \geq 10\,000 \text{ g/mol}$,
- $\overline{M}_w \approx 5 - 10 \cdot \overline{M}_e$,
- I_p large,
- pour un PSA ayant un taux de gel non nul : $\overline{M}_c > \overline{M}_e$
- pour un copolymère comprenant de l'acide acrylique : taux d'AA tel que γ_a et τ_d ($\tau_d \propto [AA]^{5-10}$) augmentent sans diminuer la capacité de déformation de l'adhésif.

Ces critères peuvent être remplis, soit par formulation d'une base polymère, soit par élaboration de copolymères pouvant former des matériaux modèles à "tack intrinsèque". C'est cette deuxième voie que nous avons retenue, en optant pour un procédé de copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de 2-éthylhexyle. La polymérisation en émulsion permet d'obtenir des masses molaires élevées, avec un indice de polymolécularité large. De plus, la copolymérisation d'unités MMA et AEH offre la possibilité de conjuguer les propriétés des homopolymères correspondants, le PMMA étant fortement cohésif et le PAEH apportant les propriétés de pégosité. Les particules polymères

formées ont ainsi la capacité de former, après coalescence, des films structurés, présentant des propriétés de tack (sans besoin d'additifs de formulation). Les chaînes polymères, non compatibles, peuvent subir le phénomène de ségrégation de phase à une échelle submicronique, taille généralement obtenue pour les particules polymères formées en émulsion (Marçais A., 2000). Enfin, la compatibilité (nécessaire pour stabiliser la dispersion en microdomaines) peut être assurée par des chaînes copolymères dont la composition varie de façon graduelle d'un homopolymère à l'autre.

Les films PSA obtenus par ce procédé de polymérisation seront qualifiés en fonction des critères de tack retenus en les soumettant aux différentes analyses que la littérature a permis de sélectionner (paramètres d'énergie libre de surface, AED, Rhéologie, Pelage, Tack au MOTT). Les propriétés des films PSA seront corrélées avec leurs diverses structures et constitueront un apport de nouvelles données expérimentales pour la compréhension de la propriété de tack.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASTM D1878-61T : définition du tack
- ASTM D2979-00 : Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives using an inverted probe machine (Probe Tack)
- ASTM D3121-94 : Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball (Tack à la bille)
- ASTM D6195-97 : Standard Test Methods for Loop Tack (Tack à la boucle)
- NF T 76 001 : définition des termes : adhérence, adhérence instantanée, adhésif sensible à la pression, adhésion, adhésivité, pégosité et tack.
- Norm PSTC-1M : Resistance to peel for single coated pressure-sensitive tapes, American Pressure Sensitive Tape Council, 1986
- Norm PSTC-7M : Holding power of pressure-sensitive tape, American Pressure Sensitive Tape Council, 1986

- Ahn D., Shull K.R., *Macromolecules*, **29**, 4381-4390 (1996)
- Aubrey D.W., Sheriff M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2597-2608 (1980)
- Aymonier A., Papon E., Villenave J.J., Tordjeman P., Pirri R., Gérard P., *Chem. Mat.*, **13(8)**, 2562-2566 (2001)
- Bates R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2941-2954 (1976)
- Benallal A., Marin G., Montfort J.P., Derail C., *Macromolecules*, **26**, 7229-7235 (1993)
- Cantor A.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 826-832 (2000)
- Chang E.P., *J. Adhesion*, **34**, 189-200 (1991)
- Chang M-C., Mao C-L., Vargas R.R., *Patent Cooperation Treaty*, WO 85/00821 (1985)
- Chiche A., Pareige P., Creton C., *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV, 1197-1204 (2000)
- Creton C., Leibler L., *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys.*, **34**, 545-554 (1996)
- Crosby A.J., Shull K.R., *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys.*, **37**, 3455-3472 (1999)
- Crosby A. J., Shull K.R., Lakrout H., Creton C., *J. Appl. Phys.*, **88**, 2956-2966 (2000)
- Dahlquist C.A., *Proc. Nottingham Conf. on Adhes.*, Chap. 5, 143-151, McLaren & Sons Ltd, London (1966)
- Dahlquist C.A., Chap. 6, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesives*, Satas D. Ed., New York : Van Nostrand Reinhold (1989)
- Dalet P., Papon E., Villenave J-J., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13(8)**, 857-870 (1999)
- de Crevoisier G., Fabre P., Corpart J.-M., Leibler L., *Science*, **285**, 1246-1249 (1999)
- de Gennes P.G., *Macromolecules*, **9**, 787 (1976)

- de Hullu J.G., Kruythoff D., Salomons W.G., Veldhorst A., *European Patent Office*, EP 0 814 140 A2 (1997)
- Derail C., Allal A., Marin G., Tordjeman Ph., *J. Adhesion*, **61**, 123-157 (1997)
- Dupré A., "*Théorie mécanique de la chaleur*", Ed. Gauthier-Villars, Paris, 369 (1869)
- Erbil H.Y., *Polymer*, **37(24)**, 5483-5491 (1996)
- Favre J.P., in *Journées d'étude sur les polymères dans les adhésifs*, GPCP ED (1980)
- Fetters L.J., Lohse D.J., Richter D., Witten T.A., Zirkel A., *Macromolecules*, **27**, 4639-4647 (1994)
- Fox T.G., Flory P.J., *J. Polym. Sci.*, **14**, 315 (1954)
- Gay C., Leibler L., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 936-939 (1999)
- Gent A.N., Lindley P.B., *Proc. Roy. Soc. London*, **249 A**, 195-205 (1958)
- Gent A.N., Shultz J., *J. Adhesion*, **3**, 281-294 (1972)
- Hammond F.H., *ASTM Special Technical Publication*, **360**, 123 (1964)
- Hooker J.C., Creton C., Tordjeman Ph., Shull K.R., *Proc. Annu. Meet. Adhes. Soc.*, **22nd**, 415-417 (1999)
- Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D., *Proc. Royal Society of London, series A : Mathematical and Physical sciences*, **A324**, 301 (1971)
- Johnston J., *Adhes. Age*, Nov., 34-38 (1983)
- Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 102-123, April (1969)
- Kaelble D.H., *J. Adhesion*, **1**, 124-135, April (1969)
- Kamagata K., Kosaka H., Hino K., Toyama M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 483-500 (1971)
- Kambe H., Kamagata K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 493-504 (1969)
- Kerner E.H., *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 808 (1956)
- Kiehlbauch R.A., Volk V.S., Morgan L.W., Esser R.J., Jensen D.P., *Patent Cooperation Treaty*, WO 91/04990 (1991)
- Kientz E., Holl Y., *Colloids and Surfaces*, **A 78**, 255 (1993)
- Kim H.-J., Mizumachi H., *J. Adhesion*, **49**, 113-132 (1995)
- Lakrouit H., *Thèse de Doctorat*, Université Paris VII (1998)
- Lakrouit H., Sergot P., Creton C., *J. Adhesion*, **69**, 307-359 (1999)
- Lakrouit H., Creton C., Ahn D., Shull K.R., soumis à *Macromolecules* (2001)
- Laureau C., Vicente M., Barandiaran M.J., Leiza J.R., Asua J.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1258-1265 (2001)
- Marçais A., Papon E., Villenave J.-J., Tordjeman Ph., Pirri R., Gérard P., *Macromol. Symp.*, **151**, 497-502 (2000)
- Marin G., *JADH'99, 10^{èmes} journées d'étude sur l'adhésion* (1999)
- Mayer A., Pith T., Hu G.-H., Lambla M., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **33**, 1781-1791 (1995)

- Mayer A., Pith T., Hu G.-H., Lambla M., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **33**, 1793-1801 (1995)
- Mizumachi H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2675-2686 (1985)
- Naruse S., Kim H.-J., Tsukatani T., Kajiyama M., Takemura A., Mizumachi H., *J. Adhesion*, **47**, 165-177 (1994)
- Portigliatti M., Hervet H., Léger L., *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV, 1187-1196 (2000)
- Satas D., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas Ed., New York : Van Nostrand Reinhold (1989)
- Schlund B., Guillot J., Pichot C., Cruz A., *Polymer*, **60**, 1883-1894 (1989)
- Sheriff M., Knibbs R.W., Langley P.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3423-3438 (1973)
- Schuler B., Auchter G., Türk J., Dobbelaar J., Bächer R., Hümmer W., *Deutsches Patentamt*, DE 196 32 203 A1 (1996)
- Shull K.R., Crosby A.J., Lakrout H., Creton C., *Proc. Annu. Meet. Adhes. Soc.*, **22nd**, 313-315 (1999)
- Tobing S.D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1965-1976 (2000)
- Tobing S.D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230-2244 (2001)
- Tobing S.D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2558-2564 (2001)
- Tordjeman Ph., Papon E., Villenave J.-J., *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys.*, **38**, 1201-1208 (2000)
- Toyama M., Ito T., Moriguchi H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2295-2303 (1970)
- Toyama M., Ito T., Nukatsuka H., Ikeda M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3495-3502 (1973)
- Verdier C., Piau J.-M., *Recent. Res. Devel. in Macromol. Res.*, **3**, 371-383 (1998)
- Williams N.L., Plaut R.H., Dillard D.A., *Proc. Annu. Meet. Adhes. Soc.*, **23rd**, 249-251 (2000)
- Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)
- Wu S., *Polymer Engineering and Science*, **33**(5), 289-292 (1993)
- Yang H.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 645-652 (1995)
- Yang H.W., Smith J.L., Ellis P.S., Swarup V., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 580 (1999)
- Young T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **95**, 65 (1805)
- Zhao C.L., Roser J., Wistuba E., *Patent Cooperation Treaty*, WO 98/100001 (1997)
- Zhao C.L., Roser J., Heckmann W., Zösel A., Wistuba E., *Proc.-Int. Conf. Org. Coat. : Waterborne, High Solids, Powder Coat.*, **24th**, 503-521 (1998)
- Zösel A., *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541-553 (1985)
- Zösel A., *Double Liaison – Phys. et Chimie des Peintures et Adhésifs*, **431-432**, 275/19-284/28 (1991)
- Zösel A., *J. Adhesion*, **34**, 201-209 (1991)
- Zösel A., *J. Adhesion*, **44**, 1-16 (1994)

- Zösel A., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 11, 1447-1457 (1997)
- Zösel A., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 265-271 (1998)
- Zösel A., Schuler B., *J. Adhesion*, **70**, 179-195 (1999)

DEUXIEME PARTIE

***COPOLYMERISATION EN EMULSION
DU SYSTEME MMA-AEH***

DEUXIEME PARTIE

COPOLYMERISATION EN EMULSION DU SYSTEME MMA-AEH

En accord avec les critères de tack que nous retenons, le procédé de polymérisation qui apparaît le mieux adapté à l'élaboration de PSA modèles, à "tack intrinsèque", est la polymérisation en émulsion. Dans ce cadre, l'association d'unités méthacrylate de méthyle (MMA) et acrylate de 2-éthylhexyle (AEH) au sein de chaînes copolymères autorise, compte tenu des propriétés des homopolymères respectifs, l'obtention de propriétés cumulées de cohésion et d'adhésion (conditions nécessaires au développement du "tack"). Notre objectif étant l'obtention de PSA modèles, il est nécessaire de contrôler les paramètres mis en jeu lors de la polymérisation : la deuxième partie du mémoire est ainsi divisée en deux chapitres, l'un abordant l'application au système MMA-AEH des règles générales de la polymérisation en émulsion, l'autre mettant en évidence les potentialités offertes par le contrôle du mode d'introduction des réactifs au cours de cette polymérisation.

DEUXIEME PARTIE

Chapitre II

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA COPOLYMERISATION EN EMULSION DU SYSTEME MMA-AEH

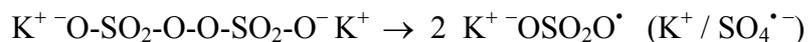
Chapitre II

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA COPOLYMERISATION EN EMULSION DU SYSTEME MMA-AEH

Le processus hétérogène de polymérisation radicalaire en émulsion connaît une large gamme d'applications dans l'industrie. Les latex ou dispersions colloïdales de particules polymères sont utilisés en tant que tels (dans le domaine biomédical notamment) ou, après coalescence des particules, sous forme de films (polymères "chocs", peintures, revêtements pour papier, adhésifs...). La structure chimique des chaînes macromoléculaires et leur morphologie déterminent les caractéristiques des matériaux. Comme ces structures locales (structuration interne des particules polymères) sont directement contrôlées par les paramètres de la polymérisation en émulsion, il est nécessaire de bien comprendre le rôle de ceux-ci avant de rechercher les corrélations entre architectures et propriétés d'application.

I MECANISMES ET CINETIQUES EN POLYMERISATION EN EMULSION

En polymérisation en émulsion, les monomères dispersés dans une solution aqueuse d'émulsifiant se répartissent entre la phase aqueuse, les gouttelettes "réservoir" et les micelles (lorsque la concentration en émulsifiant est supérieure à la Concentration Micellaire Critique CMC, seuil à partir duquel les molécules d'émulsifiant s'organisent sous forme d'agrégats ou "micelles"). L'amorçage radicalaire des processus est réalisé dans la phase aqueuse, grâce à des composés du type persulfate de potassium, qui se décompose selon :



Les principaux avantages offerts par ce procédé de polymérisation sont la faible viscosité de la phase continue (même en fin de polymérisation), la réduction des problèmes de transfert de chaleur pendant la réaction puisque la phase continue est l'eau, et, enfin, l'obtention de masses molaires très élevées (en moyenne de 10^5 à 10^6 g/mol). En revanche, le polymère formé est souvent contaminé par les additifs ajoutés dans le milieu réactionnel, difficiles à éliminer.

I-1 FORMATION ET CROISSANCE DES PARTICULES POLYMERES

Les mécanismes de la polymérisation en émulsion impliquent la présence de micelles, de gouttelettes de monomère et de particules polymères, réparties dans la phase continue. Ils conduisent à distinguer trois "intervalles" : la nucléation, la croissance des particules et la fin de la polymérisation.

I-1-1 Nucléation

Elle correspond à la formation de sites réactionnels dont le mécanisme dépend de la nature des monomères et de la concentration en émulsifiant.

I-1-1-1 Nucléation micellaire

Ce type de nucléation, appelée également nucléation hétérogène, a été décrit par Harkins, Smith et Ewart (*Harkins W.D., 1947 ; Smith W.V., 1948*). Il se produit quand la concentration en émulsifiant est supérieure à la CMC. Pour un processus élémentaire, le radical (généralisé dans la phase aqueuse) entre, sous forme radical ou oligoradical (après réaction avec quelques unités monomères), dans une micelle contenant du monomère et y amorce la polymérisation. La période de nucléation, nommée intervalle I dans le modèle théorique de Smith-Ewart, arrive à son terme lorsque les micelles sont toutes consommées pour la stabilisation des particules en croissance.

I-1-1-2 Nucléation homogène

Elle est revendiquée (*Fitch R.M., 1975*) dans le cas d'une concentration en émulsifiant inférieure à la CMC ou en présence de monomères à solubilité élevée dans la phase aqueuse, à l'exemple du MMA. Dans ce cas, le radical généralisé dans la phase aqueuse se "propage" par réaction avec des monomères jusqu'à atteindre une taille critique, de "z" unités, ($z = 5$ pour le MMA). Ce "z-mère" peut alors être stabilisé par des molécules d'émulsifiant et induire une nucléation de type micellaire. Il peut également entrer dans une particule polymère préexistante et y commencer la propagation d'un macroradical ou terminer une chaîne en croissance. Enfin, il peut continuer à se propager en phase aqueuse jusqu'à atteindre une taille limite j [$j = 53$ pour le MMA (*Fitch R.M., 1984*)] pour laquelle le "j-mère" est totalement insoluble dans la phase aqueuse ; il précipite alors et forme les particules "primaires". Celles-ci sont stabilisées par adsorption d'émulsifiant et poursuivent leur croissance selon le processus classique de diffusion du monomère des gouttelettes vers les particules en croissance, via la phase aqueuse.

I-1-1-3 Nucléation coagulative

La théorie de la nucléation coagulative est une extension directe de celle de la nucléation homogène (*Feeney P.J., 1984 ; Maxwell L.A., 1991*). On constate que les particules formées par nucléation homogène, de petite taille (oligoradicaux de taille comprise entre z et j) sont instables ; elles ont alors tendance à se coaguler jusqu'à former des particules stables, "matures". Ce processus cesse lorsque la quantité de particules matures permet une

croissance "classique" par propagation (entrée d'oligoradicaux dans les particules) et non par coagulation (formation de nouvelles particules). Cette approche explique notamment les mécanismes de polymérisation de monomères hydrophiles ou de polymérisation réalisée en absence d'émulsifiant.

I-1-1-4 Nucléation dans les gouttelettes (Napper D.H., 1987)

Elle a lieu de façon prédominante dans le cas de la mini-émulsion et de la micro-émulsion. En effet, dans ces conditions, le nombre de gouttelettes est très élevé et la probabilité de pénétration d'un radical dans une gouttelette augmente. Dans ce cas, le contrôle du nombre final de particules polymères est assuré si chaque gouttelette est le siège d'une nucléation, notamment par l'ajout d'un co-surfactant (*Miller C.M., 1994*).

I-1-2 Croissance des particules polymères

La disparition des micelles disponibles caractérise le début de l'intervalle II. Au cours de celui-ci, la théorie prédit que le nombre de particules et la vitesse de polymérisation sont constants. En effet, les particules polymères sont gonflées de monomère, qui diffuse depuis les gouttelettes pour compenser sa consommation au sein des particules. La croissance des particules entraîne une redistribution de l'émulsifiant, des micelles et de la surface des gouttelettes en train de disparaître vers les particules polymères. Il est généralement admis (*Brooks B.W., 1971 ; Gardon J.L., 1973*) que la résistance interfaciale eau/particule polymère est l'étape limitante du phénomène de diffusion du monomère. Celle-ci est favorisée si le monomère est soluble dans l'eau, si la vitesse d'agitation est élevée (la distance de diffusion diminue) et si la taille des particules polymères augmente (leur surface augmente et les contraintes interfaciales diminuent).

I-1-3 Fin de la polymérisation

L'intervalle III est caractérisé par la disparition des gouttelettes de monomère et la diminution de la concentration en monomère dans les particules polymères. La viscosité dans les particules augmente, la vitesse de terminaison par recombinaison des radicaux diminue et les particules sont occasionnellement le siège de réactions de transfert.

I-2 PARAMETRES CLES DE LA POLYMERISATION EN EMULSION

La première conséquence favorable du caractère hétérogène du processus est la ségrégation des radicaux dans chaque particule polymère. Le nombre de radicaux générés (de l'ordre de 10^{16} par litre et par seconde) est beaucoup plus petit que le nombre de sites de polymérisation (environ 10^{18} par litre). Par conséquent, la durée de vie d'un radical en émulsion est beaucoup plus longue que dans les autres types de polymérisation radicalaire, justifiant la concomitance de vitesses et de masses molaires très élevées (supérieures au million de grammes par mole).

I-2-1 Cinétique de polymérisation

On définit la vitesse de polymérisation R_p par l'équation :

$$R_p = k_p \times [M]_p \cdot \frac{\bar{n} \times N_p}{N_a}$$

k_p : constante de vitesse de polymérisation en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; $[M]_p$: concentration en monomère dans les particules en $mol \cdot L^{-1}$; \bar{n} : nombre moyen de radicaux par particules ; N_p : nombre de particules par unité de volume en L^{-1} ; N_a : nombre d'Avogadro en mol^{-1} .

$[M]_p$ est déterminé, en présence de gouttelettes de monomère, par la fraction volumique maximale de monomère dans les particules (Théorie de Flory-Huggins), puis, lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu, par le coefficient de partition du monomère entre les différentes phases (aqueuse et particules) (Guillot J., 1981).

Le paramètre \bar{n} , clé de la détermination de R_p et de la distribution des masses molaires, est fonction de la vitesse de décomposition de l'amorceur, du nombre de particules, de l'efficacité d'entrée (puis de désorption) des radicaux dans les particules, ainsi que des réactions de terminaison. Le cas théorique ($\bar{n} = 0,5$) décrit par Smith-Ewart, signifie que les particules contiennent 0 ou 1 chaîne en propagation (dans cette situation, la terminaison est instantanée et la vitesse de désorption des radicaux est nulle). En pratique, on se trouve toujours autour de cette valeur avec plus ou moins d'amplitude en fonction de l'hydrophilie du monomère et de la taille des particules (Ugelstad J., 1967).

Le nombre final de particules est proportionnel à :

$$N_p \propto \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{(1-z)} \times (a_s \cdot S)^z$$

ρ : vitesse d'entrée des radicaux (dépend de la nature et de la concentration en amorceur, du nombre et de la taille des particules ainsi que de la densité de charge en surface des particules et de l'émulsifiant utilisé pour assurer la stabilité colloïdale du latex) ; μ : vitesse de croissance volumique des particules ; a_s : aire occupée par une mole d'émulsifiant ; S : quantité totale d'émulsifiant sous forme de micelles ; z : exposant caractéristique de la constante de transfert de chaînes et de la solubilité du monomère dans l'eau [dans le modèle Smith-Ewart, $z = 0,6$ et on a plus généralement, $0,6 < z < 1$ (*Hansen F.K., 1979*)].

I-2-2 Limites du modèle théorique

La théorie de Smith-Ewart ne tient pas compte :

- de la vitesse ρ d'adsorption et de désorption des radicaux ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ ou oligoradical) à la surface des micelles, des particules polymères et, éventuellement, des gouttelettes,
- de la capacité des radicaux à effectuer des réactions de transfert aux chaînes polymères [phénomène courant avec les acrylates (*Daniels E.S., 1992*)], aux monomères ou aux molécules d'émulsifiant,
- de la terminaison par recombinaison ou dismutation en phase aqueuse avec un radical amorceur ou un oligoradical.

Ceci explique que les propositions de mécanismes réactionnels soient souvent controversées comme dans le cas de la polymérisation du styrène. Elle serait non uniforme pendant l'intervalle II et aurait lieu préférentiellement en périphérie des particules [où les concentrations en monomère seraient plus élevées qu'au centre des particules (*Grancio M.R., 1970*)]. Il reste cependant que des données expérimentales, corrélées à des critères thermodynamiques, montrent que l'oligoradical ionique joue le rôle d'un composé amphiphile : la partie ionique reste adsorbée en surface des particules alors que la partie hydrophobe du radical en croissance se trouve "enterrée" dans la particule (*Napper D.H., 1971 ; Van den Hul H.J., 1972*). Lorsque la contrainte devient trop importante pour la chaîne, l'extrémité SO_4^- est chassée de la surface ; la chaîne adopte une conformation plus favorable sur le plan entropique à l'intérieur de la particule (ainsi, on peut supposer l'existence d'un processus d'encapsulation des "vieilles" chaînes par les "nouvelles"). L'importance du

caractère amphiphile des radicaux amorceurs a par ailleurs été mise en évidence en comparant la morphologie des particules obtenues en utilisant deux types d'amorceur, hydrosoluble (persulfate de potassium) et organosoluble (azobisisobutyronitrile) (*Chen Y.C., 1991*).

I-3 REACTIFS EN COPOLYMERISATION EN EMULSION

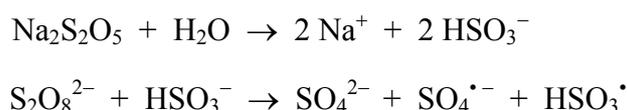
Toutes les espèces chimiques mises en jeu lors de la polymérisation exercent une influence sur l'ensemble des propriétés du latex, de la structure locale des chaînes polymères le constituant jusqu'aux propriétés colloïdales de l'émulsion.

I-3-1 Monomères

La qualification des (co)monomères s'effectue en tenant compte de leur polarité et de leur solubilité dans l'eau, des propriétés des homopolymères respectifs (notamment leur température de transition vitreuse (Tg) et leur capacité à former un film). Une formulation de latex pour PSA comporte généralement des monomères fonctionnels autorisant la réticulation physique ou chimique intraparticulaire [diméthacrylate d'éthylène glycol ou méthacrylate d'allyle (*Tobita H., 1993 ; Heatley F., 1993 ; Lovell P.A., 1993*)] et/ou apportant de nouvelles propriétés de surface [acide acrylique (*Emelie B., 1988 ; Okubo M., 1990 ; Rios L., 1991*)].

I-3-2 Amorceurs

Les plus couramment utilisés sont les amorceurs thermiques, tels les peroxodisulfates alcalins qui contribuent au caractère ionique des particules de latex ; ils sont parfois couplés à des agents oxydo-réducteurs, tel le bisulfite de sodium afin de diminuer la température de polymérisation (jusqu'à la température ambiante), selon le mécanisme réactionnel (*Berry K.L., 1951*) :



La concentration du système d'amorçage influence les masses molaires moyennes et leur polymolécularité, la polydispersité de taille des particules et l'effet de transfert aux monomères ou aux chaînes polymères.

I-3-3 Emulsifiants

La nature et la quantité d'émulsifiant sont les paramètres clés de la polymérisation en émulsion. Ses propriétés amphiphiles lui confèrent un rôle de stabilisant de la phase organique (monomère et polymère) dans la phase aqueuse continue. L'émulsifiant détermine la taille, la polydispersité et le nombre final de particules polymères (N_p) ainsi que la vitesse de polymérisation (R_p). Il permet aussi de contrôler la viscosité et la rhéologie du latex final, paramètres déterminant dans le cas d'applications par enduction.

Trois catégories d'émulsifiants sont utilisées : émulsifiants non ioniques, anioniques et cationiques.

Parmi les anioniques, le dodécyl (ou lauryl) sulfate de sodium SDS (ou SLS) est le plus couramment employé ; les émulsifiants ioniques sont parfois associés aux non-ioniques (*Santos A.M., 1993 ; Bolze J., 1996 ; Unzueta E., 1997*) pour améliorer le contrôle de la taille des particules, de la résistance au cisaillement et de la stabilité vis-à-vis des électrolytes. Dans tous les cas, la propriété caractéristique des molécules amphiphiles est leur capacité à former des micelles (pour une concentration supérieure à la CMC), dont les géométries varient en fonction de la nature et de la taille des parties hydrophiles et hydrophobes de la molécule. Les micelles sphériques sont les plus couramment observées (cas du SDS) mais on relève également des géométries cylindriques, lamellaires, "oignon"... (*Yu K., 1996 et 1998 ; Zhang L., 1995 et 1998*).

I-3-4 Agents régulateurs du pH (milieu tampon)

Ils permettent une meilleure stabilité des monomères acryliques vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et accélèrent, aux pH acides, la décomposition des amorceurs de type peroxodisulfate (*Santos A.M., 1992*).

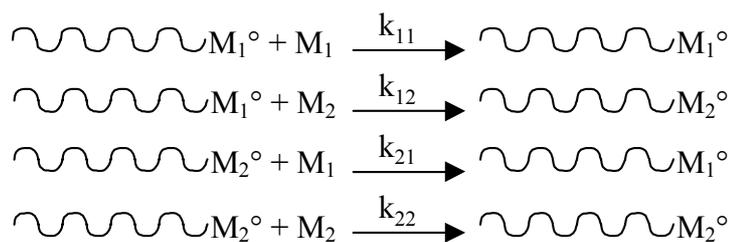
I-3-5 Agents de transfert de chaînes

Ces composés sont utilisés pour limiter la masse molaire moyenne et la polymolécularité (à des concentrations de 1 à 5% en masse, par rapport au monomère, ils abaissent les valeurs des masses molaires d'un à deux ordres de grandeur). Cibles des transferts homolytiques d'hydrogène vers les entités macromoléculaires en croissance, ils ne

doivent pas, en principe, affecter la vitesse de polymérisation. Cependant, il est connu qu'ils favorisent la désorption des radicaux, après la réaction de transfert, ainsi que l'augmentation des vitesses de terminaison dans les particules : la vitesse de polymérisation et le nombre moyen de radicaux par particule ont tendance à diminuer ($\bar{n} < 0,5$). Une deuxième conséquence de leur introduction dans le milieu réactionnel est l'apparition d'une nucléation homogène (surtout quand le monomère a une solubilité élevée dans l'eau) et donc, l'augmentation du nombre de particules tout au long de la réaction. Parmi les composés les plus utilisés [mercaptans, tétrahalogénures de carbone (CCl_4 , CBr_4)], le meilleur candidat pour éviter une trop grande déviation par rapport au modèle théorique de Smith-Ewart, serait le n-dodécane-thiol ($\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-SH}$) : suffisamment hydrophobe pour éviter les processus de désorption des radicaux (le radical formé après transfert n'est plus porteur de charge, à la différence des radicaux amorceurs). Il pourrait même être à l'origine d'une augmentation de la vitesse d'entrée des radicaux dans les particules (*Barudis I., 1998 ; Manders B.G., 2000 ; Sayer C., 2000*).

I-4 CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION

Dans le cas d'une copolymérisation, les monomères M_1 et M_2 réagissent en fonction de leurs rapports de réactivité r_1 et r_2 , définis par $r_1 = k_{11}/k_{12}$ et $r_2 = k_{22}/k_{21}$, les constantes de vitesse k_{ij} se rapportant aux réactions :



L'équation de la copolymérisation s'écrit :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{1 + r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2 \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

dM_1/dM_2 : rapport molaire en unités répétitives M_1 et M_2 incorporées à chaque instant dans le copolymère, pour des concentrations instantanées en monomères dans les particules égales, respectivement, à $[M_1]$ et $[M_2]$

L'équation est exprimée préférentiellement en fonction des fractions molaires F_1 et F_2 , des unités M_1 et M_2 incorporées dans le copolymère et des fractions molaires f_1 et f_2 des monomères constituant le mélange des comonomères. Soit :

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2}$$

On peut ainsi représenter graphiquement l'évolution de la composition instantanée des chaînes polymères et ainsi modéliser l'effet des différences de réactivité des monomères sur la distribution des séquences dans les macromolécules (*Djekhaba S., 1986*). Les rapports de réactivité peuvent être déterminés d'après les valeurs des coefficients Q et e , définis par Alfrey-Price (*Alfrey T., 1947*) en appliquant "le modèle terminal" (la réactivité d'un centre actif ne dépend que de la dernière unité sur lequel il est situé) selon :

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \exp(-e_1 \cdot (e_1 - e_2)) \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \exp(-e_2 \cdot (e_2 - e_1))$$

Dans le cas d'une copolymérisation, la vitesse a la même expression que pour l'homopolymérisation, avec une constante de vitesse de propagation globale dans les particules polymères \bar{k}_p fonction des paramètres relatifs à chaque monomère :

$$\bar{k}_p = \frac{1}{\frac{r_{12}}{k_{p1}} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + \frac{r_{21}}{k_{p2}}} \cdot \left[\left(r_{12} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \right) \cdot f_1 + \left(r_{21} + \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \cdot f_2 \right]$$

k_{pi} : constante d'homopolymérisation du monomère i ; r_{ij} : rapport de réactivité du radical i sur le monomère j ; $[M_i]$: concentration en monomère i dans les particules polymères ; f_i : fraction molaire du monomère i dans les particules polymères.

Cette équation a pour principal intérêt d'évaluer l'évolution de la constante globale de copolymérisation en fonction de l'évolution des concentrations instantanées des monomères. Elle peut également être utilisée pour déterminer la constante d'homopolymérisation d'un monomère 1 en le copolymérisant avec un monomère 2 dont les paramètres énoncés précédemment sont connus (*Guillot J., 1985*).

L'établissement des équations cinétiques nécessite enfin la connaissance de la solubilité des monomères dans l'eau et de la concentration maximale de chacun des monomères dans les particules copolymères, paramètres qui déterminent la répartition des monomères entre les

différentes parties du système de polymérisation en émulsion : gouttelettes, particules polymères et eau (Lovell P.A., 1997). La copolymérisation de monomères de rapports de réactivité et de coefficients de partition très différents conduit à une **dérive de composition** des macromolécules. En effet, le monomère le plus réactif est incorporé de façon préférentielle en début de polymérisation et les chaînes formées, de masse molaire élevée, peuvent avoir une composition instantanée qui diffère largement de la composition initiale du mélange des monomères : ce phénomène conduit à des structures particulières à l'échelle macromoléculaire mais également à l'échelle de la particule. C'est ce sujet qui est traité dans la suite de ce travail concernant la copolymérisation en émulsion du système MMA-AEH.

II COPOLYMERISATION MMA-AEH EN EMULSION

Suite à l'analyse de la Première Partie concernant la détermination de critères pouvant conduire à l'élaboration d'Adhésifs Sensibles à la Pression, les monomères retenus pour notre étude sont le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH). Le *Tableau II-1* rassemble les principales propriétés de ces deux monomères :

Tableau II-1 : Caractéristiques du MMA et de l'AEH

	MMA	AEH
Masse Molaire (g/mol)	100	184
Masse volumique monomère (g/mL)	0,94	0,88
Masse volumique polymère (g/mL)	1,19	0,99
E_b monomère(°C)	101	216
T_g polymère (°C) : AED 10°C/min	105	-58
Solubilité dans l'eau (g/L)	15,9	0,1
Q_e	0,78	0,37
e	0,40	0,24
$K_{w,d}$: Coefficient de partition du monomère entre les phases eau/gouttelettes*	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$0,14 \cdot 10^{-2}$
$K_{w,p}$: Coefficient de partition du monomère entre les phases eau/particules*	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$

* (Gardon J.L., 1968)

II-1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les techniques expérimentales, utilisées pour les études cinétiques et pour les caractérisations du latex et du polymère formés, sont présentées à partir d'un essai type, concernant exclusivement un procédé de polymérisation en système thermodynamique fermé : procédé "**Batch**", caractérisé par le chargement du réacteur avec la totalité des réactifs au temps initial. Ce type de procédé permet de réaliser la copolymérisation dans des conditions facilement répétables.

II-1-1 Conditions opératoires

La copolymérisation en émulsion du MMA et de l'AEH est effectuée dans l'eau distillée, avec le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$ ou KPS) comme amorceur (*Tableau II-2*), le dodécylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ou SDS : CMC = 2,7 g/L) comme émulsifiant et le phosphate disodique (Na_2HPO_4) comme agent régulateur du pH. Le cas échéant, le dodécane-thiol ($C_{12}H_{25}SH$) est utilisé comme agent de transfert.

Tableau II-2 : Caractéristiques du KPS à 70°C (Santos A.M., 1992)

[KPS] (10^{-3} mol/L)	Constante de vitesse de dissociation k_d (10^{-5} s $^{-1}$)	Temps de demi-vie (min)
3	4,2	275

Le protocole représentant les conditions types est le suivant :

- chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + Na_2HPO_4 ($\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol) + SDS ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ mol),
- chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- ajout de KPS ($\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol) dissous dans 20g d'eau distillée,
- ajout du mélange des monomères dans les proportions molaires MMA/AEH égales à 50/50 ($\sim 50 \cdot 10^{-3}$ mol de MMA et d'AEH) en une seule étape (procédé "Batch").

Les monomères sont cryodistillés (distillation sous pression réduite dans l'azote liquide) afin de les purifier et enlever les traces d'inhibiteur (monoéthyléther d'hydroquinone). Ils sont stockés au froid jusqu'à leur utilisation. Le réacteur utilisé a une capacité de 250 mL ; il est équipé de systèmes d'agitation mécanique ($v = 400$ tr/min), de

condensation des vapeurs, de chauffage (bain d'huile thermorégulé) et est placé sous courant continu d'azote afin d'éviter l'effet inhibiteur de l'oxygène (McKenna T.F., 1995). L'appareillage permet d'effectuer des prélèvements du mélange réactionnel par introduction de l'aiguille d'une seringue à travers un septum.

II-1-2 Caractérisation cinétique

La conversion globale est suivie à l'aide de prélèvements, à des temps de réaction déterminés, d'échantillons de latex dont on mesure l'extrait sec par analyse gravimétrique. Pour cela, on pèse précisément (à 10^{-2} g près) environ 5g de latex dans une coupelle en aluminium contenant 10 mL d'une solution d'hydroquinone à 10% massique dans l'éthanol (afin de stopper la réaction). L'échantillon séjourne dans une étuve à 100°C sous pression réduite pendant 4 heures afin d'éliminer les composés volatils (eau et monomères résiduels) ; il reste le polymère et les matières sèches (amorceur, émulsifiant, régulateur de pH, hydroquinone), dont la quantité initiale est connue (extrait sec à l'instant $t = 0$). La conversion massique globale à chaque instant t , $x(t)$, est donnée par le rapport :

$$x(t) = \frac{ES(t) - ES(0)}{ES_{\infty} - ES(0)}$$

Taux d'extrait sec : $ES(0)$, à l'instant $t = 0$; $ES(t)$, à l'instant t ; ES_{∞} , théorique, final.

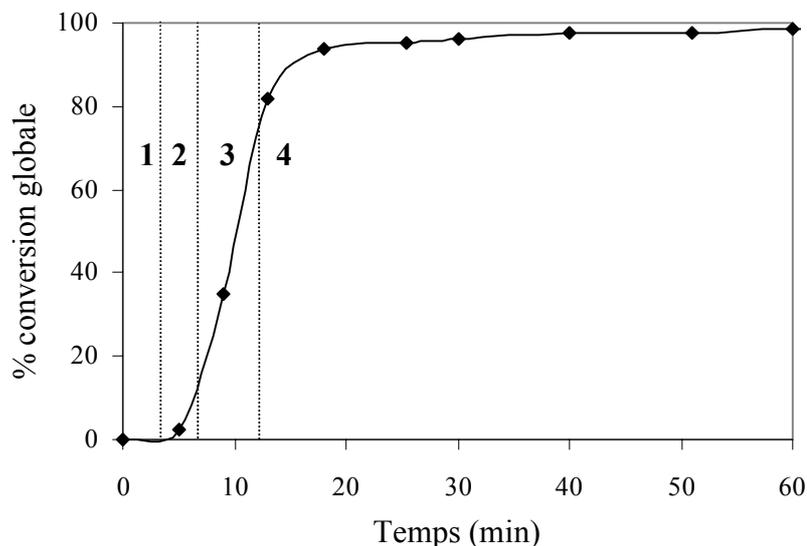


Figure II-1 : Conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH en fonction du temps

La courbe de conversion en fonction du temps, donnée en *Figure II-1*, présente une allure sigmoïde caractéristique, qui peut théoriquement être scindée en quatre parties :

- 1 : période d'induction (de l'ordre de 4 minutes), pour laquelle la conversion est nulle,
- 2 : intervalle I : "nucléation des particules" (entre 0 et 10% de conversion),
- 3 : intervalle II : "croissance des particules", (entre 10 et 70% de conversion), caractérisé par une portion de courbe linéaire ; c'est dans cette zone que la vitesse de polymérisation (R_p) est déterminée
- 4 : intervalle III : "fin de la croissance des particules" (de 70 à 100% de conversion).

II-1-3 Caractérisation du latex

Les tailles de particules sont évaluées par diffusion quasi-élastique de la lumière sur un granulomètre LASER "Malvern Zetasizer 3000HS". Les mesures de diffusion d'un faisceau LASER ($\lambda = 633 \text{ nm}$) sont effectuées à angle de mesure constant (90°), pour des échantillons très dilués. Cette méthode de diffusion de la lumière, très rapide, permet de suivre l'évolution du diamètre moyen (\bar{D}), en intensité, des particules de latex en cours de polymérisation ainsi que la largeur de la distribution *supposée* des tailles de particules (notée I_p par similitude avec l'indice de polymétrie) : un écart à la distribution I_p égal à 0,1 signifie que la valeur moyenne du diamètre des particules est déterminée à 10% près.

Comme l'échantillon est fortement dilué dans l'eau, le monomère résiduel (plus ou moins soluble dans l'eau) a tendance à diffuser hors des particules polymères. On considère ainsi que la taille mesurée est celle de particules non gonflées par le monomère.

Le nombre moyen de particules (\bar{N}_p) par litre d'émulsion s'exprime en fonction de la taille des particules et de la conversion globale selon :

$$\bar{N}_p(t) = \frac{6 \cdot 10^{24} \cdot ES(t)}{\pi \cdot \rho \cdot \bar{D}^3(t)}$$

$ES(t)$, taux d'extrait sec à l'instant t ; ρ , masse volumique du polymère (g/cm^3) ; $\bar{D}(t)$, diamètre moyen des particules à l'instant t (nm).

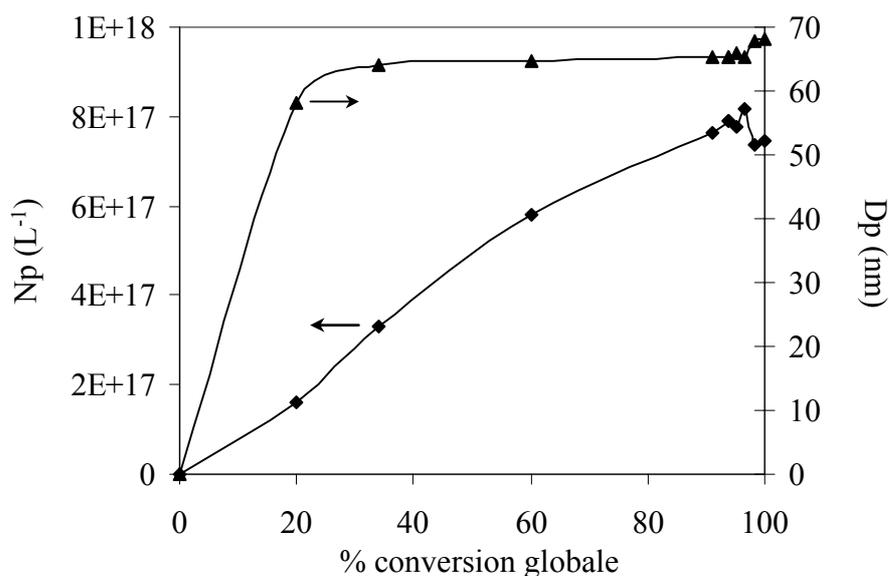


Figure II-2 : ▲ Diamètre D_p (nm) et ◆ Nombre de particules N_p (L^{-1}) au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH

Dans les conditions opératoires étudiées, l'évolution du nombre et de la taille des particules du latex formé au cours de la conversion (*Figure II-2*) montre une augmentation du nombre de particules pendant la totalité de la conversion alors que leur taille demeure quasiment constante après l'étape de nucléation initiale (entre 0 et 20% de conversion). De nouvelles particules se forment tout au long de la réaction, ce qui limite leur taille moyenne (autour de 65 nm environ) et implique un écart à la distribution élevé ($I_p = 0,09$).

II-1-4 Analyse du polymère

II-1-4-1 Composition Chimique

La composition chimique des copolymères est évaluée par analyse RMN du proton sur un appareil Brücker AC 250 (250 MHz). Les échantillons sont en solution dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) et le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne.

La détermination de la composition globale du copolymère est effectuée par intégration des signaux relatifs aux groupements méthoxy pour les unités MMA : 3 protons (**1a**) vers 3,6 ppm et éthoxy pour les unités AEH : 2 protons (**1b**) vers 3,9 ppm (*Figure II-3*). Dans notre cas, on obtient effectivement pour la composition finale du polymère formé des proportions molaires MMA/AEH = $(1,4979/3)/(1/2)$, soit MMA/AEH = 50/50.

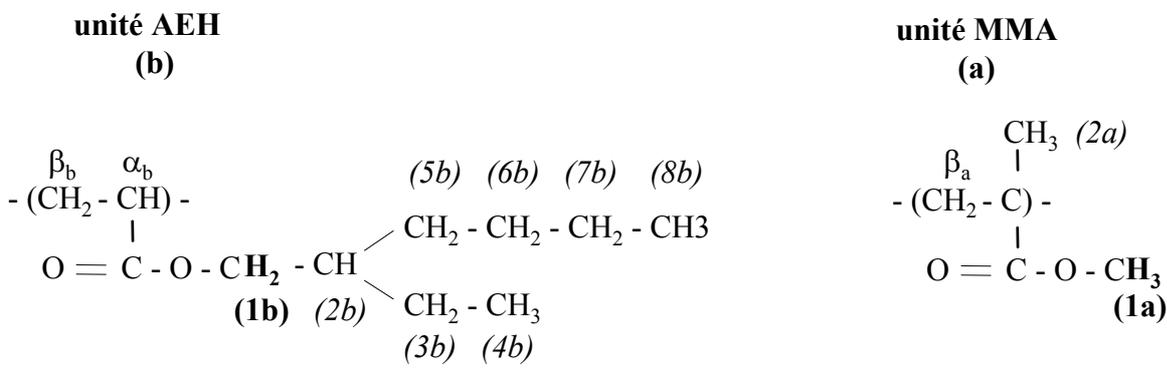
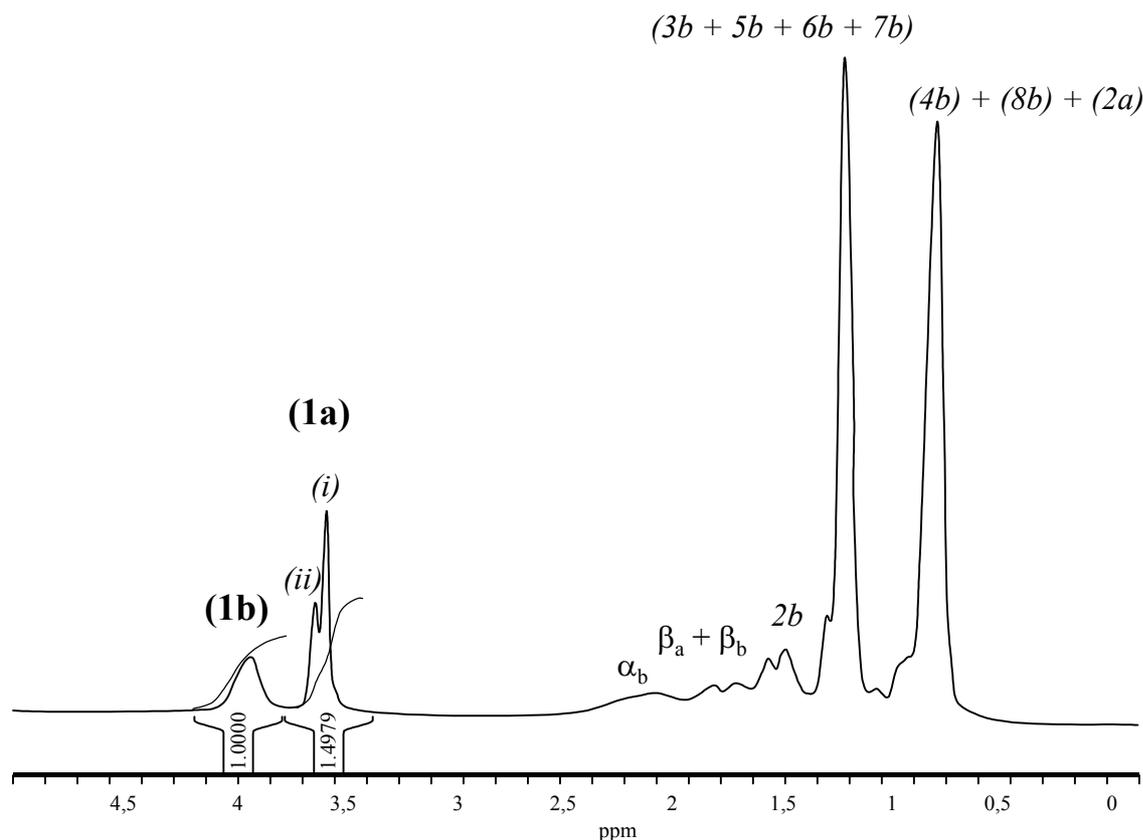


Figure II-3 : Spectre RMN ¹H d'un copolymère MMA/AEH = 50/50 (CDCl₃) : attribution des pics en fonction des formules développées des unités MMA et AEH
 Note : le dédoublement du signal (1a) en (i) et (ii) des fonctions méthoxyle du MMA est commenté au § II-2-5-2.

L'analyse RMN ¹H de l'ensemble des échantillons prélevés au cours de l'étude cinétique donne accès à la composition globale du copolymère formé au cours de la conversion (Figure II-4). On peut alors calculer les conversions (partielles) des unités MMA et AEH par rapport à la conversion globale (Figure II-5), accédant ainsi à la vitesse d'incorporation des unités MMA et AEH dans le copolymère : la vitesse de polymérisation est la somme de ces deux vitesses : $R_p = R_{p \text{ MMA}} + R_{p \text{ AEH}}$ (Tableau II-3).

Tableau II-3 : Vitesse de copolymérisation globale R_p ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

R_p	R_p_{MMA}	R_p_{AEH}
17,5	9,5	8,0

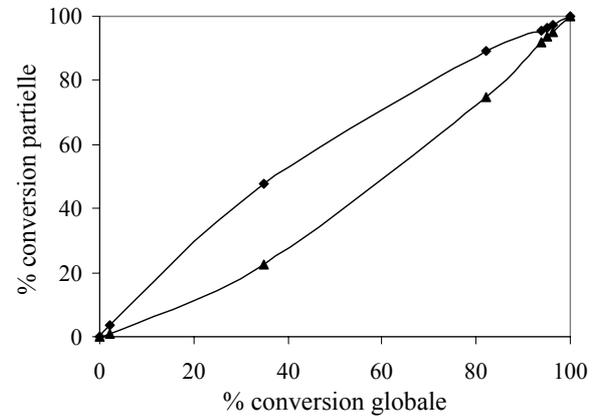
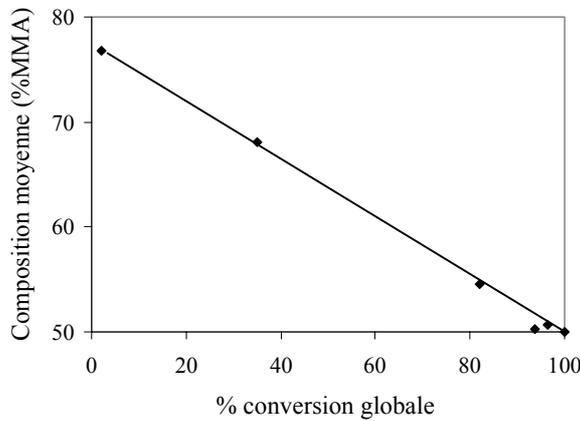


Figure II-4 : Composition moyenne (% unités MMA incorporées) du copolymère au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH
Figure II-5 : Conversion partielle : ◆ unités MMA et ▲ unités AEH en fonction de la conversion globale (0,1g KPS)

Ces résultats montrent que les unités MMA ont tendance à être consommées plus rapidement que les unités AEH ; ceci s'explique par les valeurs de leurs rapports de réactivité et par leur différence de solubilité dans l'eau (cf. *Tableau II-1*), qui suggère que les processus de nucléation sont de type homogène pour les unités MMA et de type micellaire pour les unités AEH.

D'après les coefficients Q et e (Alfrey-Price), les rapports de réactivité seraient égaux à :

$$r_{\text{MMA}} = \frac{k_{\text{MMA}/\text{MMA}}}{k_{\text{MMA}/\text{AEH}}} = 1,88 \quad \text{et} \quad r_{\text{AEH}} = \frac{k_{\text{AEH}/\text{AEH}}}{k_{\text{AEH}/\text{MMA}}} = 0,53$$

Expérimentalement (copolymérisation radicalaire en solution dans le toluène), des données analogues ont été obtenues : $r_{\text{MMA}} = 2,00 \pm 0,05$ et $r_{\text{AEH}} = 0,13 \pm 0,02$ (*Desroches T., 1990*) ; ces valeurs, bien différenciées, impliquent une réactivité beaucoup plus importante des radicaux MMA \cdot par rapport aux radicaux AEH \cdot vis-à-vis des monomères MMA et AEH. En confirmation, les mêmes travaux ont évalué les constantes de vitesse apparentes d'homopolymérisation en émulsion : $k_{\text{PMMA}} = 590 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_{\text{PAEH}} = 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. On comprend qu'avec l'effet des différences de solubilité des monomères dans l'eau, les écarts de réactivité ne puissent qu'être aggravés.

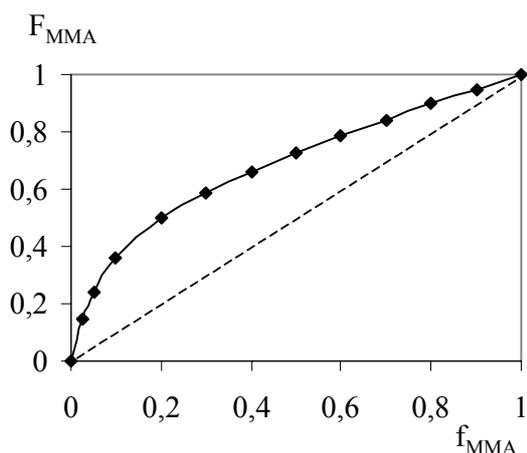


Figure II-6 : F_{MMA} en fonction de f_{MMA} pour $r_1 = 2,00$ et $r_2 = 0,13$

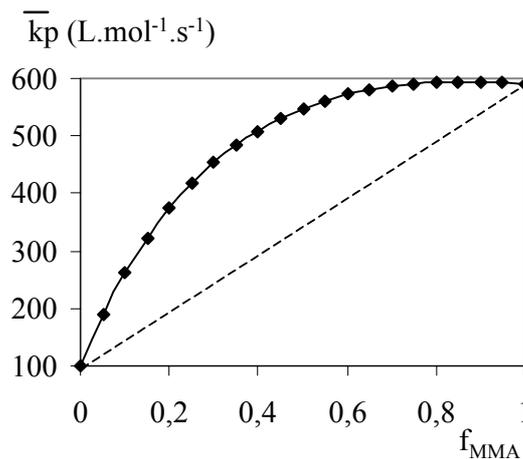


Figure II-7 : \bar{k}_p en fonction de f_{MMA} pour $k_{PMMA} = 590 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_{PAEH} = 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

L'application des données aux équations cinétiques précédemment définies (paragraphe I-4) permet de prévoir :

- l'évolution de la fraction molaire de MMA (F_{MMA}) instantanément incorporée dans le copolymère en fonction de la fraction molaire du MMA dans le mélange des monomères (f_{MMA}) (Figure II-6) ; on se rend compte qu'une dérive de la composition des chaînes polymères peut être attendue au cours de la copolymérisation radicalaire du MMA et de l'AEH,
- l'évolution de la constante de vitesse globale de polymérisation en fonction de la composition instantanée du mélange des monomères (Figure II-7).

II-1-4-2 Masse molaire moyenne et Indice de polymolécularité

Des essais d'évaluation des masses molaires ont été effectués par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) à une température fixée à 35°C. Le système d'analyse comprend quatre colonnes TSK-Gel (de G1000 à G4000 HXL) de porosité comprise entre 4 et 1000 nm, étalonnées avec des échantillons de polystyrène (PS) de masses molaires précises, comprises entre 500 et $7,5 \cdot 10^6$ g/mol. La double détection est assurée par réfractométrie différentielle (Varian RI-4) et absorption UV-visible (TSP UV 150, $\lambda = 254$ nm). Le solvant employé est le tétrahydrofurane (THF).

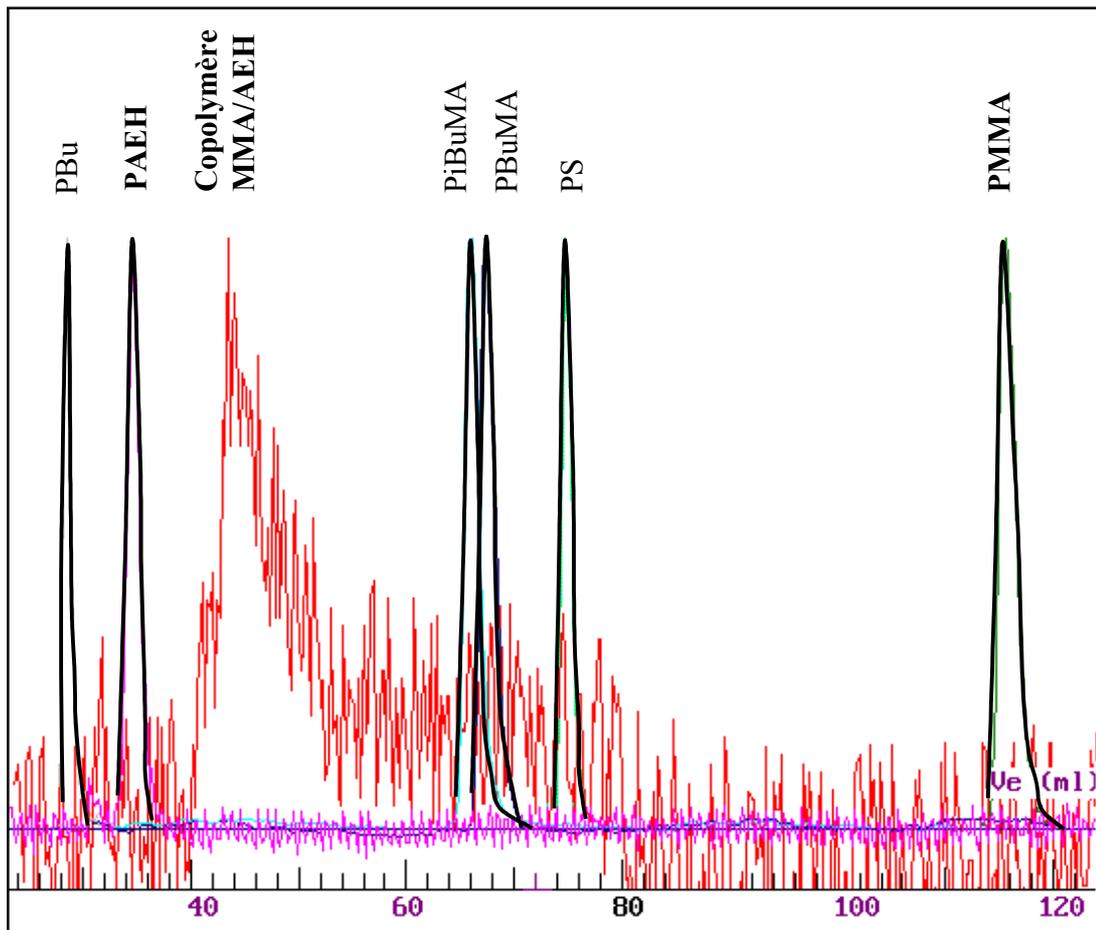
Les échantillons ayant des masses molaires et des indices de polymolécularité très élevés (Tableau II-4), on se trouve généralement hors du domaine d'étalonnage des colonnes, ne laissant qu'une signification limitée (plutôt indicative) aux analyses en SEC.

Tableau II-4 : Masses molaires moyennes et indice de polymolécularité en fin de conversion

\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	I_p
$7,5 \cdot 10^5$	$1,25 \cdot 10^7$	16 - 17

II-1-4-3 Chromatographie d'Adsorption Liquide (LAC)

Cette analyse chromatographique (effectuée dans le service de Mr. C. Degoulet, Département Physico-Chimie, au GRL Atofina) fait appel à un gradient d'éluant mettant en jeu deux solvants, dont l'un est bon solvant et l'autre non solvant des deux homopolymères. Les chaînes copolymères sont séparées en fonction de leur composition chimique, le fractionnement étant basé sur des processus de précipitation - dissolution et adsorption - désorption.

**Figure II-8 : Chromatogramme d'adsorption Liquide (LAC) sur le copolymère de composition MMA/AEH = 50/50, avec divers étalons, dont le PMMA et le PAEH**

Les échantillons sont analysés en solution dans le THF (5 g/L). Le gradient de solvant correspond au passage de 100% Hexane à 100% THF en 45 minutes, avec un débit global égal à 3 mL/min. Les polarités différentes des deux solvants permettent de distinguer le PAEH (forte affinité avec l'hexane : pic à 35 mL) et le PMMA (affinité plus marquée avec le THF : pic à 116 mL), les copolymères étant élués à des volumes intermédiaires dépendant de leurs compositions. Malgré le bruit de fond, on distingue (*Figure II-8*) un pic principal vers 17-18% de THF, correspondant à un copolymère riche en unités AEH et une deuxième population entre 26% et 45% de THF, correspondant à des copolymères de plus en plus riches en unités MMA.

II-2 MECANISME DE LA COPOLYMERISATION MMA-AEH

Nous avons examiné l'influence des teneurs en chacun des constituants des mélanges - amorceur, émulsifiant, monomères, agent de transfert de chaînes - sur la cinétique de la copolymérisation d'un mélange des monomères dans les proportions équimolaires (MMA/AEH = 50/50) ainsi que leur incidence sur les propriétés des latex. Les résultats sont corrélés aux analyses de RMN, SEC et LAC, dans le but de comprendre les mécanismes de polymérisation en émulsion du système.

Les essais ont été réalisés en adaptant le protocole expérimental type suivant :

- chargement du réacteur : 100g eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 ($0,41 \cdot 10^{-3}$ mol) + 0,6g* SDS ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol)*
 - chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
 - ajout de 0,1g* KPS ($0,36 \cdot 10^{-3}$ mol)* dissous dans 20g eau distillée,
 - ajout de 18,1g* (6,4g MMA + 11,7g AEH)* du mélange des monomères dans des proportions molaires MMA/AEH = 50/50 ($64 \cdot 10^{-3}$ mol de MMA et d'AEH)*.
- * quantité variable pour l'étude de l'influence de ce réactif au cours de la copolymérisation

II-2-1 Amorceur (KPS)

Les essais ont été réalisés avec des quantités de KPS variant de 0,01g à 0,3g ($0,036 \cdot 10^{-3}$ à $1,08 \cdot 10^{-3}$ mol), pour des quantités totales de monomères égales à 0,128 mol, soit :

- 12,8g de MMA pour l'homopolymérisation du PMMA,
- 18,1g de MMA/AEH pour la copolymérisation (soit, 6,38g MMA + 11,74g AEH),
- 23,5g d'AEH pour l'homopolymérisation du PAEH,

l'homopolymérisation du MMA et de l'AEH servant à distinguer les effets propres à chaque unité monomère.

La conversion massique globale est représentée en fonction du temps sur les *Figures II-9, II-10 et II-11*.

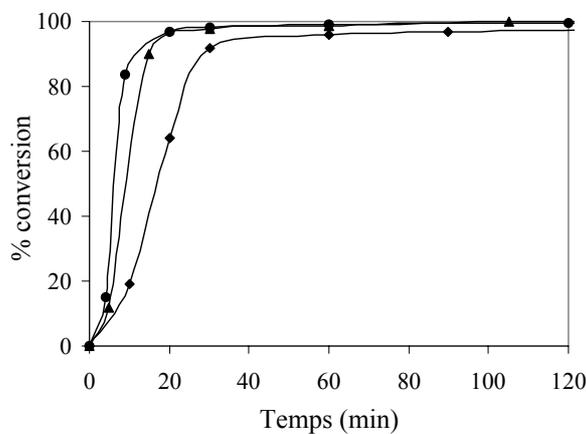


Figure II-9 : Effet de l'amorceur sur la polymérisation du PMMA

◆ 0,01g KPS ; ▲ 0,03g KPS ; ● 0,3g KPS

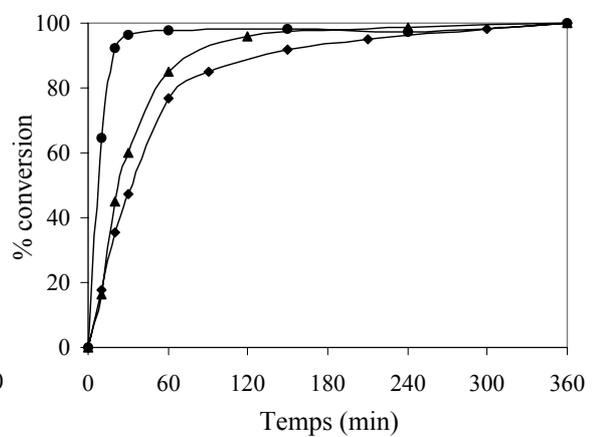


Figure II-10 : Effet de l'amorceur sur la polymérisation du PAEH

◆ 0,01g KPS ; ▲ 0,03g KPS ; ● 0,3g KPS

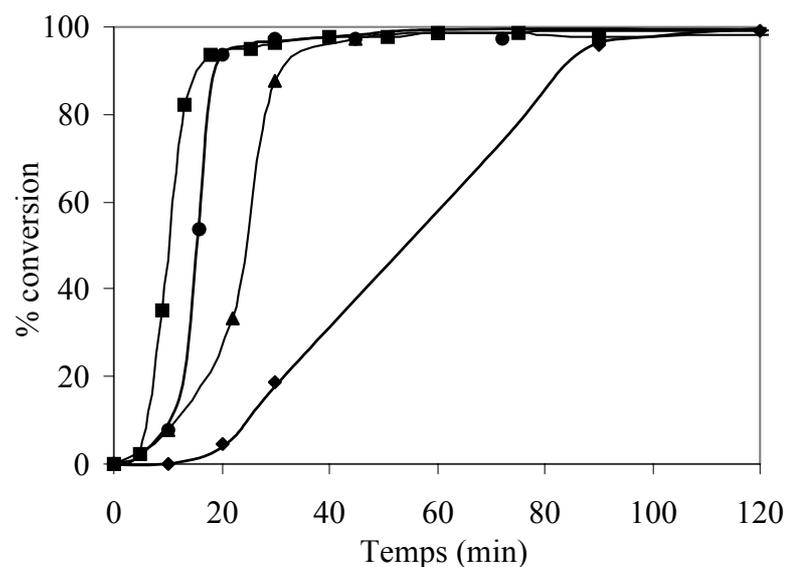


Figure II-11 : Effet de l'amorceur sur la copolymérisation d'un mélange

MMA/AEH = 50/50 ; ◆ 0,01g KPS ; ▲ 0,03g KPS ; ■ 0,1g KPS ; ● 0,3g KPS

Les vitesses de polymérisation (R_p), déterminées dans la partie linéaire des courbes, augmentent avec la quantité d'amorceur (*Figure II-12*) jusqu'à un seuil (atteint pour 0,1g de KPS, soit $0,36 \cdot 10^{-3}$ mol pour 120 mL d'eau soit $[KPS] = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Les vitesses de polymérisation du PMMA (R_{pPMMA}) sont supérieures à celles du PAEH (R_{pPAEH}), quelle que soit la quantité de KPS introduite et les vitesses de copolymérisation ($R_{p50/50}$) sont telles que : $R_{pPAEH} \leq R_{p50/50} \leq R_{pPMMA}$.

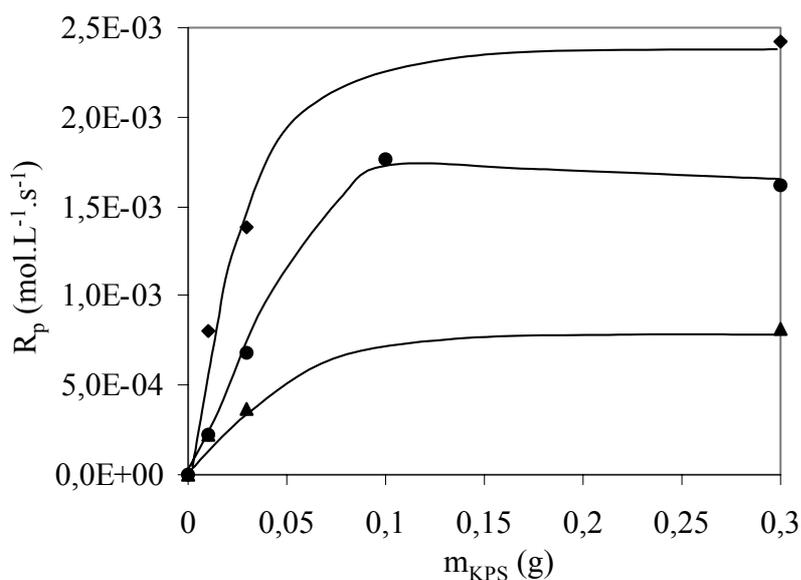


Figure II-12 : Influence de la quantité d'amorceur sur la vitesse de polymérisation : \blacklozenge PMMA ; \blacktriangle PAEH ; \bullet 50/50

L'étude de la composition des copolymères par RMN ^1H met en évidence une dérive de composition au cours de la conversion (*Figure II-13*), d'autant plus marquée que la vitesse de polymérisation est élevée, et qui atteint également un seuil pour une concentration en KPS dans la phase aqueuse de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Ces résultats confirment que les unités MMA sont consommées plus rapidement que les unités AEH, en relation avec les rapports de réactivité des deux comonomères et avec leur différence de solubilité dans l'eau. De plus, l'augmentation de la vitesse de polymérisation avec la quantité d'amorceur peut s'expliquer par une plus grande vitesse de nucléation, particulièrement par une plus grande proportion de nucléation homogène par rapport à la nucléation micellaire pour les unités MMA présentes dans la phase aqueuse ; ceci se traduit par un plus grand nombre de particules créées dès les premiers instants de la réaction. Ce phénomène explique la formation de chaînes macromoléculaires très riches en unités MMA

en début de polymérisation (notamment pour des concentrations élevées en amorceur). Inversement, lorsque la concentration en amorceur est faible, la période I de nucléation est plus longue et le nombre de particules est faible au début de la réaction.

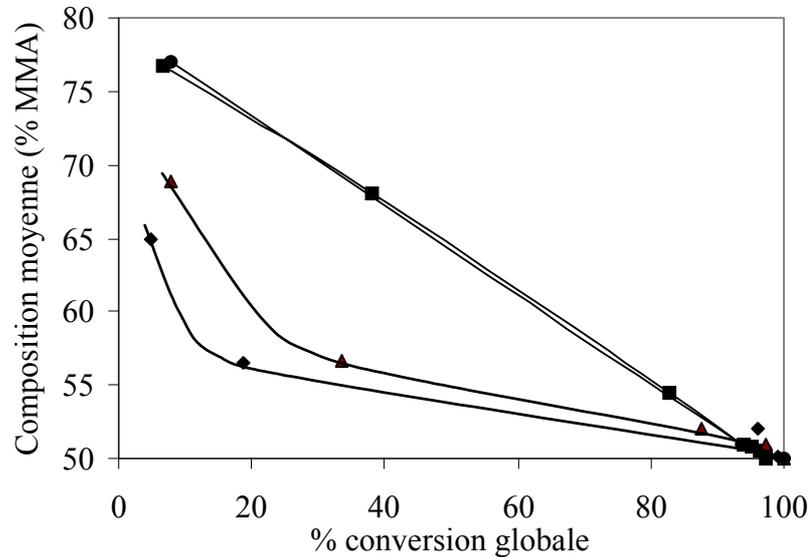


Figure II-13 : Influence de la quantité d'amorceur sur la composition moyenne du copolymère pour un mélange initial MMA/AEH = 50/50
 ◆ 0,01g KPS ; ▲ 0,03g KPS ; ■ 0,1g KPS ; ● 0,3g KPS

Le **Tableau II-5** rassemble les valeurs de la taille et du nombre de particules pour les latex de PMMA et de PAEH : le nombre de particules final est effectivement plus élevé pour les concentrations élevées en amorceur alors que la dispersion des tailles de particules diminue.

Tableau II-5 : Taille D_p , écart à la distribution I_p et nombre moyen de particules N_p

	m_{KPS} (g)	[KPS] 10^{-3} (mol/L)	D_p (nm)	I_p	N_p 10^{17} (L^{-1})
PMMA	0,01	0,30	73	0,17	3,8
	0,03	0,90	69	0,13	3,8
	0,30	9,0	65	0,08	6,8
PAEH	0,01	0,30	80	0,17	5,3
	0,03	0,90	78	0,12	7,2
	0,30	9,0	70	0,07	9,5

La composition des copolymères formés étant connue, il est possible de décomposer la vitesse de polymérisation globale en deux vitesses de polymérisation, propres aux unités MMA et AEH (*Tableau II-6*). Les valeurs obtenues expérimentalement montrent que, quelle que soit la concentration en amorceur, la vitesse d'incorporation des unités MMA pendant l'intervalle II est supérieure (autour de 7%) à celle des unités AEH ; cette différence engendre des dérives de composition globale des chaînes, remarquées au cours de la conversion.

Enfin, la mise en évidence d'une concentration "seuil" en amorceur, au delà de laquelle la vitesse de polymérisation est constante (voire diminue) peut être la conséquence de phénomènes de recombinaison des radicaux dans la phase aqueuse et de la diminution de la vitesse d'entrée des radicaux dans les particules (ou, de façon corollaire, de l'augmentation de la vitesse de désorption des radicaux) (*Sajjadi S., 1999*).

Tableau II-6 : Vitesse de copolymérisation R_p ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) globale (50/50) et relative aux unités MMA et AEH

$m_{KPS}(g)$	R_p	R_p_{MMA}	R_p_{AEH}
0,01	2,3	1,16	1,12
0,03	6,8	3,4	3,4
0,10	17,6	9,5	8,1
0,30	16,2	8,4	7,8

En conclusion, il convient de choisir une concentration en amorceur la plus proche possible de la valeur seuil, pour obtenir une vitesse de copolymérisation la plus élevée possible (avec un intervalle de nucléation I court) tout en évitant la perte d'efficacité de l'amorceur par suite de recombinaisons dans la phase aqueuse, avant amorçage et entrée dans une particule polymère.

II-2-2 Emulsifiant (SDS)

L'étude de l'influence de la quantité d'émulsifiant sur la cinétique de copolymérisation de 18,1g d'un mélange équimolaire de MMA/AEH a été menée avec des quantités de SDS de 0,06g à 0,6g ($0,21.10^{-3}$ à $2,1.10^{-3}$ mol, soit des teneurs de $1,75.10^{-3}$ à $17,5.10^{-3}$ mol par litre de phase aqueuse). Les concentrations ont été choisies supérieures et inférieures à la CMC du SDS ($9,3.10^{-3}$ mol/L) afin de discerner d'éventuelles différences lors

de l'étape de nucléation. Parallèlement à la conversion, les caractéristiques "colloïdales" des latex formés ont été étudiées en mesurant la taille des particules pour chaque prélèvement.

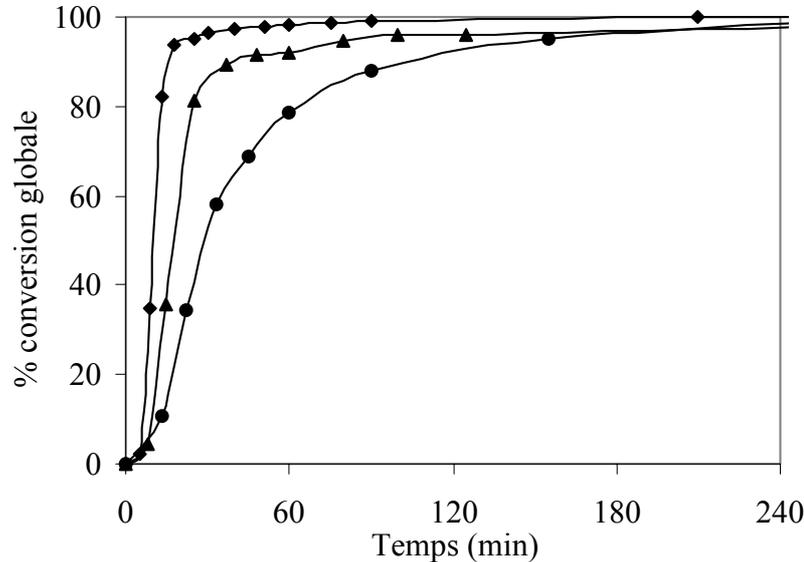


Figure II-14 : Influence de la quantité d'émulsifiant sur la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH ; \blacklozenge 0,6g SDS ; \blacktriangle 0,2g SDS ; \bullet 0,06g SDS

Les conversions globales sont représentées sur la *Figure II-14*. On constate que la vitesse de copolymérisation augmente avec la quantité d'émulsifiant, en accord avec l'augmentation du nombre de particules formées dans le milieu réactionnel (*Tableau II-7*). La taille des particules diminue avec la quantité de SDS alors que l'écart à la distribution augmente ; en effet, en présence d'émulsifiant en excès (concentration supérieure à la CMC), des molécules d'émulsifiant, non engagées à la surface des particules polymères, sont disponibles pendant toute la durée de la polymérisation et favorisent la nucléation de nouvelles particules.

Tableau II-7 : Caractéristiques colloïdales des latex en fonction de la quantité de SDS

m_{SDS} (g)	[SDS] 10^{-3} (mol/L)	D_p (nm)	I_p	R_p 10^{-4} (mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$)	N_p finales 10^{17} (L $^{-1}$)
0,60	17,5	70	0,09	17,5	7,4
0,20	5,8	90	0,04	8,0	2,9
0,06	1,75	140	0,03	4,2	0,77

Le suivi de l'évolution du nombre et de la taille des particules pendant la conversion (Figures II-15 et II-16) montre que la durée de l'intervalle I (nucléation) augmente avec la quantité d'émulsifiant. De plus, on observe clairement la croissance des particules polymères avec la conversion pour une faible concentration en émulsifiant alors que la taille semble limitée à 65 nm tout au long de la réaction dans le cas d'un excès d'émulsifiant.

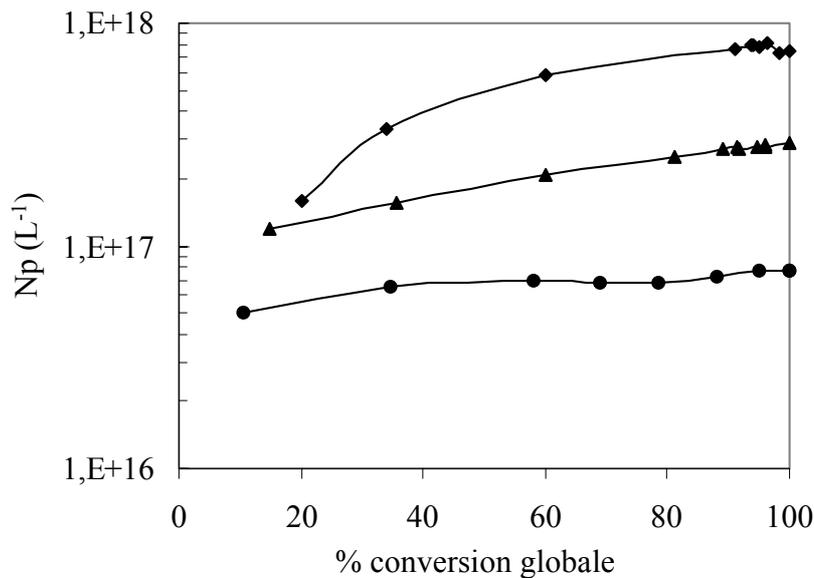


Figure II-15 : Evolution du nombre de particules au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH avec la quantité de SDS
 ◆ 0,6g SDS ; ▲ 0,2g SDS ; ● 0,06g SDS

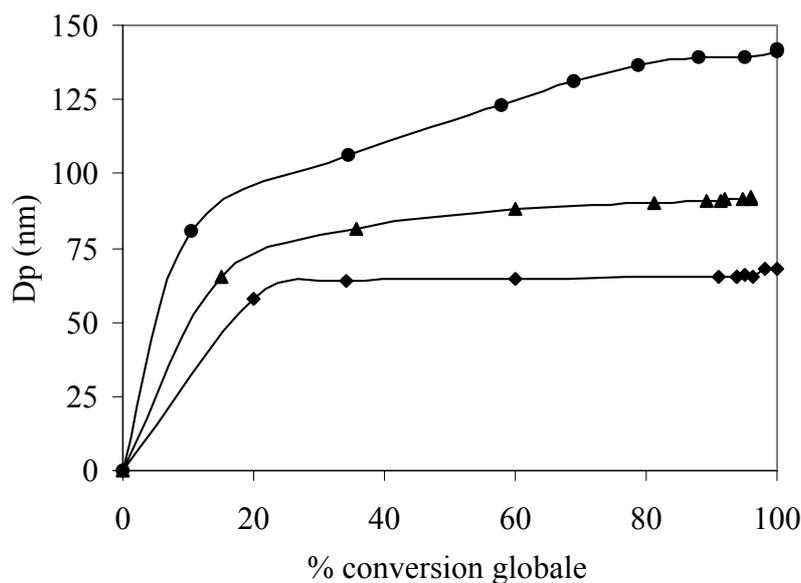


Figure II-16 : Evolution de la taille des particules au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH avec la quantité de SDS
 ◆ 0,6g SDS ; ▲ 0,2g SDS ; ● 0,06g SDS

La concentration en émulsifiant doit donc être choisie de façon à éviter :

- une trop grande période de nucléation et la présence de molécules d'émulsifiant résiduelles dans la phase continue : les propriétés du film résultant peuvent se trouver altérées par la présence de ces molécules de faible masse molaire (*Kientz E., 1993*),
- la déstabilisation du latex en cours de polymérisation : pour la plus faible teneur en émulsifiant, un coagulum de polymère se dépose sur la pale d'agitation mécanique (il représente environ 3% en masse du polymère total).

II-2-3 Extrait sec du latex

Afin de produire des quantités suffisantes de latex, il est nécessaire d'opérer avec une proportion phase polymère/phase aqueuse la plus élevée possible, tout en tenant compte des deux critères : polymérisation totale à vitesse élevée et obtention de latex stables.

Tableau II-8 : Conditions pour l'étude de l'influence des quantités de comonomères

% ES	m totale (g)	m _{MMA} (g)	m _{AEH} (g)	N total (mol)
6,5	7,6	2,7	4,9	0,053
13,6	18,1	6,4	11,7	0,127
20	29	10,1	18,9	0,21
25	39	13,8	25	0,28
30	51	17,8	33	0,36

Les essais d'optimisation décrits dans le *Tableau II-8* se rapportent à différentes quantités de monomères (proportions molaires toujours dans le rapport 50/50) mises en réaction dans un volume d'eau constant. Ils sont caractérisés par l'extrait sec %ES (% en masse de monomères dans le total monomères + eau).

Les cinétiques de copolymérisation (*Figure II-17*) montrent que la période de nucléation augmente avec la quantité de monomères présents dans le milieu réactionnel : l'hétérogénéité du milieu est d'autant plus marquée et les équilibres entre chacune des phases (gouttelettes de monomères, monomères dissous dans la phase aqueuse, monomères dans les micelles) sont plus longs à s'établir.

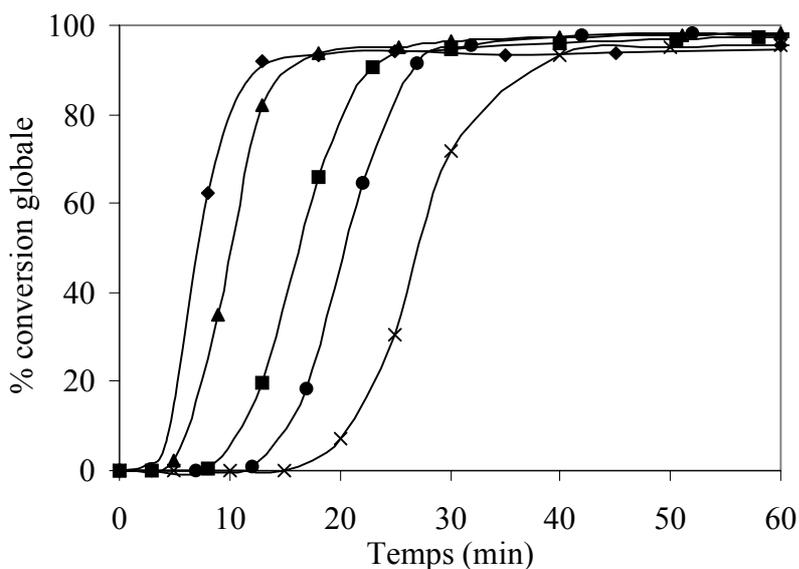


Figure II-17 : Cinétique de polymérisation d'un mélange équimolaire MMA/AEH pour différents %ES : ♦ 6,5% ; ▲ 13,6% ; ■ 20% ; ● 25% ; × 30%

La composition globale du copolymère formé est suivie par analyse RMN ^1H au fur et à mesure de la conversion. Le comportement est le même dans tous les cas : le copolymère formé dans les premiers instants de la réaction est riche en unités MMA (environ 80%), puis le pourcentage d'unités MMA décroît progressivement (au profit des unités AEH), jusqu'à atteindre la composition globale équimolaire, en accord avec la composition initiale des monomères (Figure II-18).

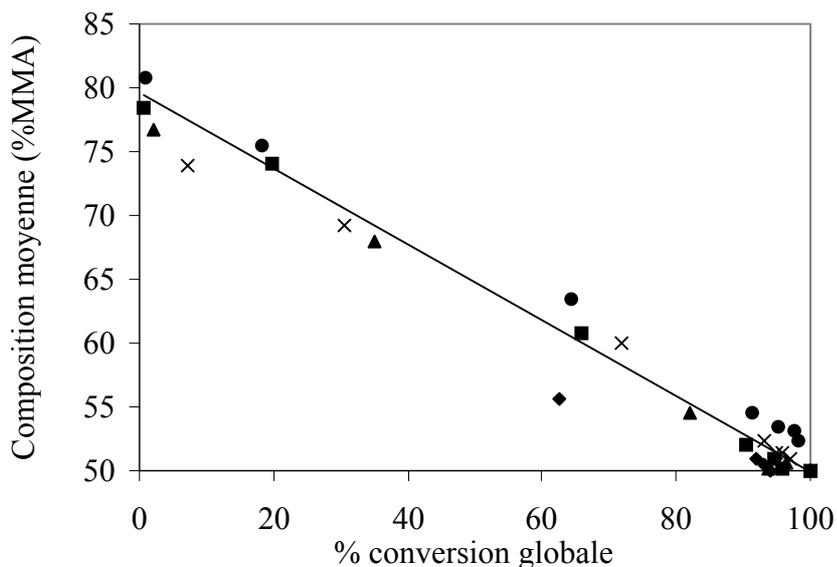


Figure II-18 : Composition moyenne du copolymère (% unités MMA incorporées) au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH pour différents pourcentages d'extraits secs : ♦ 6,5% ; ▲ 13,6% ; ■ 20% ; ● 25% ; × 30%

Les processus d'incorporation des unités sont indépendants des quantités de monomère mises en jeu : les vitesses de polymérisation (*Tableau II-9* et *Figure II-19*), globales ou propres aux unités MMA et AEH, augmentent de façon quasi-linéaire avec la quantité de monomères ajoutés et ceci bien que le nombre de particules soit quasiment constant (*Tableau II-10*) et que la constante globale de copolymérisation \bar{k}_p diminue avec l'enrichissement du milieu en unités AEH.

Tableau II-9 : Vitesse de polymérisation ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) globale et propre à chaque unité

%ES	Rp	Rp _{MMA}	Rp _{AEH}
6,5	9,3	5,2	4,1
13,6	17,6	9,5	8,1
20	26	14,5	11,5
25	35	21	14,0
30	41	22	19,0

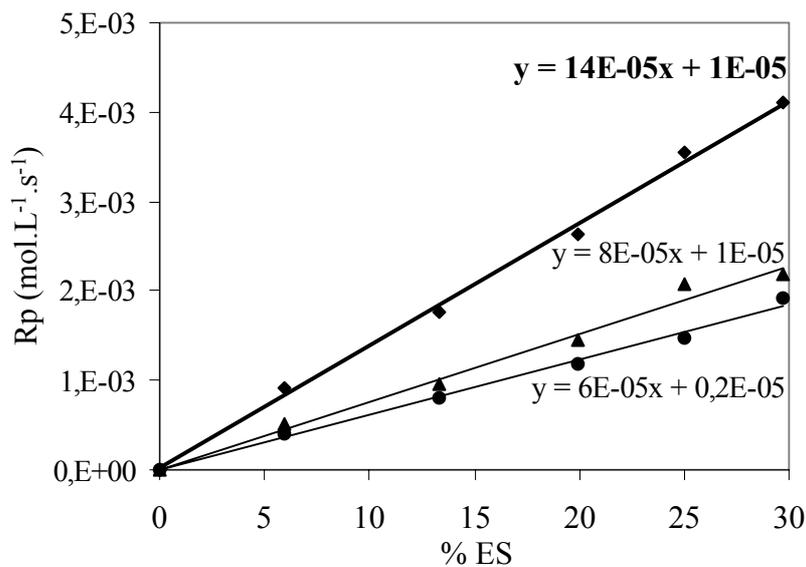


Figure II-19 : Vitesses de polymérisation en fonction de %ES
 ◆ vitesse globale ; ▲ vitesse unités MMA ; ● vitesse unités AEH

Tableau II-10 : Caractéristiques "colloïdales" des latex pour différents % ES

% ES	D _p (nm)	I _p	N _p 10 ¹⁷ (L ⁻¹)
6,5	50	0,06	8,5
13,6	68	0,09	7,4
20	82	0,08	6,5
25	90	0,09	5,9
30	98	0,07	5,5

D'après l'équation de la vitesse de polymérisation :

$$R_p = \bar{k}_p \cdot [M]_p \cdot \bar{n} \cdot N_p / N_a$$

il est probable que la concentration en monomère dans les particules $[M]_p$ augmente avec la teneur globale en monomères du milieu réactionnel $[M]_{\text{milieu}}$. En effet, l'évolution de R_p avec $[M]_{\text{milieu}} \times N_p$ est linéaire, de pente égale à 1 (Figure II-20). Ceci laisse supposer que la concentration globale en monomères dans le milieu est proportionnelle à la concentration en monomères dans les particules.

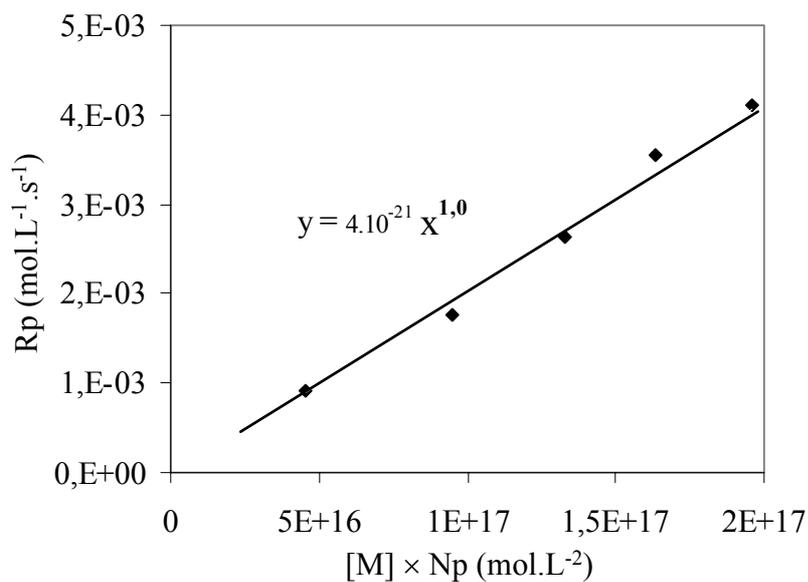


Figure II-20 : Evolution de la vitesse de polymérisation avec la teneur en monomères

La diffusion des monomères des gouttelettes vers les particules via la phase aqueuse serait donc limitée par la concentration globale en monomères et contrôlerait la vitesse de polymérisation.

Il convient de noter que l'absence d'influence de l'extrait sec sur les processus de polymérisation (même dérive de composition) alors que la vitesse de polymérisation augmente nettement avec la teneur en monomères, incite à opérer à extrait sec élevé pour améliorer la "productivité" en latex. Mais, au-delà de 25% d'extrait sec, des dépôts de polymères se forment, témoins de la déstabilisation des émulsions. L'extrait sec retenu pour la suite de notre travail doit donc être situé entre 20 et 25%.

II-2-4 Agent de transfert de chaînes (CTA)

Le n-dodécane-thiol est employé à 1% en masse par rapport aux monomères. Il influence sur la cinétique de polymérisation et surtout sur les masses molaires.

II-2-4-1 Cinétique

On observe également (*Figure II-21*) une dérive de composition liée aux différences de réactivité des unités MMA et AEH (*Tableau II-11*).

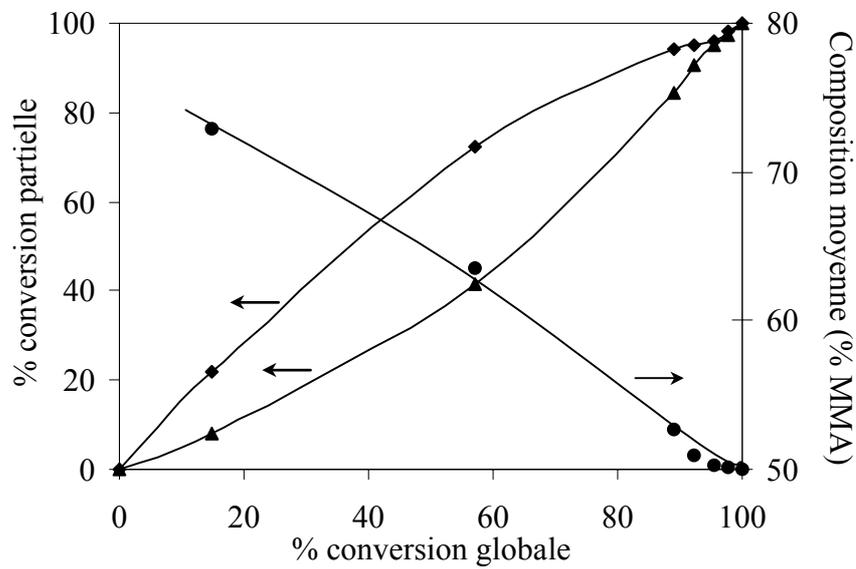


Figure II-21 : Conversion partielle des unités MMA et AEH en fonction de la conversion globale (1% CTA) ; ♦ unités MMA ; ▲ unités AEH

Tableau II-11 : Vitesses de copolymérisation R_p ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), globales et relatives aux unités MMA et AEH

R_p	$R_{p \text{ MMA}}$	$R_{p \text{ AEH}}$
13,0	7,8	5,2

II-2-4-2 Masses molaires

L'évolution des masses molaires au cours de la conversion (Figure II-22 et Tableau II-12) est nettement affectée. Dans les premiers instants, les masses molaires sont encore élevées mais inférieures (d'un voire deux ordres de grandeur) à celles obtenues sans CTA ; l'indice de polymolécularité est relativement faible. Ensuite, des chaînes de faible masse se forment, élargissant considérablement la distribution des masses molaires (Figure II-23).

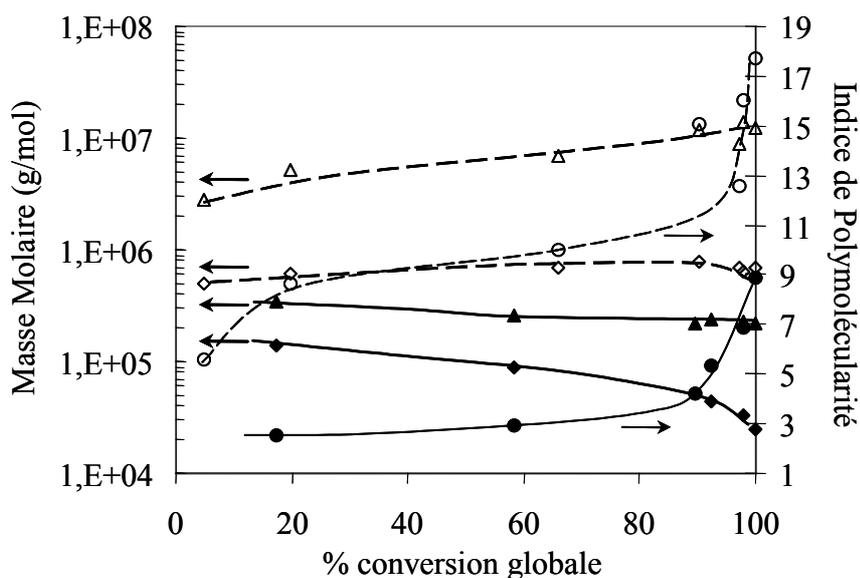


Figure II-22 : Evolution de $\blacklozenge \bar{M}_n$, $\blacktriangle \bar{M}_w$, $\bullet I_p$ avec CTA et $\diamond \bar{M}_n$, $\triangle \bar{M}_w$, $\circ I_p$ sans CTA au cours de la conversion d'un mélange équimolaire de MMA/AEH

Tableau II-12 : Masses molaires moyennes et indice de polymolécularité

% conversion	$\bar{M}_n \cdot 10^3$ (g/mol)	$\bar{M}_w \cdot 10^3$ (g/mol)	I_p
17,4	137	340	2,5
58	88	260	2,9
90	52	220	4,2
93	44	230	5,3
98	33	220	6,9
100	25	220	8,9

Il est possible que les phénomènes observés soient la conséquence de la diffusion lente de l'agent de transfert de chaînes (particulièrement hydrophobe) des gouttelettes vers les particules. Dans les premiers instants de la réaction, les unités MMA réagiraient entre elles, par nucléation homogène, formant des chaînes de masse encore élevée ($\bar{M}_n \approx 10^5$ g/mol), riches en unités MMA. Puis, après diffusion du CTA vers les particules polymères en

croissance, les chaînes subiraient le phénomène de transfert, cause de la formation de chaînes de masse molaire plus faible ($\bar{M}_n \approx 10^3$ à 10^4 g/mol) plus riches en unités AEH. Dans ces conditions, on attend des incidences sur les propriétés d'adhésion des films correspondants.

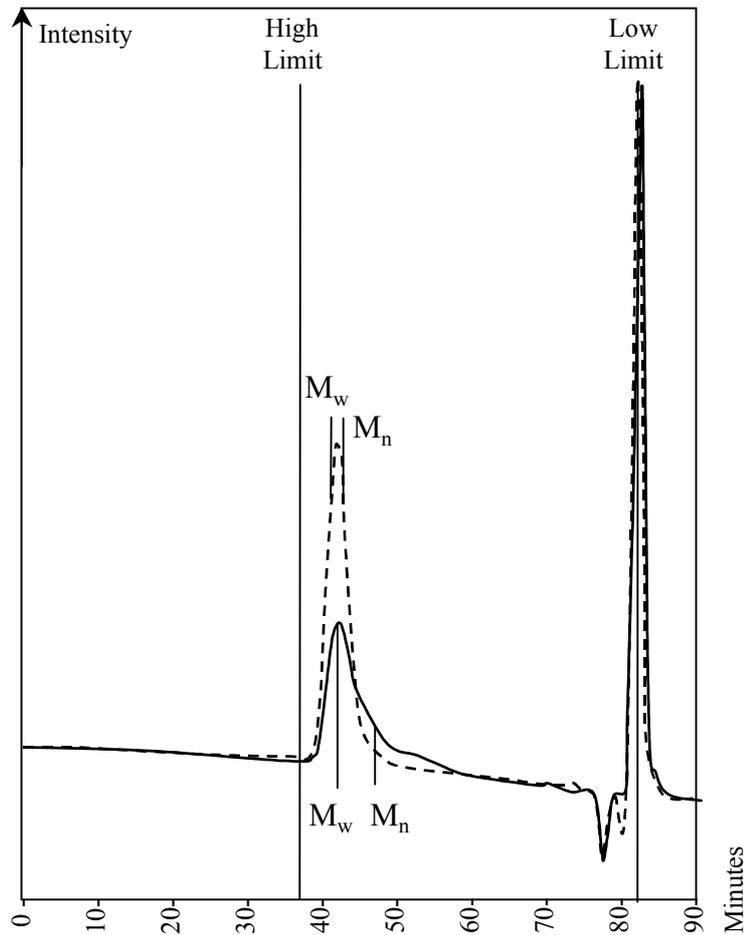


Figure II-23 : Chromatogrammes SEC pour des conversions de ---- 17 % et — 100 % d'un mélange équimolaire MMA/AEH en présence de CTA

D'un point de vue technique, les masses molaires obtenues en présence de CTA sont suffisamment faibles pour que la solubilisation s'effectue sans difficulté, contrairement à ce qu'il se passe usuellement pour les polymères obtenus sans CTA. Nous avons exploité cette particularité pour affiner les analyses visant à accéder aux structures locales (LAC, RMN), analyses qui nécessitent la solubilisation des copolymères dans divers solvants.

II-2-5 Structure locale du copolymère

II-2-5-1 LAC

Le chromatogramme (*Figure II-24*) présente un bruit de fond beaucoup plus faible que celui correspondant au copolymère élaboré sans CTA. L'allure du signal prouve que l'ensemble des chaînes formées sont constituées de copolymères de compositions variées (et non du mélange des homopolymères). On distingue clairement une première population de chaînes riches en unités AEH, formées en fin de conversion (alors que presque tout le MMA a été consommé) et une seconde population regroupant un ensemble très large de compositions (chaînes formées du début de la réaction jusqu'à 85 % de conversion).

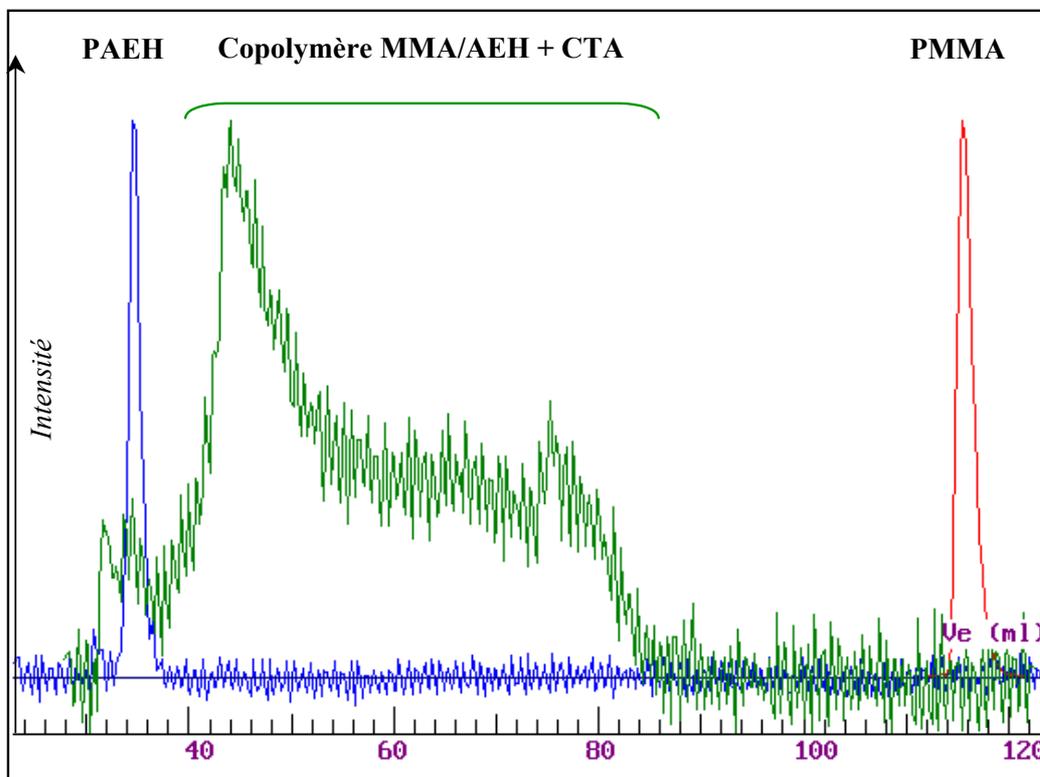


Figure II-24 : Chromatogramme LAC d'un copolymère MMA/AEH = 50/50 élaboré en présence de CTA

II-2-5-2 RMN ¹H et ¹³C

Sur le spectre de RMN ¹H du copolymère (Figure II-3), on observe un dédoublement très marqué du signal (1a), relatif aux 3 protons des groupements O-CH₃ des unités MMA, et un élargissement du signal (1b), relatif aux 2 protons des groupements O-CH₂ des unités AEH (dédoublement absent dans les spectres des homopolymères).

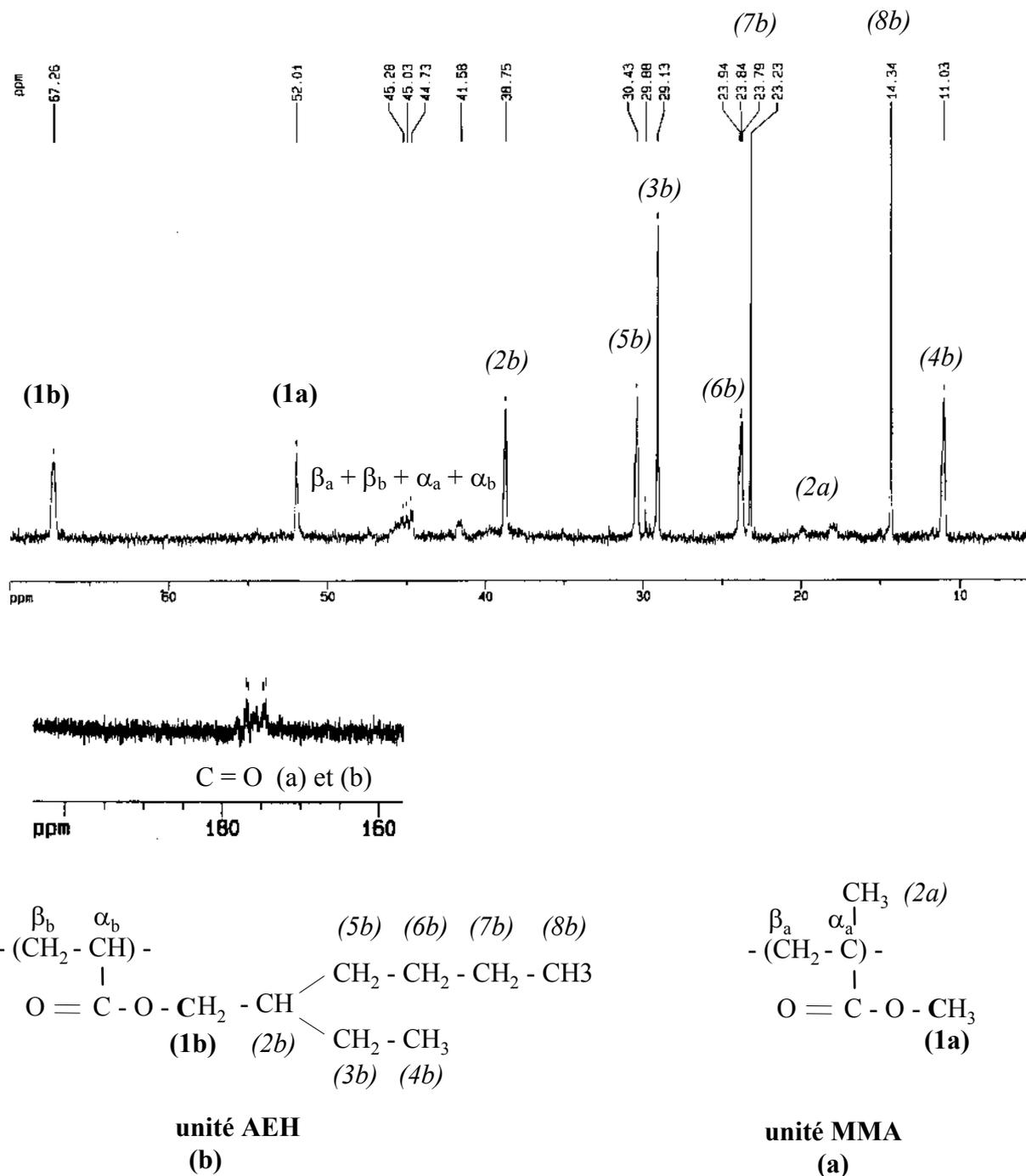


Figure II-25 : Spectre RMN ¹³C du copolymère MMA/AEH = 50/50 (élaboré avec CTA)

Nous avons essayé de comprendre l'origine de ces observations expérimentales en effectuant une analyse plus complète du copolymère basée sur des corrélations Proton-Carbone dans CDCl_3 (le copolymère élaboré en présence de CTA, de plus faible masse molaire, donne un spectre beaucoup mieux résolu pour un temps d'acquisition plus faible). La corrélation Proton-Carbone permet d'attribuer chacun des signaux du spectre RMN ^{13}C (*Figure II-25*).

Mais il s'avère que la résolution du spectre RMN ^{13}C n'est pas adaptée à la détermination de la distribution des séquences à deux ou trois unités (que nous appellerons respectivement "diades" et "triades") constituant les chaînes. On observe de nombreux signaux pour les fonctions carbonyle des deux unités constitutives, ainsi que pour les carbonés α et β de la chaîne principale du copolymère. La difficulté, avec les copolymères du MMA, réside dans les différentes configurations (hétéro- et iso-tactiques) adoptées par ces unités et dans l'impossibilité de distinguer les effets dus à la tacticité de ceux liés à la composition du copolymère. Par ailleurs, les corrélations bidimensionnelles ^1H - ^1H et ^1H - ^{13}C ne permettent pas de lier directement le dédoublement des signaux (1a) et (1b) et des enchaînements particuliers des unités MMA et AEH (*Annexe I*). Nous sommes donc revenus à la quantification, sur le spectre RMN ^1H , de l'importance du dédoublement des signaux, en particulier du signal (1a), qui est bien résolu. Pour cela, les deux signaux ont été déconvolués, leurs intégrations respectives donnant ensuite leurs proportions relatives. Concernant les interprétations, le signal (i), le moins déblindé ($\delta_i = 3,53$ ppm), a le même déplacement que le signal observé pour les unités méthoxyle de l'homopolymère : dans le cas d'une copolymérisation, il se rapporte aux unités dont l'enchaînement est proche de séquences d'homopolymère (au moins deux unités MMA liées chimiquement). De manière corollaire, le signal (ii), le plus déblindé ($\delta_{ii} = 3,58$ ppm), correspond aux unités MMA liées chimiquement à au moins une unité AEH, c'est-à-dire à la formation de chaînes de copolymère contenant une alternance entre les unités MMA et AEH.

La proportion des séquences comportant des alternances d'unités MMA et AEH augmente au cours de la conversion (*Figure II-26*) : le copolymère s'enrichit en effet en unités AEH, favorisant la proportion d'alternances par rapport aux séquences homopolymères. Il est possible d'évaluer, à l'aide de calculs statistiques (*Annexe 2*), la probabilité de formation des diades et triades constituées d'unités MMA et AEH en fonction de la composition du mélange des comonomères (*Pichot C., 1981 ; Bajaj P., 1994 ; Brar A.S., 1998*).

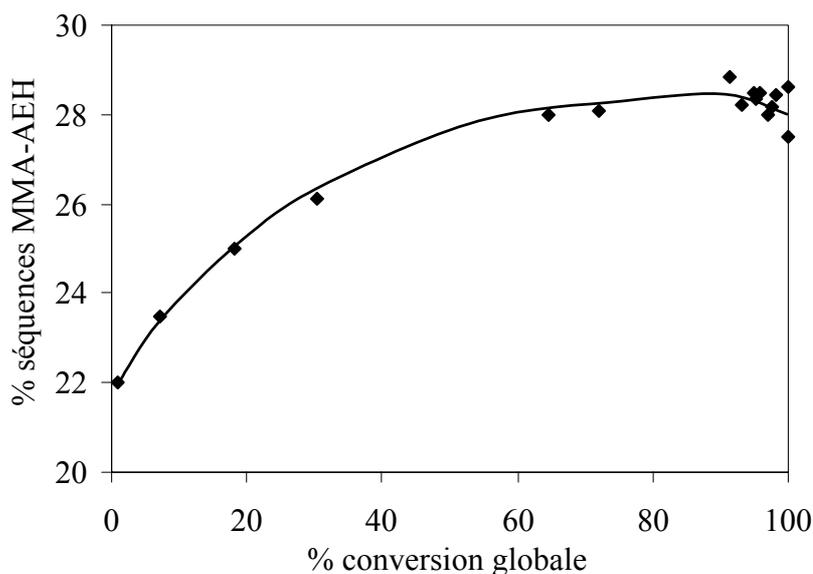


Figure II-26 : Pourcentage d'alternances MMA-AEH par rapport aux séquences impliquant les unités MMA au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH

Dans notre cas, les fractions théoriques de diades et triades sont représentées respectivement sur les *Figures II-27* et *II-28*, avec (1) \equiv (MMA) et (2) \equiv (AEH).

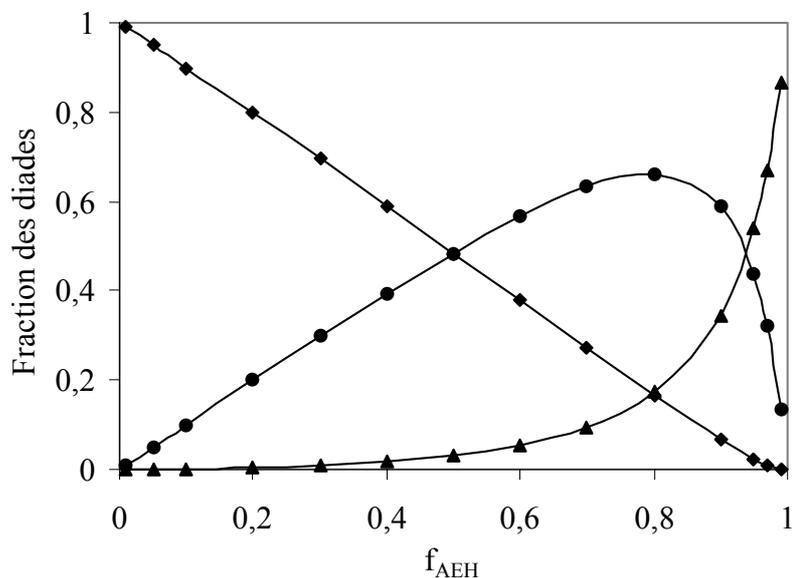


Figure II-27 : Distribution des diades du copolymère en fonction de la fraction molaire d'AEH dans le mélange des comonomères ; \diamond (11); \bullet (12) et (21) ; \blacktriangle (22)

La proportion de diades (11) est supérieure à celle de diades (22) pour une fraction molaire en unités AEH du mélange des comonomères allant de 0 à 0,8 ; ce vaste domaine de compositions est directement lié aux différences de réactivité des comonomères et prouve que

la structure des chaînes est nécessairement hétérogène pour la composition molaire 50/50 en MMA/AEH. L'évolution de l'ensemble des triades dans le copolymère avec la composition du mélange des comonomères montre la même tendance : les unités MMA sont liées de façon prédominante à d'autres unités MMA [triades (111), (112) et (211)] sur le même domaine de fractions molaires en AEH ($0 < f_{\text{AEH}} < 0,8$). Pour la proportion molaire MMA/AEH = 50/50, les données sont rassemblées dans le *Tableau II-13*. Elles permettent de comparer la proportion des séquences pouvant être attribuées au signal (ii) par rapport aux séquences pouvant être attribuées au signal (i) des groupements O-CH₃ des unités MMA. Les triades impliquant les unités MMA peuvent être distinguées selon leur environnement : les triades (111), (112) et (211) sont les plus proches des séquences d'homoPMMA [signal (i)] à l'inverse des triades (121), (122) et (212) [signal (ii)].

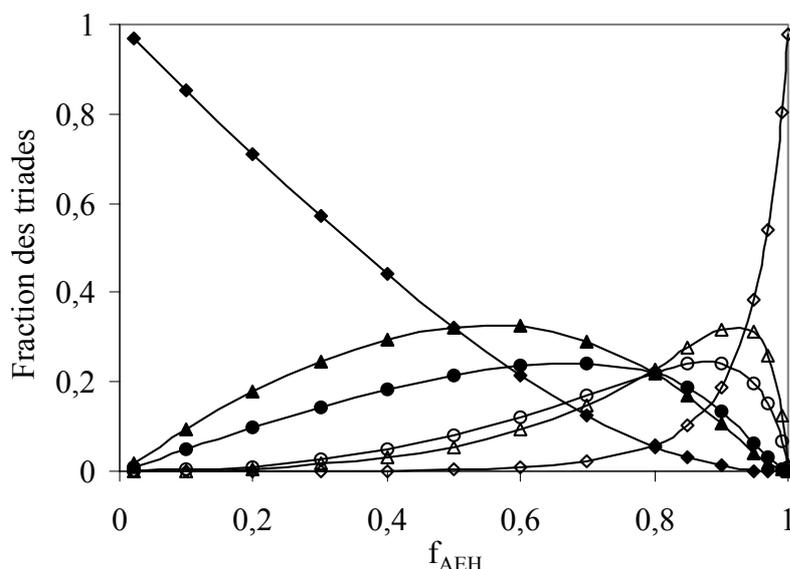


Figure II-28 : Fraction de triades en fonction de la fraction molaire d'AEH dans le mélange des comonomères : ◆ (111) ; ▲ (112) et (211) ; ● (121) ; ◇ (222) ; △ (221) et (122) ; ○ (212)

Tableau II-13 : Pourcentages théoriques des diades et triades d'un copolymère élaboré à partir d'un mélange équimolaire MMA/AEH

% Diades			% Triades					
(11)	2x(12)	(22)	(111) ⁱ	(121) ⁱⁱ	2x(112) ⁱ	2x(122) ⁱⁱ	(212) ⁱⁱ	(222)
48	48	3,2	32	21	32	5,6	8,1	0,36

ⁱ triades de type "homoPMMA", contribuant au signal (i) du spectre RMN ¹H

ⁱⁱ triades de type "copolymère", contribuant au signal (ii) du spectre RMN ¹H

III CONCLUSION

L'ensemble de nos résultats montre que la structure locale des chaînes copolymères formées au cours de la polymérisation en émulsion Batch (en une seule étape) évolue au cours de la conversion : les chaînes initialement formées sont riches en unités MMA (80% MMA) puis s'enrichissent progressivement en unités AEH, en accord avec les rapports de réactivité et les solubilités dans l'eau des deux monomères. Les chaînes ont des masses molaires élevées dès les premiers instants de la conversion, impliquant de grandes hétérogénéités de composition.

Par ailleurs, dans la mesure où l'on évite le phénomène de nucléation tout au long de la conversion (pour des concentrations en émulsifiant inférieures à la CMC), on peut supposer que la composition globale des latex est la même que la composition dans chaque particule. Ainsi, les particules sont constituées de chaînes de copolymères hétérogènes en composition : leur structure dépend de paramètres d'ordre thermodynamique (compatibilité du système comprenant les homopolymères et les monomères et interactions avec la phase aqueuse) mais également d'ordre cinétique (vitesse de formation des chaînes par rapport à la vitesse de diffusion des chaînes au sein d'une particule).

On peut alors s'interroger sur la capacité de réorganisation des chaînes au sein des particules d'autant que les chaînes riches en unités MMA sont formées dans les premiers instants de la conversion : celles-ci sont-elles "encapsulées" par les nouvelles chaînes en croissance ou bien ont-elles tendance à migrer en périphérie des particules polymères en raison de leur hydrophilie plus élevée que celles des chaînes riches en unités AEH ? Des analyses d'aire moléculaire d'adsorption (a_s) de la molécule de SDS sur les particules en cours de conversion d'un mélange MMA/AEH = 40/60 ont été réalisées (Desroches T., 1990) par le dosage de "Maron". Le principe de ce dosage consiste à mesurer la surface couverte par l'émulsifiant à saturation sur les particules de latex de diamètre connu, en titrant la concentration en SDS libre dans la phase continue (Maron S.H., 1954). Les mesures donnent des aires moléculaires d'adsorption égales, respectivement, à 115 et 40 Å² pour PMMA et PAEH, alors que les valeurs obtenues au cours de la conversion du copolymère varient entre 50 et 60 Å², ce qui correspond donc à une interface riche en unités AEH. Il semble bien que les unités AEH restent en périphérie des particules et que les chaînes soient incorporées selon leur cinétique de formation, du cœur vers l'extérieur des particules. Des analyses ultérieures d'énergie libre de surface viendront conforter ces hypothèses.

Ainsi, l'étude de la copolymérisation en émulsion du MMA et de l'AEH dans des proportions équimolaires selon un procédé Batch montre que l'on accède à un unique type de latex, caractérisé par la forte dérive de la composition au cours de la conversion et par l'amplitude de la gamme des compositions des chaînes. Dans un but aussi bien académique (compréhension des phénomènes) qu'appliqué (obtention de latex à propriétés modulables), la capacité de contrôler la structure des particules formées par des paramètres opératoires est maintenant essentielle. La suite de notre étude va être consacrée à la détermination des conditions dans lesquelles ce contrôle peut être maîtrisé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alfrey T., Price C.C., *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947)
- Bajaj P., Goyal M., Chavan R.B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1771 (1994)
- Barudio I., Guillot J., Fevotte G., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **36**, 157 (1998)
- Berry K.L., Peterson J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5195 (1951)
- Bolze J., Hörner K.D., Ballauff M., *Coll. Polym. Sci.*, **274**, 1099 (1996)
- Brar A.S., Malhotra M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 373 (1998)
- Brooks B.W., *Br. Polym. J.*, **3**, Nov. (1971)
- Chen Y.C., Dimonie V., El-Aasser M.S., *Macromolecules*, **24**, 3779 (1991)
- Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aasser M.S., *ACS Symposium Series*, **492**, 188 (1992)
- Desroches T., *Thèse de Doctorat*, Université Lyon I (1990)
- Djekhaba S., Graillat C., Guillot J., *Eur. Polym. J.*, **22(9)**, 729 (1986)
- Emelie B., Pichot C., Guillot J., *J. Makromol. Chem.*, **189**, 1879 (1988)
- Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, **17**, 2520 (1984)
- Fitch R.M., Shih L.B., *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **56**, 1 (1975)
- Fitch R.M., Palmgren T.H., Aoyagi T., Zuikov A., *Angew. Makromol. Chemie*, **123/124**, 261 (1984)
- Gardon J.L., *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **6**, 2859 (1968)
- Gardon J.L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **11**, 241 (1973)
- Grancio M.R., Williams D.J., *J. Polym. Sci.*, **A-18**, 2617 (1970)
- Grancio M.R., Williams D.J., *J. Polym. Sci.*, **A-18**, 2733 (1970)
- Guillot J., *Acta Polym.*, **32**, 593 (1981)
- Guillot J., *Makromol. Chem., Suppl.*, **10/11**, 235 (1985)
- Hansen F.K., Ugelstad J., *Makromol. Chem.*, **180**, 2423 (1979)
- Harkins W.D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947)
- Heatley F., Lovell P.A., Mc Donald J., *Eur. Polym. J.*, **29**, 255 (1993)
- Kientz E., Holl Y., *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **78**, 255 (1993)
- Lock M., El-Aasser M.S., Klein A., Vanderhoff J.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2129 (1990)
- Lovell P.A., Mac Donald J.M., Saunders D.E.J., Young R.J., *Polymer*, **34**, 61 (1993)
- Lovell P.A., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, **Chap. 7**, 241, John Wiley & Sons Ltd (1997)
- Manders B.G., Morrison B.R., Klostermann R., *Macromol. Symp.*, **155**, 53 (2000)
- Maron S.H., Edler M.E., Ulevitch I.N., *J. Colloid Sci.*, **9**, 89 (1954)

- Maxwell L.A., Morisson B.R., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, **24**, 1629 (1991)
- McKenna T.F., Graillat C., Guillot J., *Polym. Bulletin*, **34(3)**, 361 (1995)
- Miller C.M., Blythe P.J., Sudol E.D., Silebi C.A., El-Aasser M.S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2365 (1994)
- Miyamoto S., Tagawa M., *Colloid. Polym. Sci.*, **266**, 1126 (1988)
- Napper D.H., *J. Polym. Sci.*, **A-19**, 2089 (1971)
- Napper D.H., Gilbert R.G., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 503 (1987)
- Okubo M., Ichikawa K., Tsujihiro M., He Y., *Coll. Polym. Sci.*, **268**, 791 (1990)
- Pichot C., Llauro M.-F., Pham Q.-T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2619 (1981)
- Rios L., Hidalgo M., Cavaille J.Y., Guillot J., Guyot A., Pichot C., *Coll. Polym. Sci.*, **269**, 812 (1991)
- Sajjadi S., Brooks B.W., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **37**, 3957 (1999)
- Santos A M., *Thèse de Doctorat*, Université Lyon 1 (1992)
- Santos A M., Coutinho F.M.B., *Polym. Bulletin*, **30**, 407 (1993)
- Sayer C., Lima E.L., Pinto J.C., Arzamendi G., Asua J.M., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 365 (2000)
- Smith W.V., Ewart R.H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948)
- Tobita H., Kimura K., Fujita K., Nomura N., *Polymer*, **34**, 2569 (1993)
- Ugelstad J., Mork P.C., Aasen J.O., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **5**, 2281 (1967)
- Unzueta E., Forcada J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 445, 1997
- Van den Hul H.J., Vanderhoff J.W., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **37**, 161 (1972)
- Yu K., Eisenberg A., *Macromolecules*, **29**, 6359 (1996)
- Yu K., Eisenberg A., *Macromolecules*, **31**, 3509 (1998)
- Zhang L., Barlow R.J., Eisenberg A., *Macromolecules*, **28**, 6055 (1995)
- Zhang L., Eisenberg A., *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 677 (1998)

DEUXIEME PARTIE

Chapitre III

STRUCTURATION CONTROLEE DES LATEX MMA-AEH

Chapitre III

STRUCTURATION CONTROLEE DES LATEX MMA-AEH

L'étude générale sur la copolymérisation en émulsion MMA-AEH 50/50 en batch a montré que la composition chimique des macromolécules est déterminée par la nature des comonomères (rapports de réactivité) et par des paramètres opératoires (notamment les concentrations respectives dans chacune des phases du milieu réactionnel : eau, gouttelettes, particules polymères...). Pour accéder au contrôle de la composition des macromolécules et, à une échelle supérieure, de la distribution des unités monomères au sein des particules, il faut jouer sur ces paramètres opératoires. On peut alors imaginer d'opérer en "semi-continu", c'est-à-dire en introduisant les monomères dans le mélange réactionnel petit à petit, avec des débits contrôlés, en visant des compositions instantanées (et donc globales) bien déterminées des particules de latex.

Dans ce chapitre, nous effectuons une revue des données de la littérature sur le contrôle de la structure des particules de latex, avant de nous appliquer à mettre au point des protocoles expérimentaux adaptés au système MMA-AEH. Notre approche expérimentale consiste à compenser la dérive de composition naturellement observée en batch et à maîtriser l'élaboration de copolymères homogènes, de type statistique. Une fois le protocole optimisé, nous nous attacherons à former des particules à "gradient" de composition, riches en unités MMA au centre et s'enrichissant progressivement en unités AEH vers leur périphérie.

I PROCÉDES SEMI-CONTINUS DE COPOLYMERISATION EN EMULSION

Nous avons examiné les données de la littérature afin d'en extraire les paramètres clés applicables ultérieurement à l'obtention de particules dont la structure soit favorable à la formation de matériaux capables de développer des propriétés de tack.

I-1 CLASSIFICATION

Les réactifs (monomères, pré-émulsion de ces monomères, émulsifiant, amorceur...) sont ajoutés tout au long de la réaction selon un programme prédéterminé. L'intérêt est que l'on peut jouer sur les concentrations respectives des monomères et ainsi obtenir des copolymères de composition constante (en maintenant les proportions de monomères identiques) ou bien des copolymères à gradient de composition (en enrichissant continuellement le milieu en l'un des comonomères). On distingue divers modes de mise en œuvre des monomères : régime "affamé", régime "pseudo-affamé" ou procédé par voie "ensemencée".

I-1-1 Semi-continu affamé

Ce régime, le plus utilisé, est caractérisé par une vitesse d'addition des monomères (R_m) inférieure à la vitesse de polymérisation (R_p) (Lovell P.A., 1997). La polymérisation s'effectue alors en l'absence de gouttelettes réservoirs de monomères : la concentration en monomères dans les particules $[M]_p$ est déterminée par R_m et est inférieure à la concentration maximale $[M^{\max}]_p$ obtenue dans les conditions batch.

La vitesse de polymérisation s'exprime :

$$R_p \propto R_m \phi_p$$

ϕ_p : fraction volumique de polymère dans les particules polymères gonflées par du monomère.

Cette relation n'est valable en toute rigueur que si $[M_p]$, N_p et \bar{n} sont constants au cours de la polymérisation. Or, il existe souvent un temps nécessaire à l'établissement du régime stationnaire, au cours duquel la nucléation des particules et leur gonflement par le monomère interviennent. De plus, une fois le régime stationnaire établi, la taille des particules augmente et induit généralement une augmentation de \bar{n} (Butucea V., 1998).

La conséquence principale de l'application du procédé semi-continu affamé est la diminution du degré de gonflement des particules par le monomère, entraînant une augmentation de la viscosité au sein des particules : les aptitudes à réagir et à diffuser des monomères et des radicaux entrent alors en compétition (*Stubbs J., 1999*), ce qui conduit à des structures particulières, détaillées au paragraphe I-2.

I-1-2 Semi-continu pseudo-affamé

L'inconvénient du mode affamé réside dans l'établissement de vitesses de polymérisation faibles et de temps d'alimentation élevés. On préfère souvent utiliser un procédé pseudo-affamé avec un profil d'addition optimisé. Dans ces conditions, non affamées, ($R_m > R_p$), on dispose de trois modes de régulation des processus :

1. contrôle en ligne de la composition du copolymère et ajustement instantané de la composition du mélange introduit (*Guyot A., 1989*),
2. détermination semi-empirique du profil d'alimentation optimisé par ajout de la totalité du monomère le moins réactif et d'une partie du monomère le plus réactif (afin de créer un copolymère ayant la composition souhaitée), suivie par une addition à débit optimisé (variable au cours du temps) du reste du monomère le plus réactif (*Arzamendi G., 1990 ; Schoonbrood H.A.S., 1993 ; Hsu S.-C., 2000 ; Sayer C., 2000*),
3. alimentation optimisée, indépendante, en chacun des comonomères avec des débits calculés (*Mayer A., 1995*).

Le régime pseudo-affamé ($R_m > R_p$) permet une meilleure diffusion des monomères dans les particules et conduit à des vitesses de polymérisation supérieures à celles du régime affamé.

I-1-3 Procédé par voieensemencée

Il comporte deux étapes :

1. synthèse d'un latex du polymère n° 1 : la semence,
2. incorporation du polymère n° 2, à l'intérieur ou en périphérie des particules de la semence. La localisation du polymère n° 2 dépend de nombreux paramètres de la polymérisation, notamment du mode d'introduction du monomère pendant la

deuxième étape (*Zhao C.L., 1998*) : batch (avec ou sans période de gonflement de la semence par le monomère n° 2) ou semi-continu (en mode affamé ou pseudo-affamé).

Ce procédé permet de contrôler le nombre et la taille des particules de semence et, par là même, ceux des particules finales, dans la mesure où chaque particule semence est le siège d'une polymérisation pendant la deuxième étape et où il n'y a pas de nucléation secondaire. Les particules semence peuvent être préparées dans une étape précédente ou formées *in situ* (pendant la réaction) ; elles peuvent même être utilisées au cours de plusieurs étapes successives, faisant intervenir des monomères différents pour chaque séquence, conduisant ainsi à des particules multicouches (*Lovell P.A., 1993*). Selon le mode opératoire, les réactions de polymérisation en émulsion ensemencée peuvent conduire à une grande variété de morphologies de particules mettant en jeu des polymères non miscibles. Les plus connues sont les particules cœur/enveloppe ("core/shell"), hémisphériques, à inclusions multiples, cœur/enveloppe inversé (polymère synthétisé dans la seconde étape incorporé au centre de la particule et polymère semence à la périphérie). De nombreuses variations dans la morphologie des particules étant possibles, il est important de comprendre comment on peut la contrôler et atteindre ensuite des propriétés spécifiques pour les matériaux issus de la coalescence des latex.

I-2 ASPECTS THEORIQUES

Presque tous les paramètres de la polymérisation peuvent affecter la morphologie des particules composites et bien souvent celle-ci est déterminée par la combinaison de diverses variables. La majorité des facteurs qui influent sur la structure des particules appartiennent à deux grandes catégories, thermodynamique et cinétique, qui interviennent de façon concomitante. Les facteurs thermodynamiques déterminent la morphologie à l'équilibre des particules finales et les facteurs cinétiques règlent la facilité avec laquelle la morphologie favorisée thermodynamiquement peut s'installer.

I-2-1 Facteurs thermodynamiques

Les variations d'énergie libre au cours de la polymérisation d'un monomère 2 sur des particules semence d'un polymère 1, en émulsion dans l'eau, déterminent la morphologie finale des particules (*Chen C.S., 1991 ; Sundberg D.C., 1990*) (*Figure III-1*).

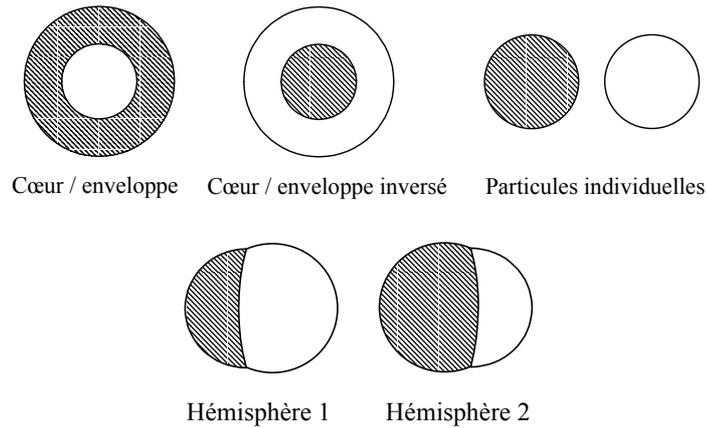


Figure III-1 : Morphologie de particules de latex : □ polymère 1 (semence), ▨ polymère 2

La variation d'énergie libre totale peut être exprimée pour chaque configuration par :

$$\Delta G = \sum \gamma_{ij} \cdot A_{ij} - \gamma_{1w} \cdot A_0^1$$

γ_{1w} : tension interfaciale de la particule semence de polymère 1 gonflé par le monomère 2 en suspension dans l'eau ; A_0^1 : aire interfaciale.

Par exemple, pour une morphologie cœur-enveloppe, la variation d'énergie libre interfaciale, s'exprime comme :

$$\Delta G = \gamma_{1/2} \cdot 4\pi R_{\text{cœur}}^2 + \gamma_{2/\text{eau}} \cdot 4\pi R_{\text{enveloppe}}^2 - \gamma_{1/\text{eau}} \cdot 4\pi R_{\text{cœur}}^2$$

$R_{\text{cœur}}$ et $R_{\text{enveloppe}}$: rayons respectifs du cœur (ou de la semence initiale) et de l'enveloppe (ou des particules finales).

La morphologie thermodynamiquement favorable est celle qui présente la plus faible variation d'énergie libre à l'interface. Il est donc possible de remonter à la morphologie d'équilibre, mais, pour cela, il est nécessaire de connaître les tensions superficielles (mesurées dans des conditions similaires à celle de l'émulsion) et les compositions à l'instant voulu. L'obtention d'une morphologie cœur/enveloppe est plus probable si la tension superficielle entre le polymère semence et l'eau (γ_{1w}) est plus forte que celle entre le deuxième polymère et l'eau (γ_{2w}) ($\gamma_{1w} \gg \gamma_{2w}$). Quand $\gamma_{1w} \ll \gamma_{2w}$, l'obtention d'un cœur/enveloppe inversé est favorisée (si la diffusion est possible). Enfin, si γ_{12} augmente, la séparation de phase augmente. La proportion volumique du second polymère (V_r) est importante :

- si $\gamma_{1w} \gg \gamma_{2w}$ et si V_r augmente, la séparation de phase est atténuée,
- si $\gamma_{1w} \ll \gamma_{2w}$ et si V_r augmente, la séparation de phase est accrue.

On a aussi constaté que, pour les taux de conversion élevés (V_r grand), γ_{12} augmente tout comme l'énergie de surface à l'interface.

Il est évident que l'obtention d'une seule morphologie à l'équilibre ne constitue pas toujours la règle. La compétition entre la séparation de phase et la cinétique de la deuxième étape de polymérisation peut générer des morphologies hors équilibre à cause de la gêne à la diffusion engendrée par la haute viscosité locale.

I-2-2 Facteurs cinétiques

La polymérisation est contrôlée par des facteurs cinétiques lorsque les chaînes en croissance demeurent localisées en périphérie des particules : il se forme alors des particules de latex dont la structure dépend de la composition de l'alimentation en monomères.

Seules les morphologies présentées sur la *Figure III-1* sont stables ; les autres, de type "sandwich" (Cho I., 1985), "framboise" (Okubo M., 1990), "confetti" (Landfester K., 1996)... présentées dans la bibliographie, sont des formes hors équilibre, contrôlées cinétiquement (dans des conditions où la vitesse de polymérisation est supérieure à celle de séparation de phase).

Les moyens d'accéder à des structurations de particules hors équilibre thermodynamique consistent à limiter la diffusion des espèces (polymères, monomères et macroradicaux) de la surface vers l'intérieur des particules. Dans ce but, de faibles vitesses d'alimentation sont généralement utilisées : la concentration en monomère dans les particules est très faible et la mobilité des chaînes se trouve fortement réduite. D'autres paramètres induisent également une viscosité élevée dans les particules, tels la différence entre la température de transition vitreuse du polymère et la température de polymérisation, la masse molaire moyenne du polymère, le taux de ramifications et de réticulation du polymère et la nature des liens (enchevêtrements physiques ou chimiques) à l'interface entre les différents polymères.

I-2-3 Paramètres de structuration des latex

Les structures cœur-écorce sont les plus étudiées dans la littérature ; elles sont généralement utilisées pour élaborer des matériaux aux propriétés de résilience et de résistance à l'impact. Il s'agit de disperser dans le matériau de base des particules cœur-écorce, dont le cœur est un élastomère de faible Tg et l'écorce, de Tg élevée, est compatible (ou "compatibilisée") avec la phase continue. L'amélioration des propriétés de ces matériaux dépend de la taille et de la distribution des domaines élastomères, des proportions relatives du cœur par rapport à l'écorce et à la phase continue, des propriétés d'adhésion aux interfaces cœur/écorce et écorce/phase continue ; ces dernières sont généralement renforcées par greffage (*Hu R., 1997*), par formation de réseaux interpénétrés (IPN) (*He Y., 1997 ; El-Aasser M.S., 1999*), ou par hétérocoagulation (*Ha H.-J., 1997*).

Appliquée à l'élaboration de PSA, la structuration de matériaux consiste à disperser des inclusions rigides dans une matrice molle (dotée de propriétés d'adhésion) afin d'améliorer la cohésion de l'adhésif. L'équipe de Zösel (*Zhao C.L., 1998*) a montré que les propriétés de PSA sont améliorées par une augmentation de Tg et du nombre des inclusions rigides, une taille des inclusions inférieure ou égale à 50 nm et une bonne adhésion entre les phases (généralement assurée par des liens chimiques). Dans le cadre de notre étude, la mise en œuvre de procédés conduisant à des particules composites constituées d'unités MMA et AEH structurées selon un type "rigide au cœur et mou à l'extérieur" passe par la connaissance des paramètres liés au procédé semi-continu.

I-2-3-1 Alimentation en monomère

Pour un système "polymérisation du MMA sur semence PS", Okubo (*Okubo M., 1990*) a élaboré des particules cœur-enveloppe PS/PMMA quel que soit le procédé employé (batch ou semi-continu affamé), ceci en raison de la plus grande hydrophilie du PMMA par rapport au PS (en accord avec les équations thermodynamiques).

En revanche, pour le système inverse "polymérisation du styrène sur une semence PMMA", le styrène pénètre facilement au sein de la particule alors que les radicaux polymères restent en périphérie des particules (leur coefficient de diffusion varie comme l'inverse du carré du nombre d'unités répétitives du macroradical). Dans ce cas, la limitation cinétique se situe au niveau du transport du radical polymère et permet de former des structures particulières à occlusions internes ou externes (*Stubbs J., 1999*).

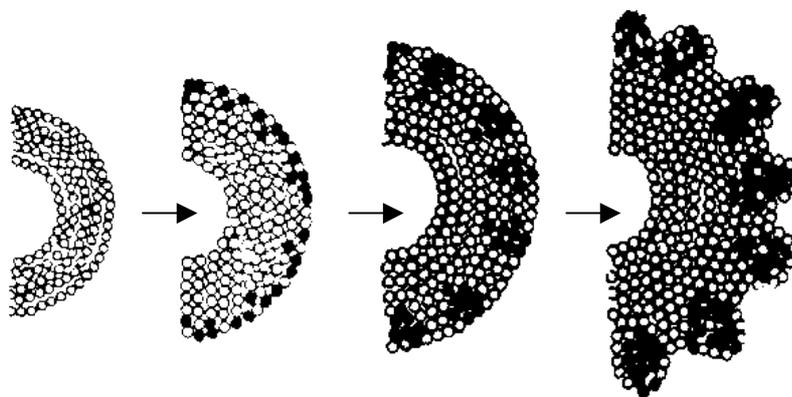


Figure III-2 : Formation de particules "framboises" lors de la polymérisation du styrène ensemencée par du PMMA (Okubo M., 1990) ○ PMMA ● PS

En utilisant un amorceur hydrosoluble, les particules composites forment des morphologies "framboises" en conditions affamées (le PMMA a tendance à diffuser en surface des particules) (Figure III-2) alors que le procédé batch conduit à des particules comprenant des occlusions internes de PS dans une phase continue de PMMA, à l'exemple des schémas de la Figure III-3. La structure framboise est d'autant plus marquée que R_m (vitesse d'alimentation en monomère n° 2 : styrène) est faible et que le macroradical est incompatible avec le PMMA, par exemple lorsqu'il ne porte pas de charge provenant de la décomposition de l'amorceur par utilisation d'un amorceur organosoluble (Jönsson J.-E., 1994).

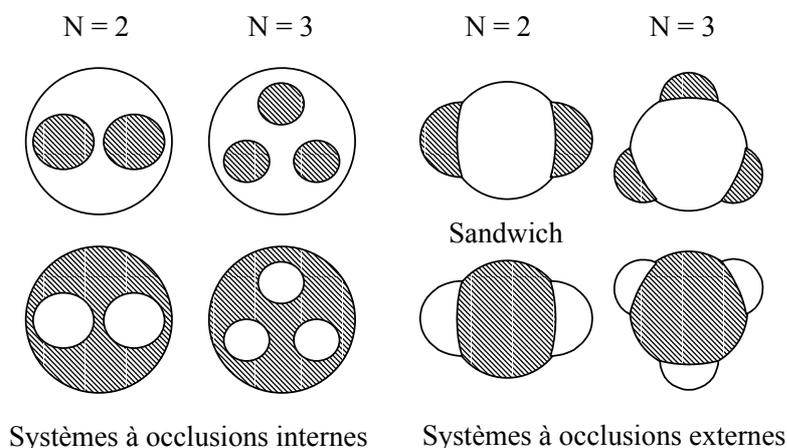


Figure III-3 : Morphologies de particules de latex : □ polymère 1 (semence) ; ▨ polymère 2

Plus le nombre d'occlusions (N) est grand, moins la morphologie correspondante est stable (car si la viscosité est faible, les domaines ont tendance à se rassembler pour minimiser les échanges d'énergie libre et atteindre un contrôle thermodynamique).

La diminution de la vitesse d'alimentation (R_m) a pour conséquence une augmentation de la probabilité des réactions de transfert au polymère, en particulier avec les monomères acryliques pour lesquels des transferts intra et intermoléculaires sont mis en évidence. Pour l'acrylate de butyle (*Plessis C., 2000 ; Sayer C., 2000*) et l'acétate de vinyle (*Britton D., 2000*), il est montré que les transferts seraient majoritairement :

- intramoléculaires dans les conditions affamées, conduisant à la formation de nombreuses ramifications courtes ; le taux de gel est élevé et la masse molaire moyenne de la partie "sol" diminue au cours de la conversion,
- intermoléculaires dans les conditions de trop-plein, conduisant à de longues ramifications ; le taux de gel est plus faible et la masse molaire moyenne de la partie "sol" plus élevée.

I-2-3-2 Tension interfaciale eau/polymère et polarité de surface des particules

L'hydrophilie relative des comonomères employés dans la synthèse de particules composites a été considérée comme le paramètre essentiel pouvant jouer sur la morphologie des particules. Le paramètre intervenant ici est la tension interfaciale, qui dépend des interactions moléculaires à l'interface entre la phase polymère gonflée par le monomère et la phase aqueuse. Les polymères ayant la plus forte polarité de surface et menant à la plus faible tension interfaciale sont localisés préférentiellement sur la couche externe (*Zösel A., 1990 ; Charneau J.Y., 1997*). Cependant, la polarité de surface des particules a souvent été assimilée à celle du polymère en masse, négligeant le fait que la couche externe des particules est différente du cœur : elle est effectivement enrichie en groupes polaires, mieux solvatés par l'eau, provenant des molécules d'amorceurs et d'émulsifiants : la polarité de surface est donc influencée par les groupes fonctionnels se situant en bouts de chaîne plutôt que par l'hydrophilie des monomères.

I-2-3-3 Rôle de l'émulsifiant

Le nombre et la taille des particules sont contrôlés par la concentration en émulsifiant dans le milieu. Il existe un taux de couverture critique pour stabiliser les particules préexistantes (*Dimonie V., 1984 ; Urquiola B., 1991 ; Sajjadi S., 2000*) en deçà duquel les particules en croissance ne seront pas stabilisées et ont tendance à se coaguler et au delà duquel la nucléation secondaire de particules a lieu. Il est donc important de contrôler la concentration en émulsifiant. La mesure de l'évolution de la tension de surface de la phase aqueuse au cours de la polymérisation donne accès aux caractéristiques du latex, tout en tenant compte de la présence des oligoradicaux provenant d'amorceurs hydrosolubles, pouvant jouer le rôle d'émulsifiant ; il y aurait la moitié des groupements SO_4^- initialement introduits sous forme de persulfate d'ammonium, qui seraient portés, en fin de polymérisation sans émulsifiant, par un oligomère jouant le rôle d'émulsifiant (*Wang Z., 1995*). Ces oligoradicaux, générés dans la phase aqueuse, doivent être absorbés par les particules préexistantes, sans quoi ils auraient tendance à se replier sur eux-mêmes ou sur des chaînes de faible masse molaire afin d'atteindre une densité de charge surfacique leur conférant une stabilité colloïdale ; la nouvelle génération de particules pourrait croître aux dépens des autres et absorber de grandes quantités d'émulsifiant pour leur stabilisation : le latex risquerait alors de subir une coagulation massive (*O'Callaghan K.J., 1995*).

I-2-3-4 Rôle de l'amorceur

Nous avons déjà mentionné l'importance de la présence ou non de charges portées par l'oligoradical (charge provenant de la décomposition d'amorceurs hydrosolubles) sur la structuration des particules composites PMMA/PS (*Jönsson J.-E., 1994*). Une augmentation de la concentration en amorceur est favorable au contrôle cinétique puisqu'elle entraîne une diminution de la concentration en monomère dans les particules et favorise la formation d'enveloppes lisses et uniformes (*Hu R., 1997*). Il a été introduit la notion de MCCI (concentration critique maximale en amorceur par unité de surface de particule de polymère), en dessous de laquelle la formation de nouvelles particules est évitée (*Butucea V., 1998*).

Il faut donc adapter la concentration en amorceur à la surface totale des particules utilisées : on définit un nombre critique de particules (N_c) nécessaires à la capture de tous les radicaux générés en phase aqueuse pour une concentration donnée d'amorceur (*Nomura M., 1997*) ainsi qu'une surface minimale des particules (MSA) (*Butucea V., 1998*). La vitesse de

polymérisation augmente jusqu'à la MSA où elle plafonne (le nombre de particules est constant) et on peut ainsi éviter la formation, parfois indésirable, de nouvelles particules de polymère en plus des particules de la semence.

I-2-3-5 Effet de la réticulation

Une autre méthode pour accroître la barrière cinétique, contre l'inversion de phase et pour créer des morphologies hors équilibre stables, consiste à provoquer la réticulation de l'une ou des deux phases de polymère (en réticulant les deux polymères de façon contrôlée, on peut aboutir à une structure bloquée dans sa forme hors équilibre, irrémédiablement). Dans le cas de la polymérisation ensemencée, la séparation de phase est accrue avec le degré de réticulation de la semence (particules hémisphériques ou à plusieurs domaines en surface), tout en conservant l'intégrité du cœur. L'équipe de El-Aasser (*Hu R., 1995*) a fait varier les degrés de réticulation de chaque phase pour structurer des particules grâce à des réseaux interpénétrés de polymères (IPN) : poly(butadiène-*co*-styrène) (A), et poly[(acrylate de butyle)-*co*-(méthacrylate de méthyle)] (B). Les domaines de séparation des semi-IPN (quand B n'est pas réticulé) sont plus importants quand on utilise de faibles fractions de gel pour A. Pour de hauts degrés de réticulation de A, B ne peut pas s'introduire correctement à la périphérie de A et se répartit en une mince couche homogène sur les particules.

I-2-3-6 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse de la particule polymère détermine sa viscosité interne, à la température de polymérisation. Une étude systématique de la polymérisation du styrène ensemencée par des particules, dont T_g varie selon la composition du copolymère en unités méthacrylate de méthyle (MMA) et acrylate de méthyle (AM), montre que la structure cœur-enveloppe se forme d'autant plus facilement que T_g de la semence est élevé et que la température de polymérisation est faible, même pour des vitesses d'alimentation en monomère importantes (*Ivarsson L., 1999*) (*Figure III-4*).

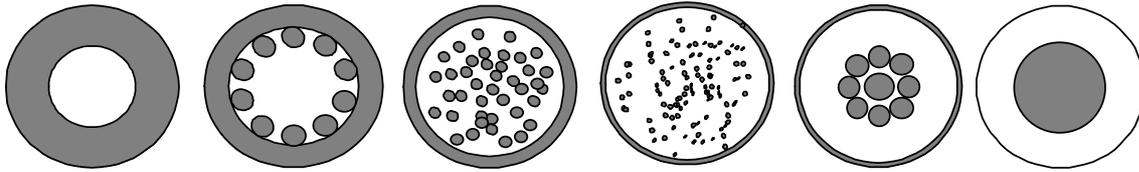


Figure III-4 : Structure des particules, formées par polymérisation ensemencée du styrène, en fonction de la diminution (de gauche à droite) de T_g de la semence
 □ copolymère (MMA-AM) semence, ■ PS

De la même manière, on a pu produire des particules cœur/enveloppe PMMA/PS (Okubo M., 1997) par accumulation des couches de polymère dans leur ordre d'addition, sans intervention de leur hydrophobie, avec un cœur PMMA vitreux à la température de réaction. Quand le cœur est constitué de PAM ($T_g = 14^\circ\text{C}$), le PS y diffuse intégralement, conduisant à la formation d'une structure cœur-enveloppe inverse (Stubbs J., 1999).

Un autre effet de la température sur la structuration des particules concerne l'obtention de particules de type "balle de golf" lors de la polymérisation ensemencée de l'ABu sur le PS en batch, avec ou sans période de gonflement (Okubo M., 1996-1999). Cette morphologie est le résultat de la formation, dans les premiers instants de la polymérisation, de domaines de PABu qui demeurent localisés en surface de la semence de PS car :

- le PABu est plus hydrophile que le PS,
- la viscosité du PS est élevée ($T_g > T_{\text{polymérisation}}$),
- l'ABu est préférentiellement localisé dans le PABu.

Lorsque la conversion augmente, les domaines de PABu gonflés d'ABu se rétractent et forment des "bosses" en surface des particules. Lorsque la température de polymérisation augmente, la taille des domaines de PABu augmente jusqu'à former des particules de structure hémisphérique.

I-2-3-7 Effet des agents de transfert

La présence d'agents de transfert lors de la seconde étape de la polymérisation conduit à une diminution de la masse molaire du polymère de l'enveloppe, ce qui a pour effet d'accroître la mobilité des chaînes et leur aptitude à atteindre une morphologie à l'équilibre (même dans les conditions où il y a contrôle cinétique, c'est-à-dire lors d'un ajout semi-continu en monomère) (Schoonbrood H.A.S., 1993 ; Jönsson J.-E., 1994 ; Sayer C., 2000).

I-3 CONCLUSION

L'analyse des données de la littérature montre qu'il est nécessaire de contrôler un grand nombre de paramètres afin d'assurer une structuration de particules bien définie lors de la polymérisation en émulsion d'un système à deux (ou plus) monomères. En ce qu'il nous concerne, nous visons à former des particules structurées en domaines rigides au centre, (constitués de chaînes riches en unités MMA) idéalement enrobés par des chaînes riches en unités AEH, dont on attend des propriétés d'adhésion instantanée. Puisque les deux homopolymères (PMMA et PAEH) sont incompatibles, le modèle de particules cœur-enveloppe n'est pas concevable sans l'établissement d'une forte adhésion entre les phases, par liens chimiques. Une solution consiste à élaborer des particules dont la composition moyenne en unités AEH puisse évoluer selon un gradient progressif selon l'axe radial. Ainsi, les chaînes situées du centre vers la périphérie des particules seront de plus en plus riches en unités AEH et compatibles avec les chaînes environnantes, dont la composition n'est que très peu différente. De plus, les enchevêtrements entre les chaînes donneront autant de liens physiques pouvant assurer une bonne cohésion au matériau final.

II PROCÉDES SEMI-CONTINUS : ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons déjà précisé qu'à l'inverse du procédé batch, le procédé semi-continu permet d'accéder à de nombreuses structures de particules, dans la mesure où l'ensemble des paramètres impliqués sont maîtrisés. Nous allons nous intéresser à la mise au point d'un procédé semi-continu optimal pour l'obtention de particules répondant à nos objectifs. Pour commencer, notre étude s'oriente vers l'élaboration d'un copolymère de composition molaire 50/50 en unités MMA et AEH, le plus homogène possible, permettant de comprendre les mécanismes de la copolymérisation. Le suivi du nombre et de la taille des particules formées au cours de la conversion, puis de la composition globale du copolymère (analyse RMN ^1H) sont les outils que nous utilisons pour suivre le déroulement de la copolymérisation.

II-1 ELABORATION DE PARTICULES HOMOGENES

Des particules homogènes en composition (constituées de chaînes macromoléculaires de type statistique) peuvent être élaborées par le procédé semi-continu, soit par mise en œuvre du mélange des comonomères (à la composition souhaitée) à un débit constant (tel que les

conditions soient affamées), soit par addition optimisée des comonomères, en tenant compte de leur différence de réactivité.

II-1-1 Débit constant du mélange des comonomères

Il est assuré par un pousse-seringue médical (précis à $\pm 0,1$ mL/h). Comme pour tout procédé semi-continu, la régulation du nombre de particules créées au cours de la conversion est délicate : nous essayons de réaliser cette régulation en ajoutant des quantités contrôlées d'émulsifiant au cours de la copolymérisation ou en utilisant le procédé "ensemencé".

II-1-1-1 Protocole opératoire de référence

Les premiers essais sont réalisés selon le protocole :

- chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 + 0,6g SDS ($2,1 \cdot 10^{-3}$ mol),
- chauffage à 80°C , sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- addition de 0,1g KPS ($0,36 \cdot 10^{-3}$ mol) dissous dans 20g d'eau distillée,
- addition de 18g (20 mL) du mélange MMA/AEH en proportions molaires 50/50 ($64 \cdot 10^{-3}$ mol pour chacun), à débit constant, égal à 10 mL/h (temps d'alimentation égal à 120 minutes).

Il importe de bien différencier la conversion globale, mesurée par rapport à la quantité totale de monomères, et la conversion instantanée, calculée comme le rapport de la quantité de copolymère formé à la quantité de monomère effectivement introduite dans le milieu réactionnel à l'instant t.

$$\% \text{ conversion instantanée (t)} = \frac{m_{\text{copo}}(t)}{d \cdot D \cdot t} \cdot 100$$

$m_{\text{copo}}(t)$: masse de copolymère formée à l'instant t (en g) ; d : masse volumique du mélange des comonomères (en g/mL) ; D : débit du mélange des comonomères (en mL/h),

Le calcul de la conversion instantanée doit tenir compte des prélèvements effectués pour l'analyse cinétique, puisque, dans le cas d'un procédé semi-continu, la concentration en réactifs varie au cours du temps. Ainsi, la comparaison entre conversion globale expérimentale et conversion théorique (mesurée pour une conversion instantanée totale) informe sur le caractère affamé ou non de la polymérisation.

La *Figure III-5* montre l'évolution des trois conversions (globales, théorique et expérimentale, et instantanée) en fonction du temps. Par rapport au procédé batch, on constate

un ralentissement net de la polymérisation : vitesse maximale égale à $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $17,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En tenant compte des prélèvements effectués au cours de l'étude cinétique (qui éliminent une partie du polymère formé et du monomère n'ayant pas réagi), on calcule R_p (vitesse en régime stationnaire) théorique, égal à $1,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que R_p expérimental (mesuré dans la zone linéaire) est égal à $1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le rapport entre les deux vitesses, égal à 0,89, signifie que les particules polymères sont constituées à 89% de polymère, dans la mesure où les conditions du régime stationnaire sont remplies (N_p et \bar{n} constants).

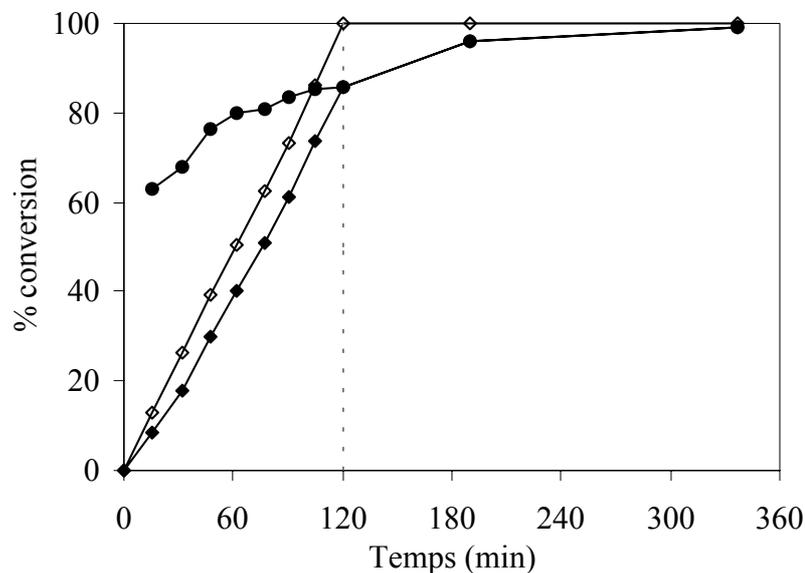


Figure III-5 : Conversion en fonction du temps pour 20 mL de mélange équimolaire MMA/AEH introduit à 10 mL/h
conversions : ◇ globale théorique, ◆ globale expérimentale, ● instantanée

La taille et le nombre moyen de particules dans le milieu (*Figure III-6*) montrent que les conditions affamées sont atteintes après environ 40 minutes (30% de conversion globale), période nécessaire à l'établissement du régime stationnaire. Pendant cette période, la nucléation des particules se produit ; on observe ensuite une augmentation linéaire de la taille des particules, l'existence d'un nombre quasi constant de particules ($3 \cdot 10^{18}$ par litre d'émulsion) au long de la conversion ainsi qu'une forte diminution de la polymétrie : elle chute de 0,36 à 0,17 (mais reste cependant élevée).

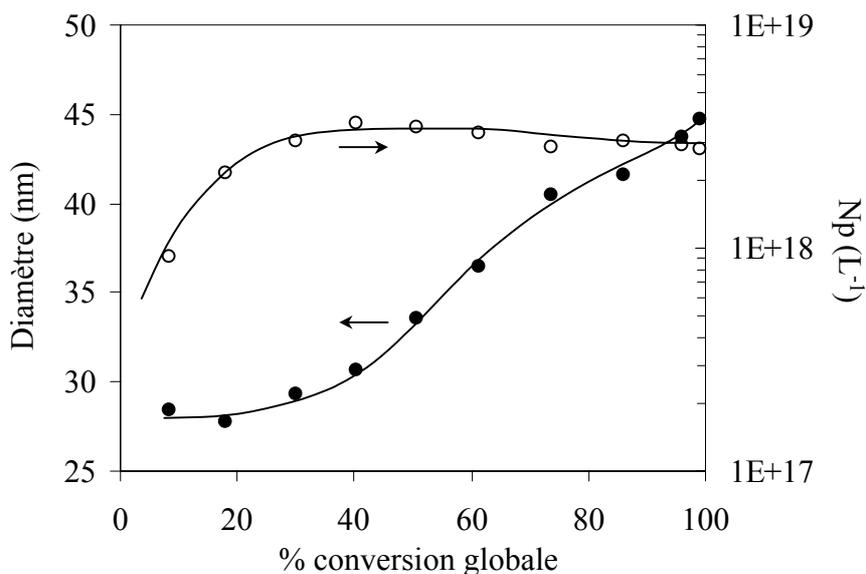


Figure III-6 : ● Diamètre moyen D_p (nm) et ○ Nombre moyen N_p (L^{-1}) de particules au cours de la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH ajouté à 10 mL/h

II-1-1-2 Optimisation du protocole opératoire

Dans le cas présenté, une quantité réduite d'émulsifiant, égale à 0,06g soit $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol (10 fois moins que pour l'essai de référence) (Figures III-7 et III-8) a été mise en œuvre, afin d'évaluer son influence sur les mécanismes de nucléation en semi-continu.

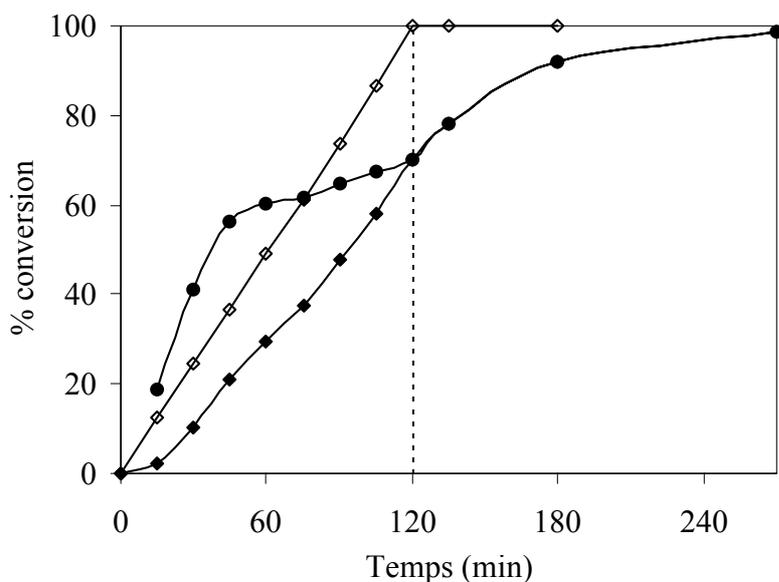


Figure III-7 : Conversion en fonction du temps pour 20 mL d'un mélange équimolaire MMA/AEH ajouté à 10 mL/h (0,06g SDS)
conversions : ◇ globale théorique, ◆ globale expérimentale, ● instantanée

La conversion instantanée met en évidence une période de nucléation d'une quarantaine de minutes, correspondant à 20% de conversion globale (pour 30% précédemment, la faible quantité d'émulsifiant réduisant la quantité de polymère impliquée dans la nucléation). Le nombre de particules polymères reste constant pendant la quasi totalité du processus et on observe une croissance régulière de ces particules. Les conditions paraissent donc nettement optimisées. Mais la diminution du nombre de particules dans le milieu réactionnel réduit la vitesse de polymérisation : $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une vitesse maximale théorique égale à $1,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui correspond à une fraction volumique de polymère égale à 0,76 dans les particules. Ces conditions sont à la limite des conditions affamées puisque la concentration en monomère dans les particules est relativement importante : la structuration des particules risque de se rapprocher de celle observée en batch (où elle dépend essentiellement des rapports de réactivité des monomères).

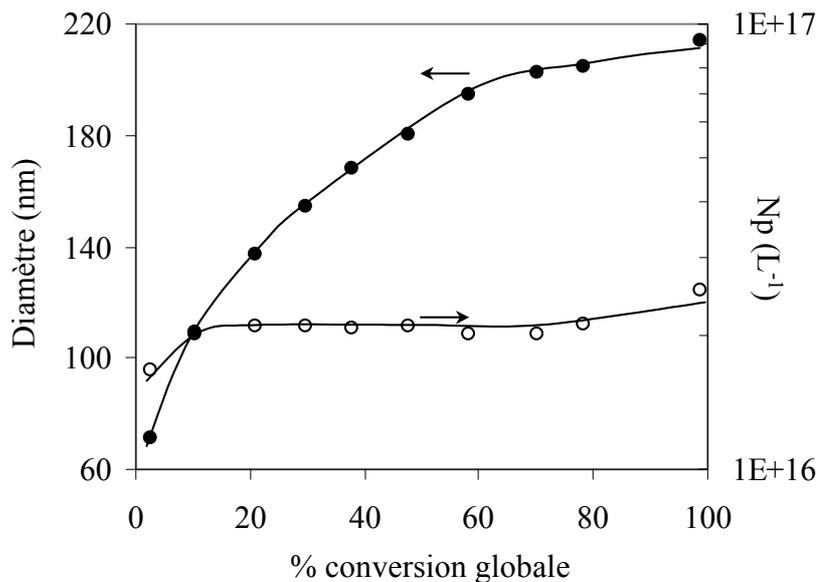


Figure III-8 : ● Diamètre moyen D_p (nm) et ○ Nombre moyen N_p (L^{-1}) de particules au cours de la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH ajouté à 10 mL/h (0,06g SDS)

La diminution de la quantité de SDS permet d'optimiser les conditions de structuration des particules. Cependant, pour des quantités trop faibles, on perd les avantages du régime affamé. Finalement, ces essais nous conduisent à retenir une quantité de SDS égale à 0,2 g (soit $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) pour $128 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de mélange équimolaire MMA/AEH (50/50 molaire).

II-1-1-3 Composition du copolymère en fonction du débit

L'analyse RMN ^1H de la composition globale du copolymère permet d'établir des corrélations entre débits d'alimentation en mélange de monomères et structuration des particules de latex.

Le protocole est maintenant :

- chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 + 0,2g SDS ($0,7 \cdot 10^{-3}$ mol),
- chauffage à 80°C , sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- addition de 0,1g KPS ($0,36 \cdot 10^{-3}$ mol) dissous dans 20g d'eau distillée,
- addition de 18g (20 mL) du mélange MMA/AEH en proportions molaires 50/50 ($64 \cdot 10^{-3}$ mol pour chacun), à débit constant : $R_m = 6,6 ; 10 ; 15 ; 22,5$ mL/h (débits en progression géométrique de raison 1,5).

Au cours des essais, des prélèvements sont effectués pour évaluer les conversions globales (théorique et expérimentale) et instantanée, en même temps que la composition globale du copolymère.

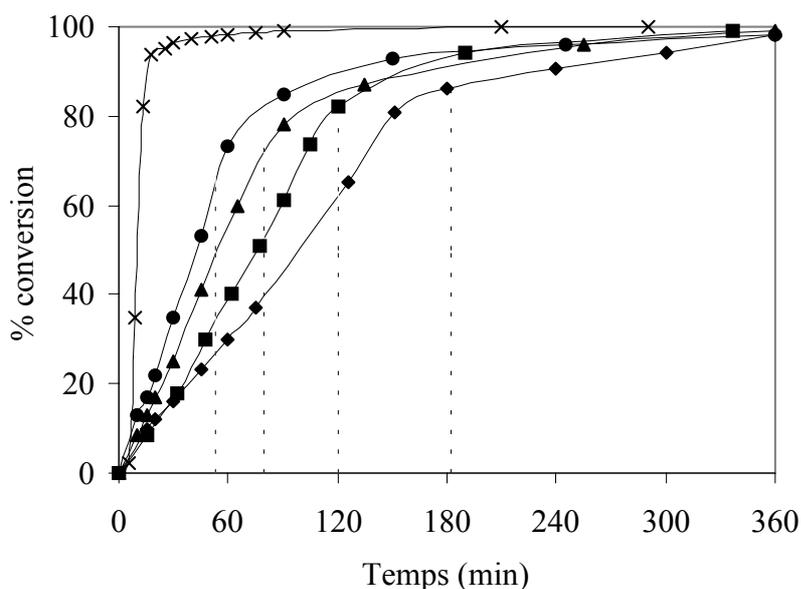


Figure III-9 : Conversion globale de 20 mL d'un mélange équimolaire MMA/AEH à différents débits : ♦ 6,6 mL/h, ■ 10 mL/h, ▲ 15 mL/h, ● 22,5 mL/h, × procédé batch (pour comparaison), - - - arrêt de l'alimentation

La Figure III-9 montre que la vitesse de polymérisation est contrôlée par la vitesse d'alimentation en monomères (R_m) : plus le débit est faible, plus la conversion est ralentie. Les vitesses maximales théoriques et les vitesses expérimentales sont rassemblées dans le Tableau III-1 où la valeur de ϕ_p , fraction volumique de polymère dans les particules, donne

une indication sur le caractère affamé du procédé de polymérisation (ϕ_p augmente lorsque la vitesse d'alimentation diminue, traduisant l'établissement plus marqué des conditions affamées).

Tableau III-1 : Vitesses de polymérisation théorique et expérimentale et fraction volumique de polymère dans les particules pour différents débits

Rm (mL/h)	Rp théo ^a (10^{-4} mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	Rp exp (10^{-4} mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	ϕ_p
6,6	0,87	0,75	0,86
10,0	1,30	1,16	0,89
15,0	2,04	1,50	0,74
22,5	3,07	1,98	0,64
"infini"	-	17,65	0,30 ^b

^a : Rp théorique à 100% de conversion instantanée

^b : mesuré dans l'intervalle II de la courbe de conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH en batch (Desroches T., 1990)

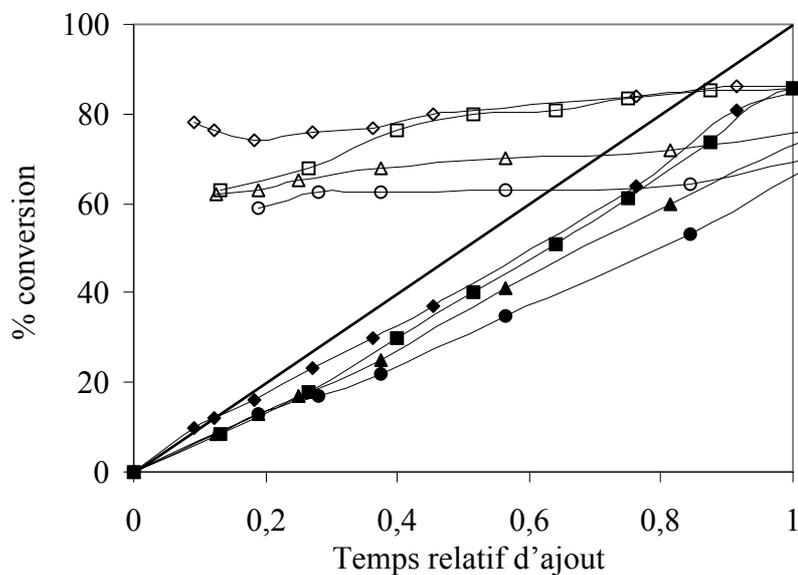


Figure III-10 : Conversions globales et instantanées en fonction du temps relatif d'addition de 20 mL d'un mélange équimolaire MMA/AEH pour différents débits
 Conversion globale : ◆ 6,6 mL/h, ■ 10 mL/h, ▲ 15 mL/h, ● 22,5 mL/h
 Conversion instantanée : ◇ 6,6 mL/h, □ 10 mL/h, △ 15 mL/h, ○ 22,5 mL/h

Les résultats concernant les conversions globales et instantanées en fonction du "temps relatif" d'alimentation en monomères (Figure III-10) sont en accord avec la littérature (Sayer C., 2000). La conversion globale expérimentale se rapproche de la diagonale (valeur

théorique pour des conversions instantanées égales à 100%); de façon corollaire, la conversion instantanée augmente quand R_m diminue.

Les conséquences sur la variation de la composition globale des copolymères sont représentées sur la *Figure III-11* : une dérive de composition apparaît d'autant plus marquée que R_m est élevé. Cette dérive, bien que petite par rapport à celle observée en batch [plus de 75% de MMA dans les premiers instants de la conversion (*cf. Figure II-4*)], montre que, dans les premiers instants de la conversion, les copolymères contiennent plus de 50% d'unités MMA : même pour $R_m = 6,6$ mL/h et jusqu'à 20% de conversion, l'incorporation des unités MMA s'effectue de façon préférentielle, en accord avec une réactivité relative et un coefficient de diffusion dans l'eau plus grands pour les unités MMA que pour les unités AEH.

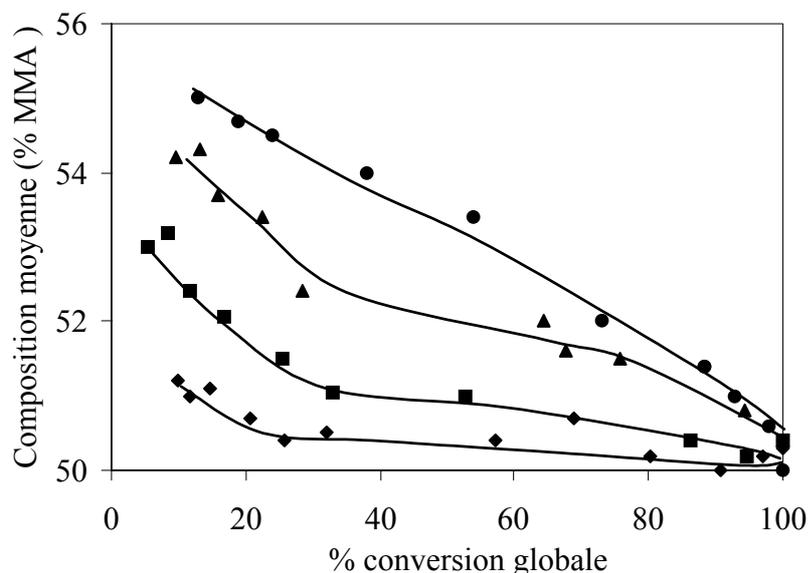


Figure III-11 : Composition moyenne du copolymère (% MMA) en fonction de la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH pour différents débits

◆ 6,6 mL/h, ■ 10 mL/h, ▲ 15 mL/h, ● 22,5 mL/h

L'évolution de la composition du copolymère est tout de même satisfaisante pour les faibles valeurs de R_m : on peut considérer que les particules élaborées sont constituées de chaînes de compositions chimiques voisines et que les particules sont homogènes en composition. La *Figure III-12* rassemble les évolutions des conversions partielles en unités MMA et AEH pour les différents débits utilisés ; elle montre que l'incorporation des unités MMA et AEH est proche du cas idéal, même pour le débit le plus élevé.

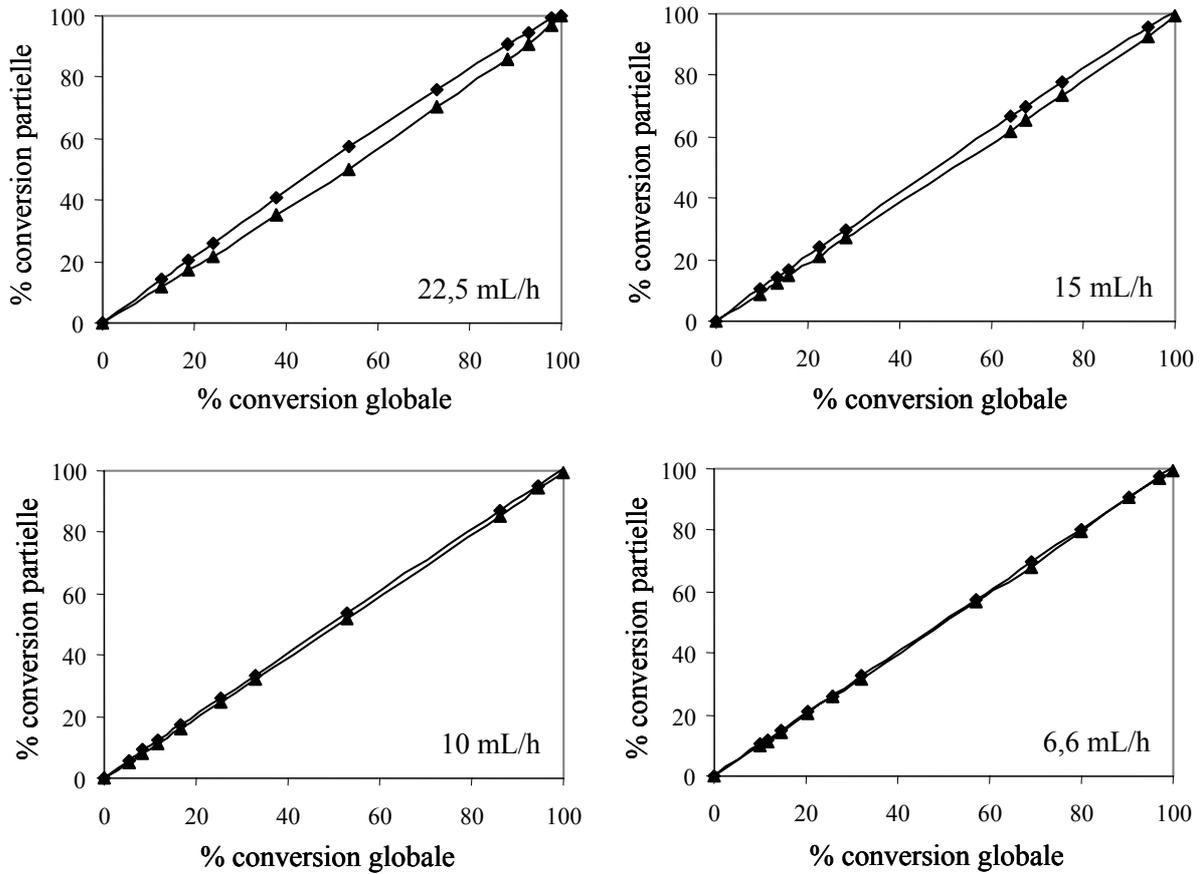


Figure III-12 : Conversions partielles des unités \blacklozenge MMA et \blacktriangle AEH en fonction de la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH, pour différents débits

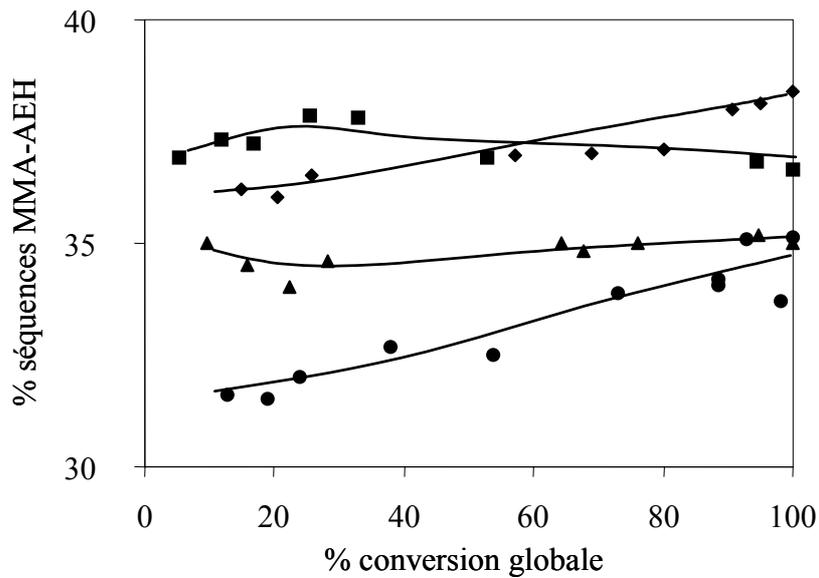


Figure III-13 : Pourcentage de séquences copolymères au cours de la conversion d'un mélange équimolaire MMA/AEH, pour différents débits
 \blacklozenge 6,6 mL/h, \blacksquare 10 mL/h, \blacktriangle 15 mL/h, \bullet 22,5 mL/h

Par ailleurs, la proportion de séquences copolymères (alternances MMA-AEH) par rapport à l'ensemble des séquences co- et homopolymères (séquences MMA-MMA), dont l'estimation par le calcul a été proposée *Chapitre II, § II-2-5*, est plus élevée qu'en batch et reste pratiquement constante sur l'ensemble du processus (*Figure III-13*). Les alternances MMA-AEH, indicatrices du caractère statistique de la copolymérisation, sont donc favorisées par le procédé semi-continu affamé.

II-1-1-4 Introduction d'une semence

Afin d'éviter la période de nucléation, qui ralentit l'établissement d'un régime stationnaire, une semence a été introduite dans le mélange réactionnel initial (*Tableau III-2*).

Tableau III-2 : Caractéristiques de la semence (élaborée en batch)

MMA/AEH	D _p (nm)	I _p	% ES
50/50	83,3	0,02	25

Le nouveau protocole expérimental adapté à l'introduction d'une semence est :

- réacteur chargé avec 90g d'eau distillée + 0,06g Na₂HPO₄ + 0,5g SDS + 25g de semence (soit : 6,3g de copolymère + 18,7g d'eau distillée + 0,1g SDS),
- chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- addition de 0,1g KPS dissous dans 11,3 g d'eau distillée,
- addition de 11,8 g du mélange MMA/AEH en proportions molaires 50/50 ($64 \cdot 10^{-3}$ mol pour chacun), à débit constant : $R_m = 10$ mL/h (temps d'alimentation égal à 80 minutes).

L'évolution des différentes conversions (*Figure III-14*) montre que la vitesse de copolymérisation globale est égale, dans la zone linéaire, à $1,17 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.s⁻¹ pour une valeur maximale de $1,37 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.s⁻¹. Ceci correspond à une fraction volumique de polymère égale à 0,86 dans les particules, garantissant l'établissement de conditions affamées. La conversion instantanée est également affectée par une période d'induction d'une trentaine de minutes. La *Figure III-15* montre qu'il ne s'agit plus d'une étape de nucléation, puisque le nombre de particules est constant durant toute la conversion [égal à $(1,56 \pm 0,04) 10^{17}$ L⁻¹] et que le diamètre des particules augmente progressivement [de 83 nm (taille initiale des particules de semence) à 115 nm]. Il s'agit plutôt du temps nécessaire aux monomères et aux oligoradicaux pour pénétrer dans les particules polymères préexistantes, phénomène couramment observé dans ce type de procédé (*Lovell P.A., 1993*).

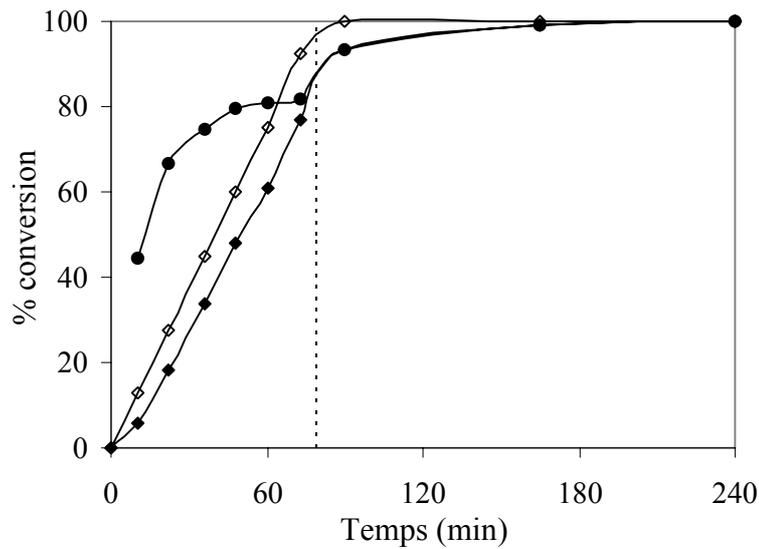


Figure III-14 : Conversion en fonction du temps d'un mélange équimolaire MMA/AEH introduit à 10 mL/h en présence d'une semence conversions : ◇ globale théorique, ◆ globale expérimentale, ● instantanée

Il est à noter que pour une même quantité globale d'émulsifiant (0,6g SDS), les diamètres des particules varient considérablement : 45 nm et 115 nm, respectivement, sans ou avec la semence. Le procédé ensemençé présente également l'avantage de fortement réduire la polymétrie : elle reste faible au cours de la conversion (autour de 0,04), prouvant que les particules provenant de la semence sont effectivement enrobées pendant la deuxième étape de la polymérisation.

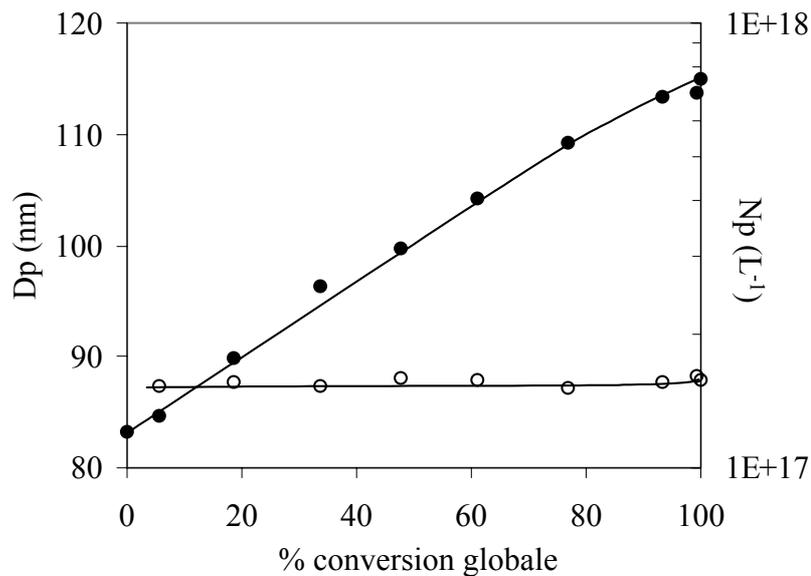


Figure III-15 : ● Diamètre moyen D_p (nm) et ○ Nombre moyen de particules N_p (L^{-1}) au cours de la conversion globale d'un mélange équimolaire MMA/AEH introduit à 10 mL/h en présence d'une semence

II-1-2 Optimisation du mode d'addition des monomères

Ayant montré l'incidence favorable de la mise en œuvre d'une semence lors de la copolymérisation en émulsion à l'aide d'un procédé semi-continu affamé, nous pouvons nous intéresser à l'optimisation du mode d'addition des monomères. Nous avons noté que l'emploi d'un débit constant conduit à une légère dérive de composition, qui peut être évitée dans des conditions "optimisées". Pour cela, nous suivons le principe d'addition en mode pseudo-affamé, consistant à charger le réacteur avec une semence, la totalité du monomère le moins réactif (AEH) ainsi qu'une partie du monomère le plus réactif (MMA), puis à introduire le reste de ce monomère en mode semi-continu, selon un profil déterminé, d'après les méthodes préconisées par l'équipe d'Asua (*Arzamendi G., 1990*). Nous fixant pour objectif la production d'une quantité suffisante de latex, homogène en composition, et ce dans un temps minimal, nous portons l'extrait sec des émulsions à 25% et nous réduisons le temps d'alimentation à 1h10.

Le protocole expérimental met en œuvre les quantités de réactifs données dans le *Tableau III-3* :

Tableau III-3 : Quantités de réactifs pour le protocole optimisé (en g)

	MMA	AEH	Tampon	KPS	SDS	eau
Semence	2,2	4,1	0,02	0,01	0,06	18,9
Charge initiale	1,45	23	0,10	0,09	0,23	55
Alimentation 1	11,0					
Alimentation 2					0,25	55

L'alimentation 2 est réglée de manière à toujours conserver les mêmes proportions (SDS + eau) / MMA ; quant à l'alimentation 1, trois profils sont utilisés (*Figure III-16*) :

1. profil "débit constant" (DC) : $D_{\text{MMA}} = 10 \text{ mL/h}$ et $D_{\text{eau+SDS}} = 46,6 \text{ mL/h}$,
2. profil "trois débits" (TD), pour lequel le débit varie de façon dégressive en trois séquences (*Tableau III-4*),

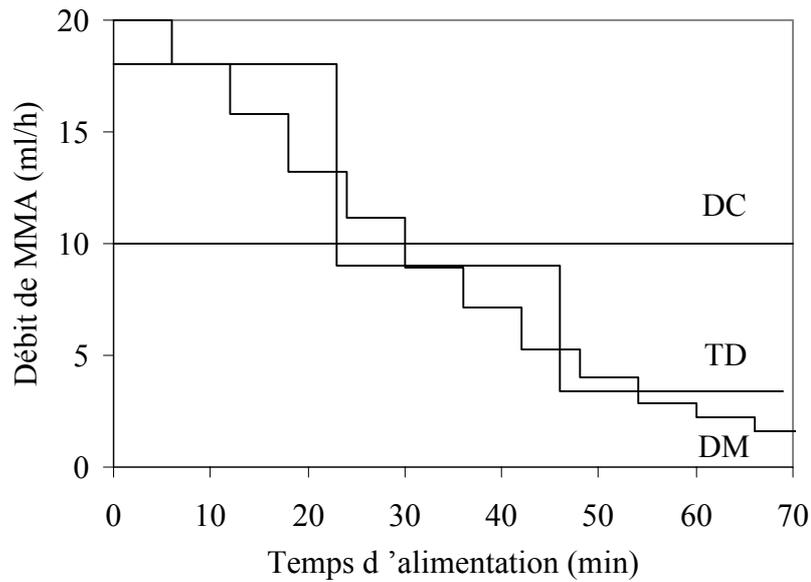


Figure III-16 : Profils d'alimentation en MMA : débit constant (DC) ; trois débits (TD) ; débits multiples (DM)

Tableau III-4 : Profil "trois débits"

Intervalle de temps (min)	D_{MMA} (mL/h)	$D_{\text{eau+SDS}}$ (mL/h)
0 - 23	18,0	84
23 - 46	9,0	42
46 - 69	3,4	6,1

3. profil "débits multiples" (DM), pour lequel le débit varie de façon dégressive en 12 séquences (Tableau III-5).

Tableau III-5 : Profil "débits multiples"

Intervalle de temps (min)	D_{MMA} (mL/h)	$D_{\text{eau+SDS}}$ (mL/h)
0 - 6	20,0	100
6 - 12	18,0	90
12 - 18	15,8	79
18 - 24	13,2	66
24 - 30	11,2	56
30 - 36	8,9	44
36 - 42	7,1	33
42 - 48	5,3	26
48 - 54	4,0	19
54 - 60	2,9	13
60 - 66	2,2	10
66 - 72	1,60	6,5

Les conversions globales, théorique et expérimentale, ainsi que les conversions instantanées mesurées pour chacun des essais sont représentées Figure III-17. Peu d'indications sur le déroulement de la polymérisation peuvent être extraites, car la conversion

instantanée est calculée par rapport à la quantité de monomère introduite à l'instant t (la contribution de la semence est éliminée) et tient aussi compte du monomère de la charge initiale : il est en effet impossible de différencier, dans une chaîne polymère, le MMA provenant de la charge initiale ou de l'ajout en semi-continu. Cependant, pour les trois profils d'alimentation, la conversion est élevée dès la fin de la période d'alimentation : la faible réactivité de l'AEH est donc compensée par sa concentration élevée dans le milieu dès le début de la réaction, alors que le MMA semble réagir instantanément dès son addition.

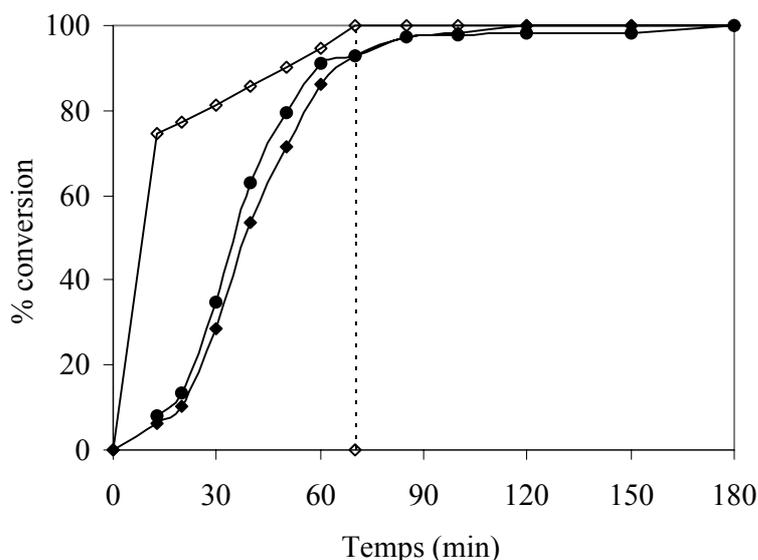


Figure III-17 : Conversion en fonction du temps pour le procédé DC
conversions : ◇ globale théorique, ◆ globale expérimentale, ● instantanée

Les conversions partielles des unités MMA et AEH en fonction de la conversion globale permettent d'évaluer l'écart à la composition équimolaire (diagonale) (Figure III-18). Les unités AEH sont préférentiellement incorporées dans les chaînes macromoléculaires dans le cas des procédés DC et TD : l'introduction de l'AEH en une étape (dans la charge initiale) ou en fractions importantes permet ainsi d'inverser la tendance observée en batch ou en semi-continu affamé.

L'écart à la composition équimolaire est fortement réduit par l'utilisation du procédé DM : dans ce cas, les unités MMA sont incorporées plus rapidement que les unités AEH mais la différence est très faible. Ce mode d'alimentation est donc approprié à l'élaboration de copolymères ayant une très faible distribution de la composition chimique (pour une composition globale équimolaire en unités MMA et AEH et pour une faible durée d'alimentation). Cependant, la dérive de composition est plus marquée que celle observée pour un débit d'AEH faible et constant (cf. Figure III-12). Ainsi, le procédé optimisé ne

présente un véritable intérêt que si la durée d'alimentation doit être restreinte (pour une application industrielle, par exemple). Dans le cadre de notre étude, l'utilisation d'un mode d'addition à débit constant (faible) est plus approprié, afin de bénéficier d'une meilleure homogénéité de la composition chimique dans les particules de latex.

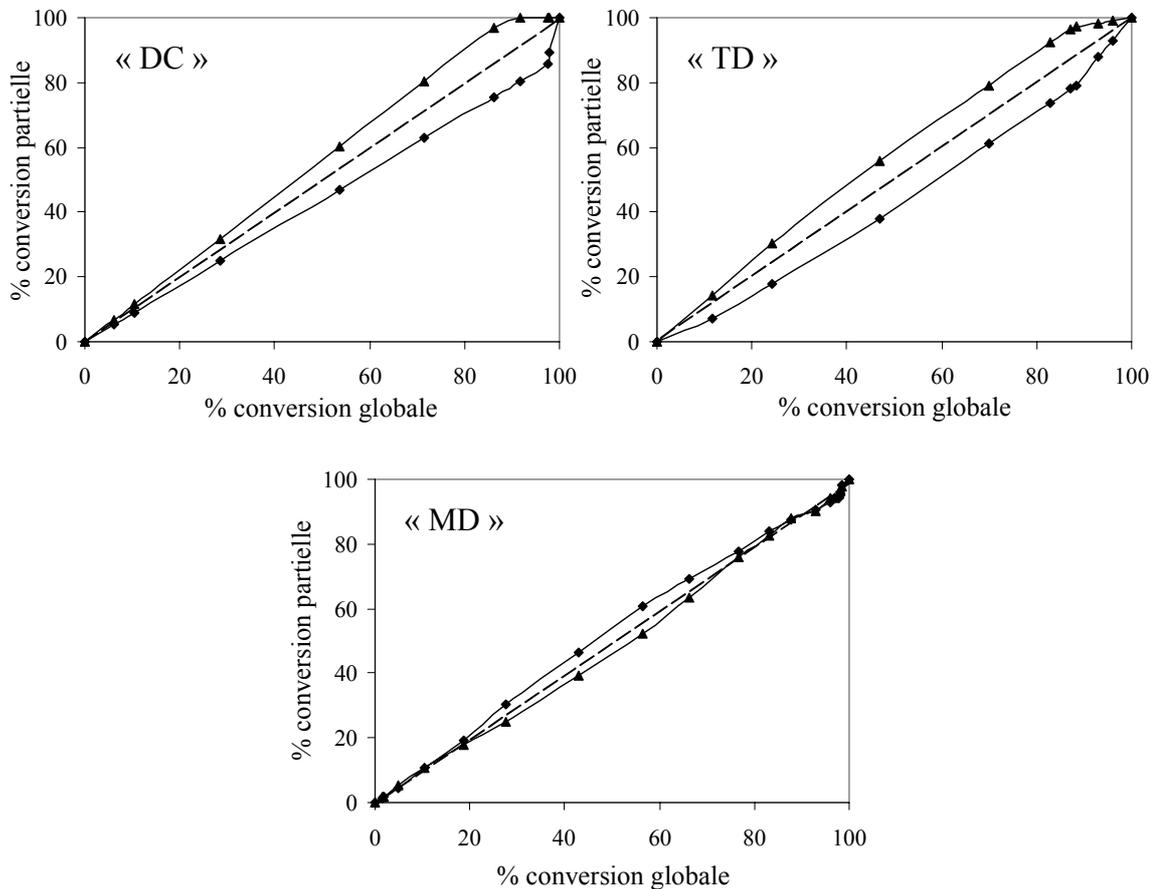


Figure III-18 : Conversion partielle des unités \blacklozenge MMA et \blacktriangle AEH en fonction de la conversion globale pour les procédés "DC", "TD" et "MD"

II-1-3 Conclusions

Dans le but d'élaborer des particules de latex homogènes en composition, nous avons réalisé la copolymérisation en émulsion de mélanges équimolaires MMA-AEH à l'aide d'un procédé semi-continu, consistant à mettre en œuvre les réactifs selon un profil d'alimentation contrôlé. Nous avons montré l'intérêt de l'utilisation d'une semence "en pied de cuve" afin de limiter le phénomène de nucléation secondaire et de s'assurer que le monomère introduit au cours de la réaction est effectivement incorporé "autour" des particules préexistantes.

Dans le cas de l'utilisation d'un débit constant d'alimentation en monomères, celui-ci doit être fixé à une valeur suffisamment faible pour assurer des conditions affamées

permettant de maintenir une faible fraction volumique de monomère dans les particules ($\phi_m < 0,25$) et ainsi éviter toute dérive de composition des chaînes macromoléculaires.

On peut s'affranchir de la limitation apportée par l'utilisation de temps d'alimentation élevés à l'aide de procédés plus complexes, dont le profil d'alimentation en monomère est optimisé. Ils consistent à mettre en œuvre, en batch, une semence, la totalité du monomère le moins réactif et une partie du monomère le plus réactif, le reste de ce monomère étant ajouté en semi-continu selon un profil optimisé ; l'étude a montré qu'une addition à débits variables dégressifs multiséquencés est la mieux appropriée à la formation de chaînes homogènes en composition (MMA-AEH équimolaire). Cependant, l'utilisation d'un débit faible et constant en monomère permet d'atteindre un niveau plus élevé d'homogénéité de composition chimique des chaînes constituant les particules ; c'est cette voie que nous préférons privilégier.

Après le procédé batch, où nous obtenons des particules de latex dont la composition évolue du centre vers la périphérie, sans contrôle possible, après le procédé semi-continu affamé où nous arrivons à élaborer des copolymères statistiques, le procédé pseudo-affamé autorise le "pilotage", à chaque moment, de l'incorporation des unités monomères dans les particules de latex. Il nous reste maintenant à adapter la méthode à la formation de particules à "gradient de composition", dont la fraction en unités AEH soit nulle au cœur des particules et égale à l'unité en périphérie. Il nous faut donc maîtriser l'amplification de la dérive de composition observée naturellement en batch.

II-2 PARTICULES A GRADIENT DE COMPOSITION

L'élaboration de telles particules doit permettre de synthétiser un matériau possédant des propriétés de tack de façon intrinsèque. Des films formés par coalescence de particules à gradient de composition (MMA au cœur/AEH en périphérie) sont supposés être performants pour développer les propriétés de PSA : la structuration des films pourrait être décrite comme une dispersion de domaines riches en unités MMA (à la base de la cohésion) dans une matrice riche en unités AEH (à la base de l'adhésion instantanée). La zone de compositions intermédiaires entre les deux homopolymères peut jouer le rôle de compatibilisant entre PMMA et PAEH, permettant le cumul de leurs propriétés sans risque de ségrégation de phases.

Un gradient de composition chimique des particules polymères peut être établi si :

- l'alimentation en monomères suit un gradient progressif en unités AEH,
- les unités monomères sont instantanément (dès leur addition) incorporées dans les chaînes macromoléculaires,
- les chaînes nouvellement créées enrobent celles précédemment formées,
- la structure finale des particules des latex est stable.

Un protocole de mise en œuvre des comonomères adapté permet de répondre au premier critère. La polymérisation en conditions affamées est favorable aux deux critères suivants, puisqu'une concentration faible en monomère dans les particules permet d'y limiter la diffusion des chaînes et est propice au processus d'enrobage des "anciennes" chaînes par les "nouvelles" ; on peut également s'assurer que le phénomène de nucléation secondaire est évité, en introduisant, par exemple, une semence en pied de cuve et/ou en ajoutant de l'émulsifiant en cours de polymérisation. Enfin, la stabilité de la structure peut être assurée par la présence de chaînes de composition intermédiaire entre celle des homopolymères, capables de jouer le rôle de compatibilisant.

Tenant compte de ces considérations, le protocole expérimental employé, semi-continu gradient (ou SC Gradient), comporte une charge initiale partielle du réacteur et trois alimentations (*Tableau III-6*).

Tableau III-6 : Réactifs ajoutés (en g) dans le protocole SC Gradient

	MMA	AEH	Tampon	KPS	SDS	eau
Charge initiale			0,10	0,10	0,23	55
Alimentation 1	12,5					
Alimentation 2		23				
Alimentation 3					0,25	54

Les profils d'alimentation en MMA et en AEH (*Tableau III-7*) sont définis de façon à ajouter dans chacun des 11 intervalles de temps le même nombre total de moles, avec une composition molaire variant par paliers de 10%.

Tableau III-7 : Débits (R_m), Pourcentages molaires et Nombre de moles de MMA et d'AEH pour chaque intervalle de temps du protocole SC Gradient

Intervalle de temps (min)	R_{MMA} (mL/h)	R_{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n_{MMA} (mol)	n_{AEH} (mol)
0 - 6,5	22,7	0	100	0	0,0227	0
6,5 - 13	20,5	4,5	90	10	0,0205	0,0023
13 - 19	18,2	9,0	80	20	0,0182	0,0046
19 - 25,5	15,9	13,3	70	30	0,0159	0,0068
25,5 - 32	13,6	17,8	60	40	0,0136	0,0091
32 - 38	11,4	22,3	50	50	0,0114	0,0114
38 - 44,5	9,1	26,6	40	60	0,0091	0,0136
44,5 - 51	6,8	31,1	30	70	0,0068	0,0159
51 - 57	4,6	35,6	20	80	0,0046	0,0182
57 - 64	2,3	40,1	10	90	0,0023	0,0205
64 - 70	0	44,4	0	100	0	0,0227

Les résultats présentés *Figure III-19* montrent que la conversion instantanée est élevée, avec une vitesse de polymérisation globale égale à $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pour une valeur théorique de $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ; on peut donc estimer la fraction volumique de polymère dans les particules à 0,86 ce qui garantit le caractère affamé de l'alimentation.

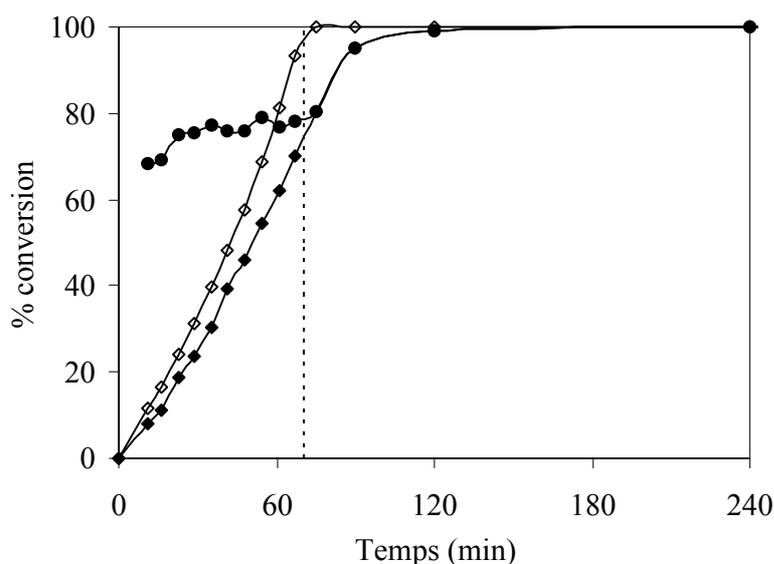


Figure III-19 : Conversion en fonction du temps pour le procédé SC Gradient
 conversions : ◇ globale théorique, ◆ globale expérimentale, ● instantanée

La composition globale du copolymère au cours de la conversion demeure proche de la composition théorique et son évolution, représentée *Figure III-20*, montre la grande hétérogénéité de distribution de la composition chimique de l'ensemble des chaînes créées.

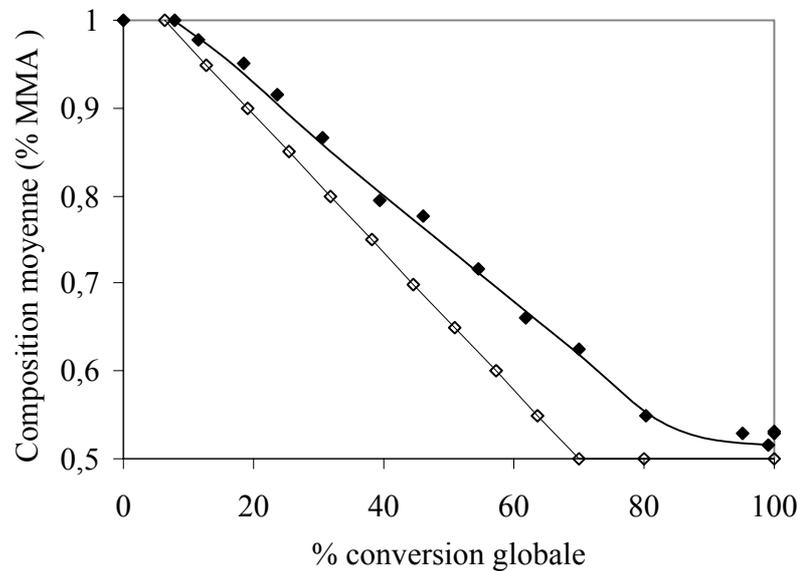


Figure III-20 : Composition moyenne (% MMA) ◇ théorique et ◆ expérimentale du copolymère en fonction de la conversion globale pour le procédé SC Gradient

Le déroulement de la polymérisation peut être décrit ainsi : durant les premières minutes se produit la nucléation de particules dont la composition est très proche de celle de l'homoPMMA ; d'une part, ces particules jouent le rôle de semence formée *in situ*, d'autre part elles constituent un cœur rigide puisque T_g du PMMA est supérieure à la température de polymérisation et que les particules ne sont que très faiblement gonflées par le monomère (conditions affamées). Ensuite, au fur et à mesure de l'avancement de la polymérisation, les chaînes formées s'enrichissent en unités AEH (la concentration en AEH monomère augmente dans les particules mais ceci a un effet limité sur la viscosité interne des particules puisque l'AEH n'est pas miscible avec le PMMA). Enfin, les chaînes en périphérie sont exclusivement constituées d'unités acrylate ; les masses molaires obtenues par polymérisation en émulsion étant très élevées, ces unités ont tendance à subir des réactions de transfert intra- ou intermoléculaires, donnant alors des chaînes fortement ramifiées (voire réticulées). A tout moment du processus, la mobilité au sein des particules polymères est très réduite. Ceci explique le contrôle cinétique de la structuration des particules, clé d'une distribution des unités comonomères selon un gradient total (100 - 0 pour MMA et 0 - 100 pour AEH).

III CONCLUSION

A l'issue de ces résultats, nous sommes en mesure de comparer les trois procédés étudiés : "Batch", "Semi-continu/Alimentation homogène" et "Semi-continu/Gradient d'alimentation" (que nous nommons Batch, SC Homogène et SC Gradient). Nous pouvons résumer les caractéristiques chimiques des copolymères à l'aide des courbes de variation de la composition molaire globale (Figure III-21) et instantanée (Figure III-22), des conversions partielles en unités MMA et AEH (Figure III-23) et de la quantité d'alternances MMA-AEH (Figure III-24) au cours de la conversion globale (évaluées à l'aide des analyses RMN ^1H données en Annexe 3).

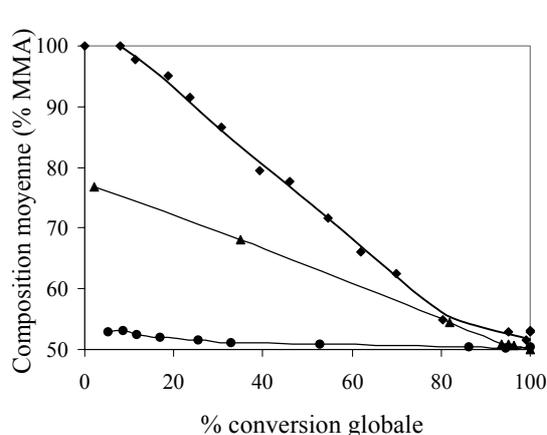


Figure III-21 : Composition molaire moyenne du copolymère (% MMA) en fonction de la conversion globale pour les procédés \blacklozenge SC Gradient, \blacktriangle Batch, \bullet SC Homogène (10 mL/h)

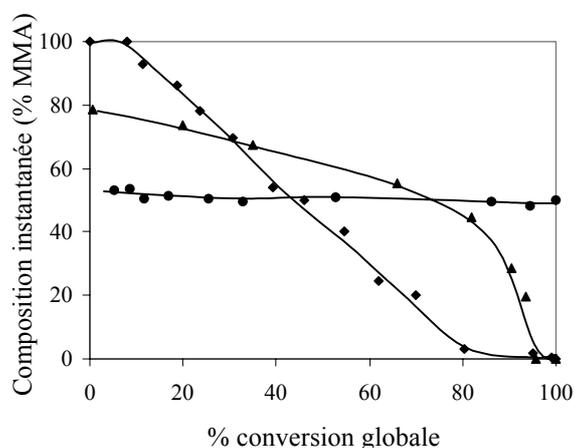


Figure III-22 : Composition molaire instantanée du copolymère (% MMA) en fonction de la conversion globale pour les procédés \blacklozenge SC Gradient, \blacktriangle Batch, \bullet SC Homogène (10 mL/h)

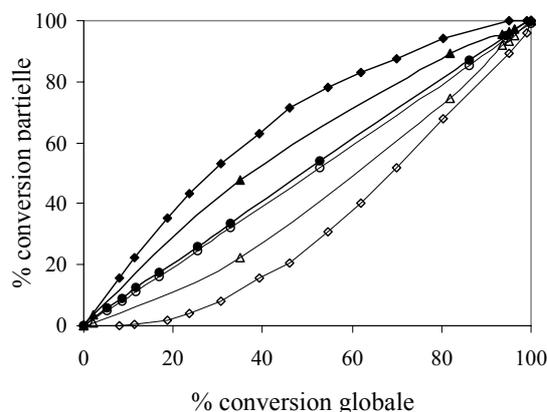


Figure III-23 : Conversion partielle des unités MMA et AEH en fonction de la conversion globale, pour les procédés : SC Gradient : \blacklozenge MMA et \blacklozenge AEH Batch : \blacktriangle MMA et \blacktriangle AEH SC Homogène (10 mL/h) : \bullet MMA et \circ AEH

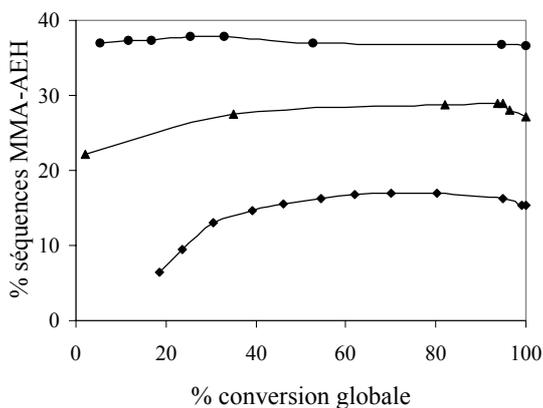


Figure III-24 : Pourcentage de séquences "copolymère" par rapport aux séquences "homopolymère" au cours de la conversion pour les procédés \blacklozenge SC Gradient, \blacktriangle Batch, \bullet SC Homogène (10 mL/h)

On constate pour le procédé SC Gradient que la composition moyenne du copolymère varie régulièrement tout au long du processus (diminution de la part d'unités MMA et augmentation de la part d'unités AEH) et, surtout, qu'il n'y a formation que de faibles quantités de copolymères (moins de 20% du total), suffisantes cependant pour assurer une bonne compatibilité entre les séquences homopolymères du cœur (PMMA) et de la périphérie (PAEH) des particules de latex.

La corrélation avec les caractéristiques des latex, en cours et en fin de processus, nous conduit à proposer des schémas de structuration des particules (*Figure III-25*). Leur composition se caractérise par différents degrés d'hétérogénéité :

- les particules SC Gradient, les plus hétérogènes, sont composées de chaînes comportant des séquences homoPMMA au cœur et homoPAEH en périphérie,
- dans le volume des particules SC Homogène, la répartition des unités MMA et AEH est complètement uniforme, les macromolécules étant de type copolymère statistique,
- les particules Batch, de structure intermédiaire, sont constituées de chaînes enrichies en unités MMA au cœur et en unités AEH à la périphérie (jusqu'à 75% en moles).

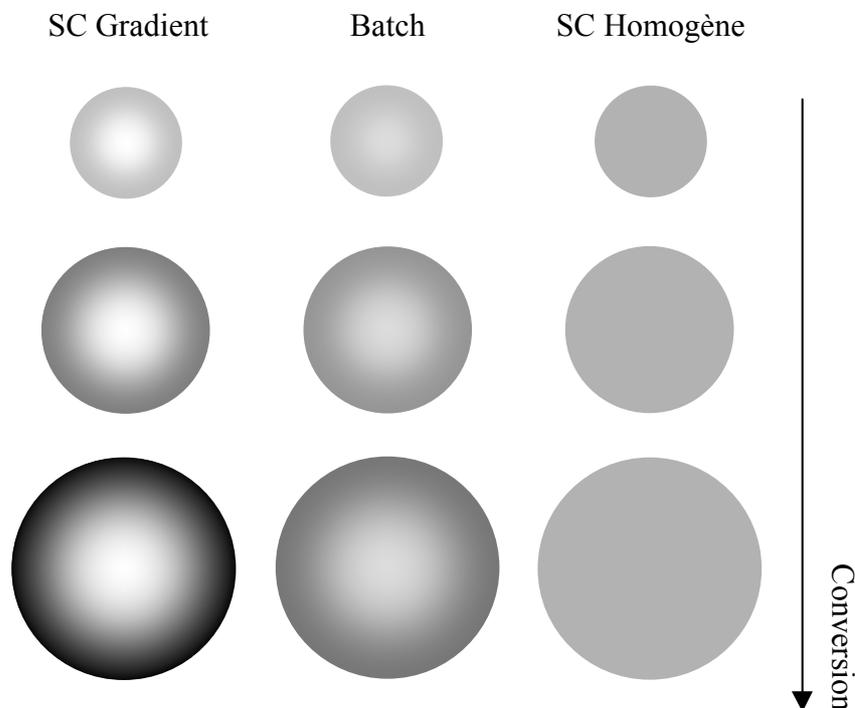


Figure III-25 : Evolution schématique de la structure des particules au cours de la conversion pour les trois procédés : SC Gradient, Batch et SC Homogène

□ unités MMA ; ■ unités AEH

Pour conclure, nous avons mis en évidence les spécificités des trois procédés de polymérisation en émulsion : Batch, SC Homogène et SC Gradient, sur la cinétique de formation des copolymères, la distribution de la composition chimique des chaînes et des particules de latex formées. En nous appuyant sur les conditions favorables au contrôle cinétique de la structuration (incompatibilité entre PMMA et PAEH, non miscibilité entre PMMA et AEH, T_g du PMMA sensiblement supérieure à la température de polymérisation, augmentation rapide de la viscosité en périphérie des particules polymères par le jeu de la ramification des séquences PAEH en SC Gradient), nous sommes en mesure de maîtriser cette structuration et ainsi, d'élaborer tout type de latex.

Ces latex vont être à la base de nos études sur les propriétés des films après coalescence, conformément à notre stratégie d'établissement des corrélations entre le processus d'élaboration des latex et les propriétés des films, dans l'objectif de parvenir à la maîtrise de la synthèse directe de PSA.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Arzamendi G., Asua J.M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 249-268 (1990)
- Britton D., Heatley F., Lovell P.A., *Macromolecules*, **33**, 5048-5052 (2000)
- Butucea V., Sarbu A., Georgescu C., *Angew. Makromol. Chem.*, **255**, 37-44 (1998)
- Charmeau J.Y., Richard J., Lorentz G., Vovelle L., Holl Y., *Polym. Int.*, **42(2)**, 203-208 (1997)
- Chen Y.C., Dimonie V.L., El-Aasser, *Macromolecules*, **24**, 3779-3787 (1991)
- Cho I., Lee K.-W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985)
- Desroches T., *Thèse de Doctorat*, Université Lyon I (1990)
- Dimonie V., El-Aasser M.S., Klein A., Vanderhoff J.W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2197 (1984)
- El-Aasser M.S., Hu R., Dimonie V.L., Sperling L.H., *Colloids Surf. A*, **153**, 241-253 (1999)
- Guyot A., Guillot J., Graillat C., Llauro M.-F., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 683 (1989)
- Ha H.-J., Park Y.-J ; An J.-H., Kim J.-H., *Polym. Int.*, **44(4)**, 490-496 (1997)
- He Y., Daniels E.S., Klein A., El-Aasser M.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 511-523 (1997)
- Hsu S.-C., Chiu W.-Y., Lee C.-F., Chang H.-S., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 3253-3269 (2000)
- Hu R., Dimonie V.L., El-Aasser M.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1123-1134 (1997)
- Ivarsson L., Karlsson O., Sundberg D., *Proc. Int. Symp. Polymers in Dispersed Media*, 92-93 (1999)
- Jönsson J.-E., Hassander H., Törnell B., *Macromolecules*, **27**, 1932-1937 (1994)
- Landfester K., Boeffel C., Lambla M., Spiess H.W., *Macromolecules*, **29**, 5972-5980 (1996)
- Lovell P.A., McDonald J., Saunders D.E.J., Young R.J., *Polymer*, **34(1)**, 61-69 (1993)
- Lovell P.A., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, **Chap. 7**, 241-256, John Wiley & Sons Ltd (1997)
- Mayer A., Pith T., Hu G.-H., Lambla M., *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **33**, 1781-1791 (1995)
- O'Callaghan, Paine A.J., Rudin A., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **33**, 1849-1857 (1995)
- Okubo M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 307-325 (1990)
- Okubo M., Murakami Y., Fujiwara T., *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 520-524 (1996)
- Okubo M., Izumi J., Hosotani T., Yamashita T., *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 797-801 (1997)
- Okubo M., Fujiwara T., Yamaguchi A., *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 186-189 (1998)
- Okubo M., Suzuki T., Sakauchi A., *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 579-582 (1999)
- Okubo M., Yamaguchi A., Fujiwara T., *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 1005-1008 (1999)

- Plessis C., Arzamendi G., Leiza J.R., Schoonbrood H.A.S., Charmot D., Asua J.M., *Macromolecules*, **33**, 5041-5047 (2000)
- Sajjadi S., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 3612-3630 (2000)
- Sayer C., Lima E.L., Pinto J.C., Arzamendi G., Asua J.M., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 1100-1109 (2000)
- Schoonbrood H.A.S., Thijssen H.A., Brouns H.M.G., Peters M., German A.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 2029-2040 (1993)
- Stubbs J., Karlsson O., Jönsson J.-E., Sundberg E., Durant Y., Sunberg D., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering aspects*, **153**, 255-270 (1999)
- Sunberg D.C., Casassa A.P., Pantazopoulos J., Muscato M.R., Kronberg B., Berg J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1425-1442 (1990)
- Urquiola B., Arzamendi G., Leiza J.R., Zamora A., Asua J.M., Delgado J., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **29**, 169-186 (1991)
- Wang Z., Paine A.J., Rudin A., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **33**, 1597-1606 (1995)
- Zhao C.L., Roser J., Heckmann W., Zösel A., Wistuba E., *Proc.-Int. Conf. Org. Coat. : Waterborne, High Solids, Powder Coat.*, **24th**, 503-521 (1998)
- Zösel A., Heckmann W., Ley G., Mächtle W., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 423-446 (1990)

TROISIEME PARTIE

PSA CORRELATIONS ENTRE PROCEDE DE SYNTHESE DES LATEX ET PROPRIETES DES FILMS

TROISIEME PARTIE

CORRELATIONS ENTRE PROCEDE DE SYNTHESE DES LATEX ET PROPRIETES DES FILMS PSA

Maîtrisant les conditions d'élaboration de particules de latex à structure définie, nous pouvons étudier les caractéristiques macroscopiques des films obtenus après coalescence de ces latex. La corrélation entre les propriétés des films et la structure des particules de latex (induite par le protocole de copolymérisation en émulsion des systèmes MMA-AEH) fait l'objet de cette troisième partie, divisée en deux chapitres : le premier, chapitre IV, relate la mise au point des conditions de préparation puis l'évaluation détaillée des caractéristiques des films PSA issus des copolymères MMA-AEH 50/50. Le second, chapitre V, décrit "l'ajustement" des propriétés de tack des films PSA selon les conditions d'élaboration des latex.

TROISIEME PARTIE

Chapitre IV

CARACTERISTIQUES DES FILMS COPOLYMERES

MMA-AEH 50/50

Chapitre IV

CARACTERISTIQUES DES FILMS COPOLYMERES

MMA-AEH 50/50

D'après les spécificités des structures des latex obtenus par les procédés (SC Homogène, Batch et SC Gradient) de copolymérisation en émulsion du système MMA-AEH pour la composition 50/50 molaire, on peut penser que les films correspondant ont des morphologies et des propriétés bien différenciées, pouvant être mises en évidence par des conditions d'évaluation adaptées.

Ce chapitre débute par l'analyse des paramètres déterminant l'élaboration des films ; puis, nous présentons les méthodes de qualification retenues pour l'évaluation des propriétés des films : caractéristiques thermodynamiques de surface et de volume, propriétés thermomécaniques et d'usage, tenue en pelage et tack.

Cette étude nous permet ainsi de corréler les procédés de synthèse aux propriétés finales des films.

I PREPARATION DES FILMS

La "filmification" est le processus au cours duquel le latex, déposé sur un substrat, est transformé, par évaporation de la phase aqueuse, en un film continu, transparent et présentant le moins de défauts de structure possible (pour conserver de bonnes propriétés mécaniques). Ce processus est favorisé sur le plan thermodynamique puisqu'il s'accompagne d'une diminution de l'énergie associée à la présence des interfaces polymère/eau. Cependant, la répulsion entre les particules ainsi que leur déformation constituent des barrières à la filmification. Le paramètre principal pour qualifier l'aptitude d'un latex à former un film est la température minimale de filmification (MFT), température à laquelle les particules deviennent suffisamment déformables pour combler les vides interstitiels créés lors de la concentration du latex. Cette température est liée à T_g du polymère ainsi qu'aux caractéristiques du latex (taille et dispersion des tailles, composés chimiques en surface, hétérogénéité de structure, module élastique des particules, ...) (Cao T., 1990).

Trois étapes distinctes décrivent la formation d'un film à partir d'un latex (Zösel A., 1996) (Figure IV-1) :

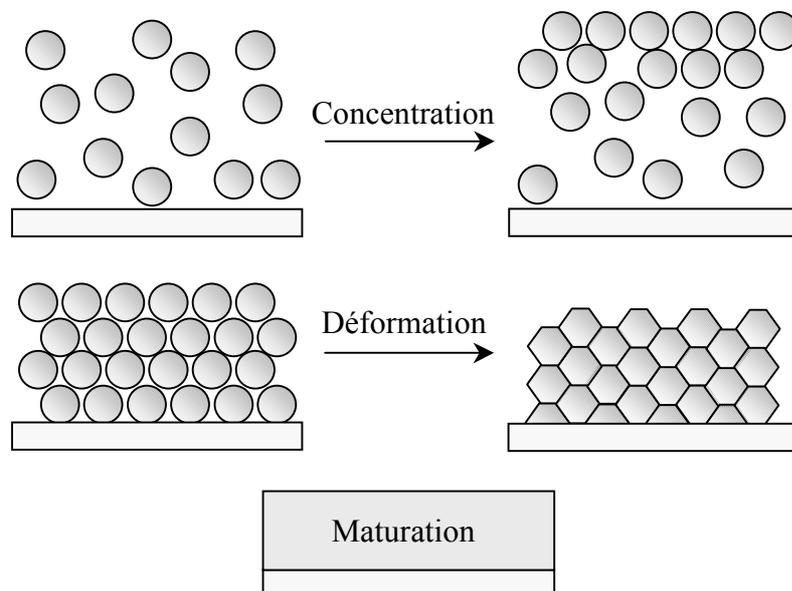


Figure IV-1 : Etapes de formation d'un film de latex

1. Concentration : l'eau s'évapore, conduisant à la mise en contact des particules.
2. Déformation des particules sous forme de polyèdres (dodécaèdres) : les particules forment un réseau dense, sans vide interstitiel, tout en gardant leur unité.

3. Maturation : les chaînes macromoléculaires diffusent à travers les interfaces interparticulaires, conduisant à l'obtention d'un film homogène (transparent). Cette étape est déterminante pour l'établissement des propriétés mécaniques finales du film.

I-1 ETAPE DE CONCENTRATION

La cinétique d'évaporation de l'eau contenue dans un latex n'est pas régulière (*Vanderhoff J.W., 1973*). La vitesse est constante (proche de celle observée avec l'eau pure) jusqu'à une fraction volumique en polymère égale à 0,74 (pour une distribution homogène de taille de particules), puis elle diminue progressivement lorsque les particules entrent en contact et contraignent l'eau à diffuser au travers des interstices, dont la taille diminue au cours du compactage. Par ailleurs, le modèle de "percolation" (*Croll S.G., 1983*) propose l'existence d'un gradient de concentration en particules, de la surface du substrat (particules diluées) vers l'interface film/air, où les particules coagulées forment un film poreux, d'épaisseur croissante, au travers duquel l'eau diffuse. Dans le cas où la surface du latex n'est pas horizontale (en forme de goutte déposée sur un substrat par exemple), il existe un front de coalescence se déplaçant du bord vers le centre du film (*Chevalier Y., 1992*).

Au cours du processus d'évaporation, dès que les forces de répulsion (électrostatiques et stériques) sont compensées par les forces d'attraction (Van der Waals), les particules entrent en contact ; elles s'ordonnent en un empilement plus ou moins régulier selon la cinétique d'évaporation. Cette dernière doit être suffisamment lente pour permettre l'ordonnement par glissement des particules (*Wang Y., 1992*) ; elle dépend de l'extrait sec initial, de la dispersion des tailles de particules, de la force ionique de la phase aqueuse et de la quantité d'émulsifiant. Pendant l'évaporation, les espèces hydrophiles et l'eau résiduelle sont concentrées dans les interstices interparticulaires, donnant des chemins préférentiels pour l'élimination de l'eau.

I-2 ETAPE DE DEFORMATION

Pendant leur compactage, les particules se déforment et passent d'une géométrie sphérique à dodécaédrique. Les forces à l'origine de ce phénomène diffèrent selon les théories [énergie libre interfaciale polymère/air pour les systèmes "à sec" (*Dillon R.E., 1951*), tension de surface eau/air pour la théorie de la pression capillaire (*Brown G.L., 1956 ; Dobler F.,*

1992), énergie libre interfaciale polymère/eau pour les systèmes "humides" (*Vanderhoff J.W., 1966*)]. L'ensemble de ces théories prend en compte le comportement viscoélastique des polymères pour des températures proches de T_g et pour des déformations importantes, en dehors du domaine linéaire.

Suite à leur déformation, les particules sont juxtaposées les unes aux autres, séparées par une membrane constituée de composés hydrophiles (émulsifiant, polymère hydrosoluble). La cohésion du film ne tient alors qu'aux interactions interfaciales et c'est la réorganisation de cette structure par coalescence (appelée maturation) qui permet au film de développer ses propriétés finales.

I-3 ETAPE DE MATURATION

Cette dernière étape est assurée par le processus irréversible d'interdiffusion, selon lequel les chaînes macromoléculaires en contact (de particule à particule) diffusent au travers des interfaces, afin d'augmenter leur entropie (*Hahn K., 1986*), entraînant l'autohésion du film (avec amélioration de son homogénéité et de ses propriétés mécaniques finales). La cinétique de diffusion des chaînes dépend de leurs masses molaires et de leur polymolécularité (*Odrobina E., 2000*), de la masse molaire entre enchevêtrements et entre nœuds de réticulation, de la température de filmification et de la nature et de l'épaisseur de la membrane à traverser (*Pham H.H., 2000*). Celle-ci est principalement constituée d'émulsifiant dont la compatibilité avec le polymère conduit à différentes possibilités (*Kientz E., 1993*) :

- si l'émulsifiant est miscible avec le polymère, il joue le rôle d'un plastifiant et facilite la diffusion (*Juhué D., 1994*),
- s'il n'est pas miscible avec le polymère, il est localisé en périphérie des particules où il freine la diffusion (voire l'inhibe totalement), ou bien, il se concentre par ségrégation de phase aux interfaces (film/substrat ou film/air) ou sous forme d'agrégats dans le film.

La filmification "réactive" constitue une autre voie permettant d'améliorer les propriétés des films polymères. Elle consiste à établir des liens covalents aux interfaces entre les chaînes de particules en contact : son efficacité dépend de l'équilibre entre les vitesses de diffusion et de réaction des chaînes (*Soares C., 1999*).

Par rapport aux considérations générales sur la filmification, on peut considérer que nous sommes dans des conditions favorables à l'élaboration de films. En effet, les particules sont constituées, en surface, de copolymères contenant au minimum 50% molaire d'unités AEH, de Tg faible par rapport à la température de filmification (60°C) et par conséquent ayant une bonne aptitude à l'interdiffusion.

II CARACTERISTIQUES DE SURFACE DES FILMS

Les paramètres d'énergie libre de surface sont en relation avec la composition de surface des films. Ainsi, une étude a montré une évolution linéaire entre ces paramètres et la composition d'un copolymère statistique constitués d'unités acrylate de butyle (ABu) et acétate de vinyle (AcV) (*Erbil H.Y., 1996*).

En appliquant la systématique retenue au laboratoire (*Dalet P., 1999*), nous avons évalué les paramètres opératoires de l'énergie libre de surface des films élaborés à partir des latex SC Gradient, Batch et SC Homogène. Le système à trois liquides (diiodométhane, apolaire, eau et éthylène glycol, polaires) a permis d'évaluer les potentialités d'interactions "physiques" (γ^{LW}) et d'interactions "chimiques" (donneur $\sqrt{\gamma^-}$ et accepteur $\sqrt{\gamma^+}$ d'électrons) des surfaces des différents films (*Tableau IV-1*).

Tableau IV-1 : Paramètres d'énergie libre de surface des films élaborés à partir des latex SC Gradient, Batch, SC Homogène et des homopolymères

	% MMA molaire global	γ^{LW} (mJ/m ²) (± 0,1)	$\sqrt{\gamma^+}$ (mJ/m ²) ^{1/2} (± 0,25)	$\sqrt{\gamma^-}$ (mJ/m ²) ^{1/2} (± 0,5)
PAEH	0	23,4	0,05	2,6
SC Gradient	50	28,2	-0,05	2,0
Batch	50	31,9	-0,36	2,7
SC Homogène	50	32,4	-0,28	2,3
PMMA	100	44,0	-0,32	4,1

La "stabilité" des surfaces a été vérifiée ; les angles de contact avec les trois liquides de référence ne montrent pas de variations significatives (pour une précision des mesures de $\pm 1,5^\circ$) après un traitement thermique des films d'une semaine à 60°C.

Les valeurs des paramètres donneur et accepteur d'électrons sont proches, puisqu'elles qualifient les potentialités d'interactions du groupe fonctionnel acrylate ou méthacrylate. Cependant, les valeurs de $\sqrt{\gamma^-}$ montrent qu'il n'y a, en aucun cas, des copolymères riches en unités MMA en surface.

Concernant les valeurs de la composante dispersive γ^{LW} des copolymères, elles sont intermédiaires entre celles des homopolymères. En admettant que ce paramètre quantifie de façon extensive la composition molaire de surface, on obtient des compositions de surface en MMA/AEH égales à 23/77, 41/59, 44/56, respectivement pour les films SC Gradient, Batch et SC Homogène. Ces valeurs montrent que la surface des films issus des particules à gradient de composition est constituée d'un excès d'unités AEH, par rapport à la composition volumique globale. Les films issus de particules homogènes ont des compositions surfacique et volumique beaucoup plus proches. Enfin, la composition de surface des films correspondant au copolymère élaboré en Batch est intermédiaire entre les deux précédentes.

Si l'on admet que la composition de surface des films est représentative de leur morphologie, ces résultats permettent, en accord avec les études cinétiques et colloïdales, non seulement de connaître la composition de surface mais aussi de déduire la morphologie des films dans leur épaisseur.

III COMPORTEMENT THERMODYNAMIQUE DES FILMS

La température de transition vitreuse "thermodynamique" (statique), déterminée par Analyse Enthalpique Différentielle (AED), est susceptible d'apporter des informations sur la morphologie "en volume" des films. Nous nous intéressons à la valeur de Tg (évaluée au point d'inflexion de la courbe d'analyse) mais aussi au domaine de température sur lequel s'effectue la transition (ΔTg). Les thermogrammes des films issus des trois procédés sont présentés *Figure IV-2*.

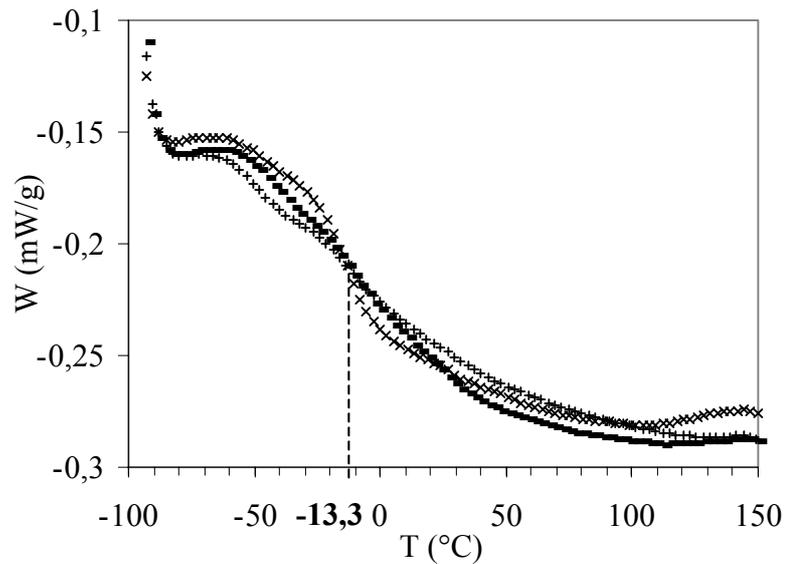


Figure IV-2 : Thermogrammes des films de copolymères MMA/AEH
 × SC Homogène, + SC Gradient et - Batch

Il est possible d'évaluer théoriquement la valeur de T_g , à l'aide de modèles tenant compte de la composition chimique globale du copolymère (Fox T.G., 1956 ; Gordon M., 1952) ou de la distribution instantanée des diades (MMA-MMA, MMA-AEH, AEH-MMA, AEH-AEH), exprimée en termes de probabilités conditionnelles (P_{11} , P_{12} , P_{21} , P_{22} , respectivement) (Johnston N., 1973) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1 \cdot P_{11}}{T_{g1}} + \frac{w_2 \cdot P_{22}}{T_{g2}} + \frac{w_1 \cdot P_{12} + w_2 \cdot P_{21}}{T_{g12}}$$

w_1 , w_2 : fraction massique des unités 1 et 2 ; T_{g1} , T_{g2} : températures de transition vitreuse des homopolymères 1 et 2 ; T_{g12} , température de transition vitreuse d'un copolymère, constitué d'unités 1 et 2 parfaitement alternées, donnée par la loi de Fox : $1/T_{g12} = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$, $P_{12} = 1/(1+r_1 \cdot x)$, $P_{11} = 1 - P_{12}$, $P_{21} = 1/(1+r_2/x)$, $P_{22} = 1 - P_{21}$, $x = [M_1]/[M_2]$.

Pour un copolymère MMA-AEH 50/50, les valeurs théoriques de T_g sont respectivement $-1,8^\circ\text{C}$ et $-18,5^\circ\text{C}$, d'après les théories de Fox et Johnston (Figure IV-3). On peut les comparer aux valeurs de T_g et de ΔT_g relevées sur les thermogrammes et aux compositions (Tableau IV-2) du copolymère correspondantes (toujours évaluées selon Fox et Johnston).

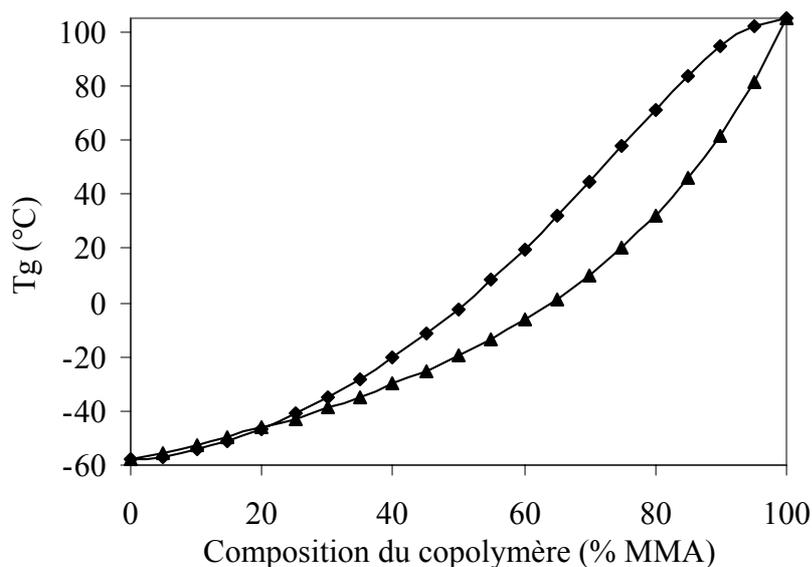


Figure IV-3 : Evolution de T_g théorique avec la composition du copolymère selon Fox (▲ T_g Fox) et Johnston (◆ T_g Johnston)

Tableau IV-2 : T_g et ΔT_g pour les films SC Homogène, Batch et SC Gradient et compositions théoriques (% MMA molaire) évaluées selon Fox et Johnston

	T_g (°C)	ΔT_g (°C)	% MMA (Fox)	% MMA (Johnston)
SC Homogène	-13	18	55	44
Batch	-12*	80	56	45
SC Gradient	-48	12	18	18
	2*	80	65	52

* valeur moyenne entre les bornes du domaine de transition vitreuse

Le film SC Homogène a une transition vitreuse bien définie ($T_g = -13,3^\circ\text{C}$) en accord avec sa morphologie : les chaînes le constituant ont toutes la même composition (et par conséquent une unique température de transition vitreuse).

Le film Batch présente une zone de transition vitreuse très étendue ($\Delta T_g = 80^\circ\text{C}$), mettant en évidence la variété de compositions et de masses molaires des chaînes copolymères le constituant ; le caractère progressif de la transition indique cependant que ce matériau, hétérogène à l'échelle microscopique, est homogène à l'échelle macroscopique.

Le film SC Gradient est caractérisé par la présence de deux T_g , à -48°C et $+2^\circ\text{C}$, reflétant l'état de non compatibilité de ce matériau : la première T_g , bien définie, correspond à une phase très riche en unités AEH, alors que la seconde, étendue sur un domaine aussi large

que pour le film Batch ($\Delta T_g = 80^\circ\text{C}$), correspond à une phase constituée de copolymères plus riches en unités MMA.

D'après les études cinétiques, la composition instantanée des chaînes est connue : il est donc possible de représenter l'évolution de T_g des chaînes formées au cours de la conversion et ainsi, avoir des informations sur la contribution de l'ensemble des macromolécules à la zone de transition vitreuse (*Figure IV-4*). L'allure des courbes est en accord avec les résultats expérimentaux, mettant en évidence de larges domaines de transition pour les films Batch et SC Gradient et un domaine beaucoup plus restreint pour le film SC Homogène. Pour le film SC Gradient, les chaînes formées en fin de conversion ont une T_g proche de celle de l'homoPAEH ; ce sont elles qui sont à l'origine de T_g égal à -48°C observé sur les thermogrammes des films.

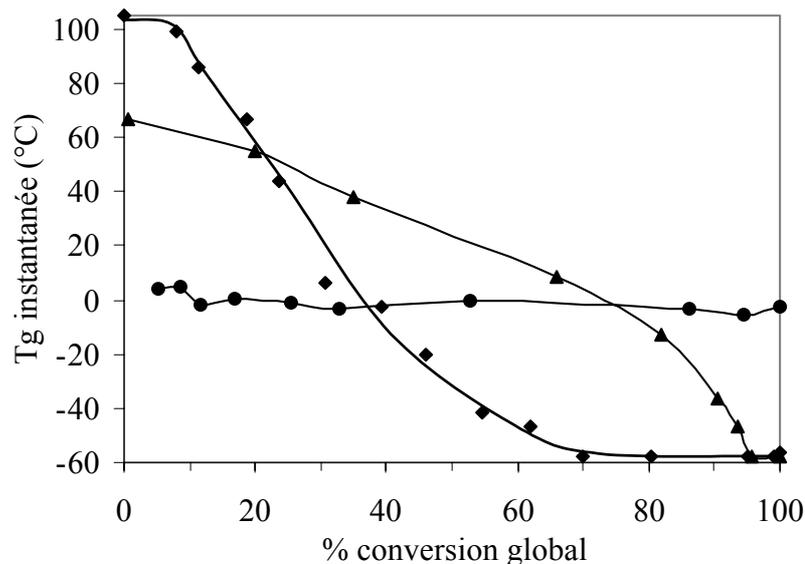


Figure IV-4 : Evolution de T_g (évaluée selon la modélisation de Johnston) des chaînes formées instantanément au cours de la conversion pour les procédés ◆ SC Gradient, ▲ Batch et ● SC Homogène

L'ensemble des résultats confirme que nous disposons, avec l'AED, d'un moyen de caractérisation "macroscopique" de la structure des chaînes copolymères. Ce moyen ne nous donne cependant pas d'informations suffisantes sur la morphologie des films, à laquelle seules des analyses dynamiques de comportement thermomécanique vont permettre d'accéder.

IV COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES FILMS

Les analyses mécaniques dynamiques effectuées en rhéologie permettent d'évaluer les propriétés macroscopiques des films, dont les hétérogénéités "mésoscopiques" (inférieures à 100 nm) peuvent être mises en évidence par les réponses (G' et G'' , respectivement modules de conservation et de perte en cisaillement et $\tan\delta = G''/G'$) aux faibles déformations imposées aux échantillons. Deux types d'analyses sont réalisés, par balayage en température à fréquence fixée ($f = 1\text{Hz}$) ou par balayages successifs en fréquence, à différentes températures fixées (avec établissement de la courbe maîtresse caractéristique du matériau étudié).

IV-1 BALAYAGE EN TEMPERATURE

L'évolution des propriétés thermomécaniques des films SC Homogène, Batch et SC Gradient met en évidence, dans chaque cas, une unique température de transition (maximum de $\tan\delta$) entre 0 et 250°C, respectivement égale à 1°C, 32°C et 118°C (*Figure IV-5*), considérée comme Tg "d'usage" des films.

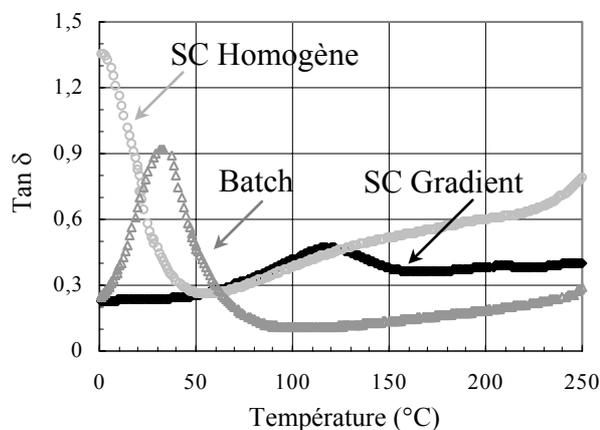


Figure IV-5 : Evolution de $\tan\delta$ avec la température ($f = 1\text{Hz}$) pour les films

◆ SC Gradient, ▲ Batch, ○ SC Homogène

Les transitions vitreuses des films Batch et SC Homogène sont marquées, contrairement à ce qui est observé en AED ; de plus, elles sont sensiblement différentes. La variation de la structuration des films suivant le procédé d'élaboration des latex est ainsi mise en évidence par l'analyse rhéologique. La zone de transition vitreuse observée pour le film SC Gradient est équivalente à celle caractérisant l'homoPMMA, ce qui témoigne de l'existence de domaines très riches en unités MMA, non compatibles avec le reste du matériau.

Les modules de conservation et de perte sont supérieurs pour le film SC Gradient à ceux des films Batch et SC Homogène, sur une plage de température de 85°C (Figure IV-6).

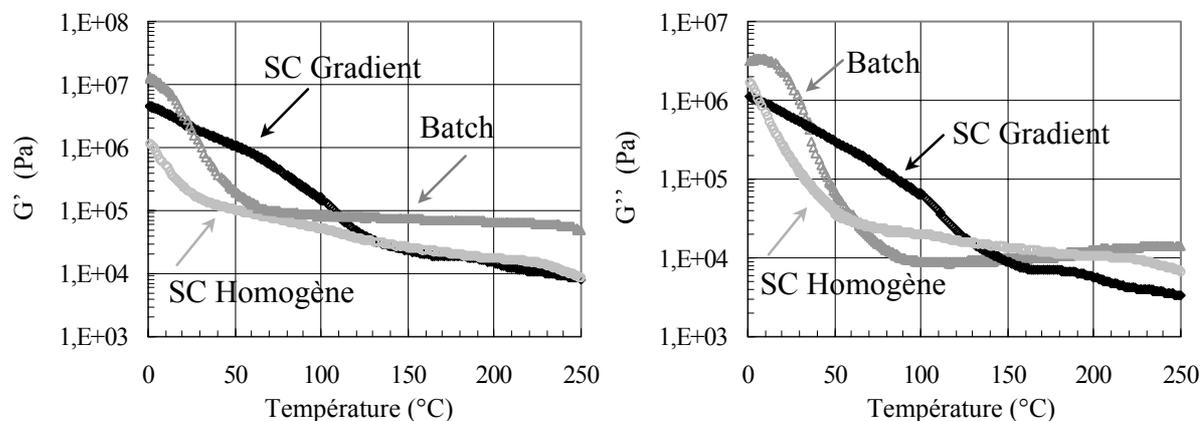


Figure V-6 : Evolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') avec la température (1 Hz) pour les films \diamond SC Gradient, \triangle Batch, \circ SC Homogène

Ensuite, au plateau viscoélastique, les valeurs des modules n'évoluent que très peu avec la température. La zone d'écoulement n'est jamais observée, ce qui est en accord avec les masses molaires très élevées des chaînes macromoléculaires constituant les films, voire avec un certain degré de ramification (sinon de réticulation). En confirmation, le dosage de la fraction insoluble des films extraite au soxhlet au reflux de THF (Tableau IV-3) montre que les procédés SC conduisent à des taux de gel non nuls.

Tableau IV-3 : Taux de gel des films élaborés suivant les trois procédés

Procédé	% gel
SC Gradient	7,6
Batch	3,1
SC Homogène	8,5

Les courbes d'analyse rhéologique (balayage en température) font apparaître une cohésion plus importante pour le film Batch que pour les autres films, en contradiction apparente avec le faible taux de gel, mais en accord avec la bibliographie (Britton D., 2000 ; Plessis C., 2000 ; Sayer C., 2000 ; Tobing S.D., 2000 et 2001). Ce comportement peut être expliqué par la formation, au cours de la synthèse des copolymères, de chaînes ramifiées (suite à des réactions de transfert homolytiques) responsables de la constitution ultérieure de microdomaines à plus ou moins forte cohésion, capables de gêner les processus d'interdiffusion. Après la filmification, la cohésion d'ensemble du film est liée aux

possibilités d'enchevêtrement qui apparaissent supérieures pour le film Batch que pour les films SC.

IV-2 BALAYAGE EN FREQUENCE : COURBE MAITRESSE

Les courbes maîtresses des différents films ont été établies à une température de référence $T_{réf}$ choisie égale à 30°C , par des balayages successifs en fréquence (de 0,01 à 100Hz) à différentes températures (entre 0 et 170°C) (Figures IV-7, IV-8, IV-9).

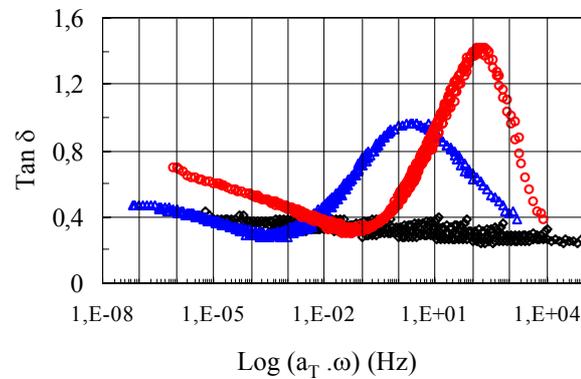


Figure IV-7 : Evolution de $\tan\delta$ avec la fréquence à $T_{réf}=30^{\circ}\text{C}$ pour les films — « Batch », — « SC Homogène », — « SC Gradient »

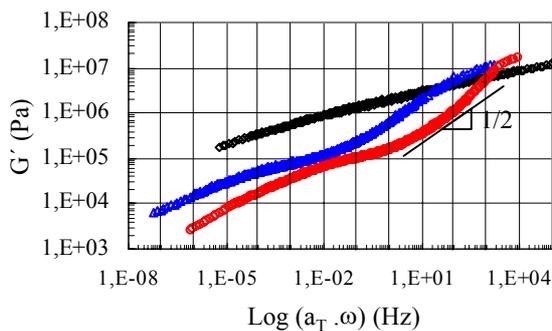


Figure IV-8 : Evolution de G' avec la fréquence à $T_{réf}=30^{\circ}\text{C}$ pour les films — “Batch”, — “SC Homogène”, — “SC Gradient”

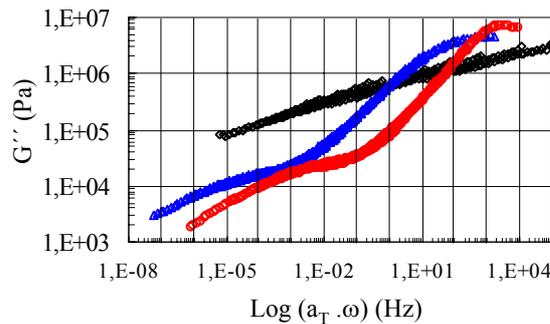


Figure IV-9 : Evolution de G'' avec la fréquence à $T_{réf}=30^{\circ}\text{C}$ pour les films — “Batch”, — “SC Homogène”, — “SC Gradient”

Les courbes maîtresses ont été construites à l'aide des constantes C_1 et C_2 (Tableau IV-4) qui relie les coefficients de translation a_T à la température selon l'expression :

$$\text{Log } a_T = -\frac{C_1 \cdot (T - T_{réf})}{C_2 + (T - T_{réf})}$$

Tableau IV-4 : Valeurs des constantes C_1 et C_2

	C_1	C_2 (°C)
SC Gradient	10,2	119
Batch	10,5	110
SC Homogène	7,8	144

La superposition temps-température est difficilement réalisable avec l'échantillon SC Gradient : en effet, ce matériau n'est pas stable en température et a tendance à subir un phénomène de ségrégation de phase lorsqu'on lui fournit de l'énergie. Ainsi, au cours des balayages successifs en fréquence, on étudie un matériau qui évolue avec la température et dont le comportement varie au cours de l'analyse ; la courbe maîtresse du film SC Gradient n'est donc donnée qu'à titre indicatif. Cependant, la similitude de comportement des films Batch et SC Gradient et leurs différences par rapport au film SC Homogène sont à remarquer.

Comme évoqué dans la présentation générale du chapitre I, la masse molaire moyenne entre enchevêtrements peut être évaluée à partir du module élastique (G_n^0) au plateau viscoélastique (pris au minimum de $\tan\delta$), à la température de référence ($T_{\text{réf}} = 30^\circ\text{C}$). Les valeurs correspondantes sont rassemblées dans le *Tableau IV-5*, avec le temps caractéristique t_{min} (inverse de la fréquence) au minimum de $\tan\delta$.

Tableau IV-5 : Masse molaire moyenne entre enchevêtrements (g/mol) calculée au minimum de $\tan\delta$, correspondant au point de coordonnées (f_{min} , G_n^0) ou ($1/t_{\text{min}}$, G_n^0)

	f_{min} (Hz)	t_{min} (s)	$\tan\delta$	G_n^0 (Pa)	\bar{M}_e (g/mol)
SC Gradient	0,0032	300	0,32	800 000	3 500
Batch	0,0002	6000	0,28	50 000	47 000
SC Homogène	0,0256	40	0,26	100 000	28 000

On constate que la masse molaire moyenne entre enchevêtrements est très faible pour le film SC Gradient. On peut supposer que les enchevêtrements sont limités par la présence de domaines rigides riches en unités MMA. En effet, à 20% de conversion, la composition molaire globale du copolymère est MMA/AEH = 94/6 et les particules ont un diamètre moyen égal à 40 nm. Comme le diamètre moyen final des particules est égal à 90 nm, on peut considérer que les domaines rigides, de type PMMA, sont reliés par des chaînes sur une distance limitée à une cinquantaine de nanomètres.

Les films Batch présentent une valeur de \overline{M}_e plus élevée que les films SC Homogène, confirmant la structure proposée : les films Batch forment un réseau continu de chaînes enchevêtrées et réticulées, qui lui confèrent de bonnes propriétés mécaniques ; en comparaison, les propriétés mécaniques des films SC Homogène sont inférieures : pour les faibles fréquences, une chute des modules, amorçant la zone d'écoulement, peut être observée.

Les valeurs des fréquences caractéristiques de la zone de transition au maximum de $\tan\delta$ sont présentées dans le *Tableau IV-6*. Par similitude avec les résultats d'AED, on constate que la zone de transition est beaucoup plus étendue pour le film Batch que pour le film SC Homogène.

Tableau IV-6 : Maximum de $\tan\delta$, fréquence (f_{max}) - temps (t_{max}) associés et τ_e

	$\tan\delta$	f_{max} (Hz)	t_{max} (s)	τ_e (s)
SC Gradient	0,56	98	0,01	300
Batch	1,04	2,1	0,49	6000
SC Homogène	1,42	171	0,01	40

D'après les critères de tack présentés au chapitre I, une plus grande cohésion du film Batch et une plus grande capacité de déformation du film SC Homogène sont attendues : la fréquence (ou le temps) de relaxation des chaînes polymères entre deux nœuds d'enchevêtrement (τ_e) est beaucoup plus faible (ou élevé pour le temps) pour le film Batch que pour le film SC Homogène, ce qui signifie que, pour ce dernier, la réponse viscoélastique du matériau à des sollicitations mécaniques est plus facilement développée. Quant au film SC Gradient, les valeurs des modules G' et G'' sont supérieures à 3.10^5 Pa aux fréquences caractéristiques des tests des PSA (entre 10^{-2} et 10^2 Hz) : les propriétés de cohésion de ce matériau seront *a priori* marquées, au détriment des propriétés d'adhésion.

V PROPRIETES D'USAGE DES PSA

V-1 PELAGE

Le comportement des films en pelage (pelage à 180° de bandes de PET enduites et collées sur support en verre, comme décrit au *Chapitre I, § III-2-4-1*) est évalué dans une gamme de vitesses de sollicitation allant de 10 à 1000 mm/min (*Figure IV-10*) ; les fréquences caractéristiques associées à ces vitesses sont données dans le *Tableau IV-7*.

Tableau IV-7 : Vitesse de traction et fréquence associée (épaisseur de l'adhésif $\bar{e} = 0,2 \text{ mm}$)

v (mm/min)	f (Hz)	t (s)
10	0,83	1,2
50	4,2	0,24
100	8,3	0,12
200	16,7	0,06
500	42	0,024
1000	83	0,012

Les modes de rupture observés pour les trois films sont de type interfacial (rupture adhésive) entre le film et le support PET (ce qui permet de comparer les résultats). Ainsi, le film SC Gradient ne présente aucune propriété d'adhésion, même pour de faibles vitesses de sollicitation et malgré une composition de surface riche en unités AEH (77% d'après la détermination des paramètres de surface) : ce film présente effectivement un "collant superficiel" mais sa forte rigidité limite l'établissement d'interactions avec le substrat. Par ailleurs, le phénomène de "stick-slip" apparaît pour des vitesses supérieures à 50 mm/min pour le film Batch et 100 mm/min pour le film SC Homogène. Pour la composition équimolaire étudiée, ce processus de séparation est caractérisé par un retour de la force de pelage à 0 N (*Figure IV-11*), indiquant que le front de fissure, une fois amorcé, se propage plus rapidement que la vitesse imposée par le test, ceci en raison des valeurs élevées des modules à ces vitesses de sollicitation. *C'est la valeur maximale de la force de pelage qui est relevée pour la Figure IV-10 (et non la valeur moyenne, comme il est plus courant de faire quand la force ne retombe pas à 0).*

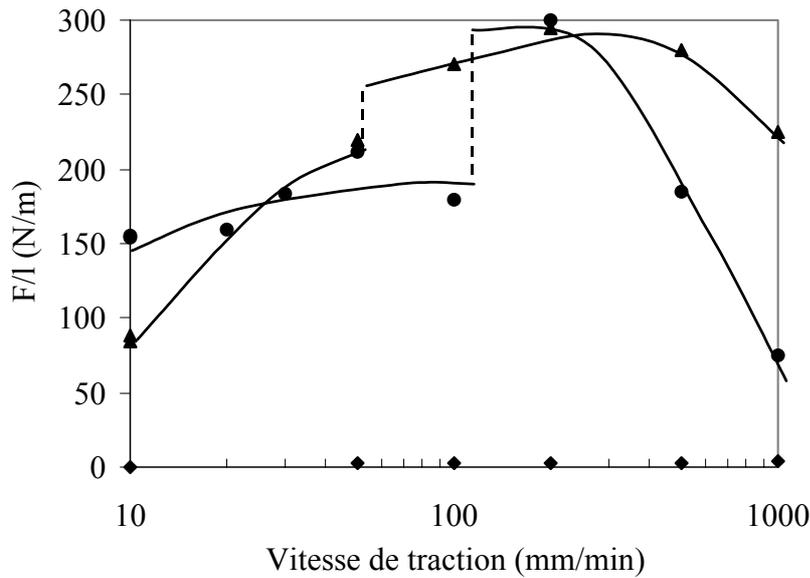


Figure IV-10 : Evolution de la Force linéique de pelage en fonction de la vitesse de sollicitation pour les films \blacklozenge SC Gradient, \blacktriangle Batch et \bullet SC Homogène
 - - - Passage à une séparation par "Stick Slip"

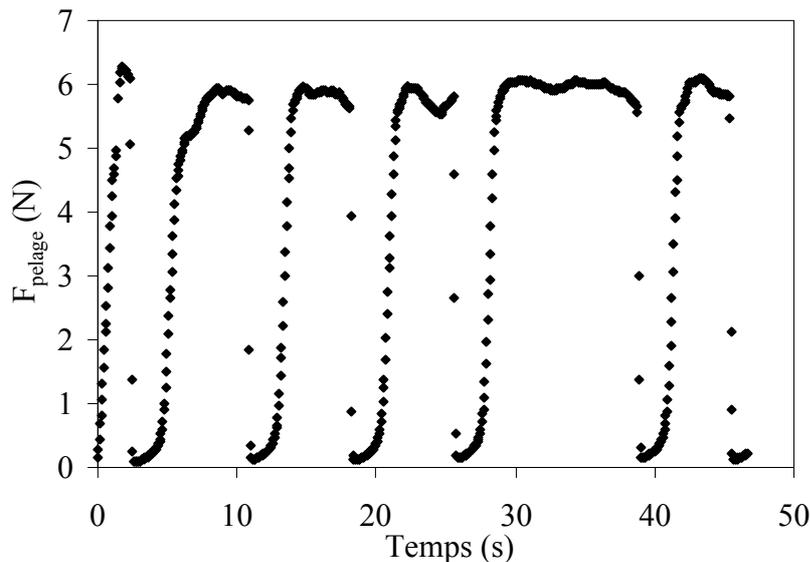


Figure IV-11 : Allure de la courbe de pelage pour une séparation par "Stick Slip"
 (Film Batch ; $v = 200$ mm/min)

Sur la gamme de vitesses de sollicitation imposées, les modules G' et G'' du film Batch sont supérieurs à ceux du film SC Homogène, expliquant le passage à une séparation par "Stick Slip" à une vitesse plus faible pour le film Batch. Pour les faibles vitesses, les propriétés adhésives du film SC Homogène sont meilleures car les valeurs des modules se situent autour de $2 \cdot 10^5$ Pa alors que ceux des films Batch sont supérieurs de quasiment une décade. Cependant l'allure de la courbe rhéologique ne permet pas d'expliquer la totalité du

comportement en pelage : pour des modules équivalents, les modes de séparation des deux films à différentes fréquences (ou vitesses) de sollicitation sont distincts, probablement en relation avec la complexité de la géométrie du test et avec les spécificités de l'assemblage verre/adhésif/PET choisi.

V-2 PROPRIETES DE TACK

Les propriétés de tack des films sont testées en utilisant le pégosimètre à prisme (Tordjeman Ph., 2000) dans les conditions présentées au Chapitre I : force de compression égale à 150N et temps de contact égal à 5s, retenues après une étude de l'influence des conditions de contact (force de compression/temps de contact : 25N/5s, 150N/5s, 25N/60s et 150N/60s) sur les paramètres de tack : force (F_{tack}), contrainte (σ_{tack}), énergie (G_{tack}) et pourcentage de surface en contact effectif ($\% S_{réel}$) (Marçais A., 2000).

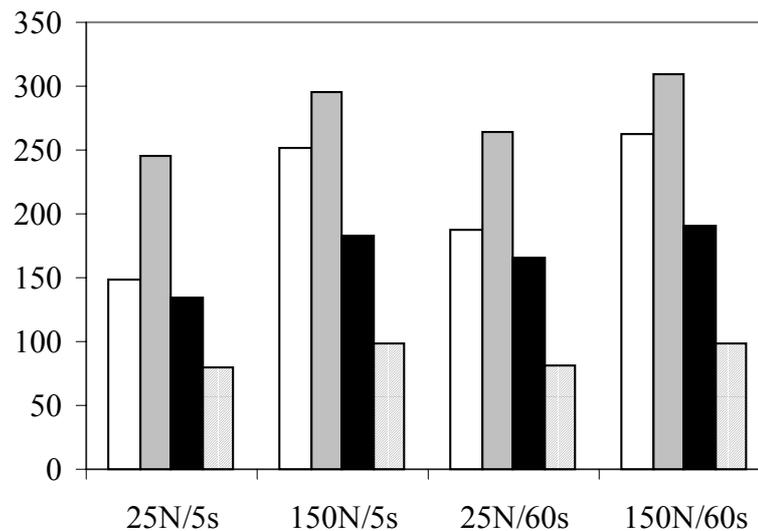


Figure IV-12 : Evolution des propriétés de tack avec les conditions de mesure
 □ F_{tack} (N) ; ■ G_{tack} (J/m^2) ; ■ $100 \cdot \sigma_{tack}$ (MPa) ; ▨ $\% S_{réel}$

Les conditions 150N/5s sont considérées comme optimales pour l'ensemble de cette étude car elles permettent d'obtenir des résultats reproductibles (à 20% près) avec des aires de contact élevées (Figure IV-12). De plus ces conditions imposent une fréquence de mise en contact f_2 égale à l'inverse du temps de contact (5 s) soit $f_2 = 0,2$ Hz et une fréquence de séparation f_1 égale au rapport entre la vitesse de traction (0,5 mm/s) et l'épaisseur moyenne du film (0,2 mm) soit 2,5 Hz.

Afin de comparer avec plus de clarté les données collectées pendant le test de tack (Figure IV-13), nous préférons simplifier leur représentation, en nous limitant à la zone de séparation (retrait du capteur par traction) et en dissociant les évolutions de la force et du pourcentage de surface de contact en fonction de l'allongement (Figure IV-14). La déformation maximale du film est évaluée comme le produit de la vitesse de traction par la durée de l'étape de séparation [$l_{max} = v_{sép} \times (t_{max} - t_0)$] et est mentionné sous la double flèche.

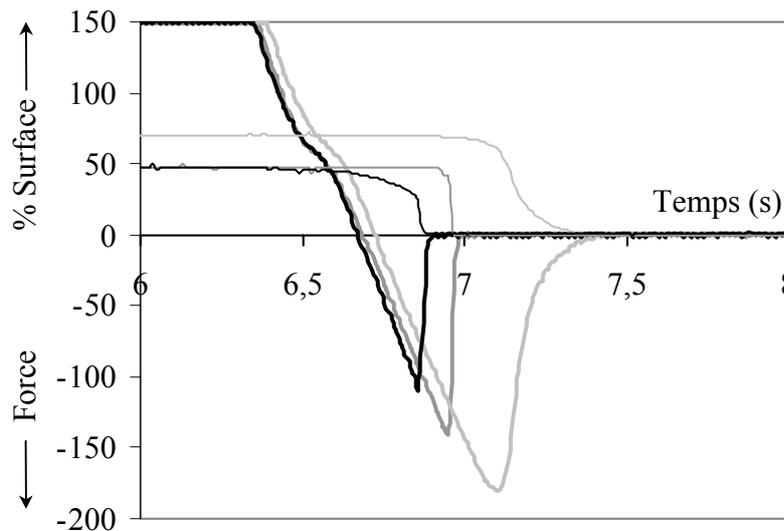


Figure IV-13 : Courbe de tack à température ambiante (20°C) des films
 — SC Homogène, — Batch, — SC Gradient

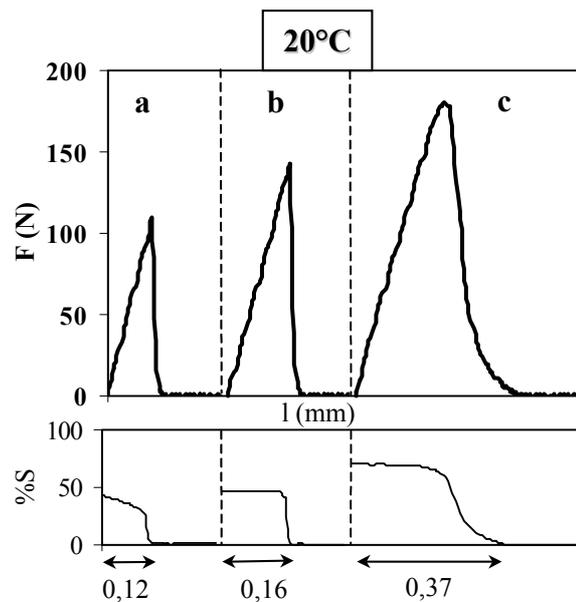


Figure IV-14 : Courbes de tack : Force (N) et %S en fonction de l'allongement l (mm) ; valeur de l_{max} (mm) à 20°C des films 50/50 élaborés par les procédés a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

En tenant compte du faible pourcentage de surface de contact pour le film Batch, la contrainte de tack est élevée : elle traduit la forte cohésion du film, déjà attestée par le fort module de cisaillement. Le film SC Homogène présente également une énergie de tack élevée : des fibrilles se forment lors du processus de séparation mais elles ont une faible capacité de déformation. Enfin, le film SC Gradient n'a que de très médiocres propriétés de tack : son faible pouvoir collant et sa très grande cohésion inhibent le développement de propriétés de tack à température ambiante.

D'après les courbes rhéologiques obtenues en température (cf. Figures IV-5 et IV-6), il paraît possible d'améliorer les propriétés de tack en augmentant la température puisque ceci permet, en adaptant les valeurs des modules, d'atteindre la fenêtre viscoélastique favorable au développement du tack. Rappelons (cf. Chapitre I, § II-3-1) que la fenêtre viscoélastique est une représentation des valeurs, aux températures de mesure (30°C, 50°C et 80°C), des modules de conservation G' et de perte G'' aux fréquences de mise en contact f_2 et de séparation f_1 : points de coordonnées [$G'(f_i)$; $G''(f_i)$] avec $i, j = 1, 2$.

La Figure IV-15 montre la très faible évolution des propriétés rhéologiques du film SC Gradient avec la température alors que les films Batch et SC Homogène ont des modules qui diminuent sensiblement, indiquant que leurs propriétés de tack peuvent être optimisées à 50°C ou 80°C.

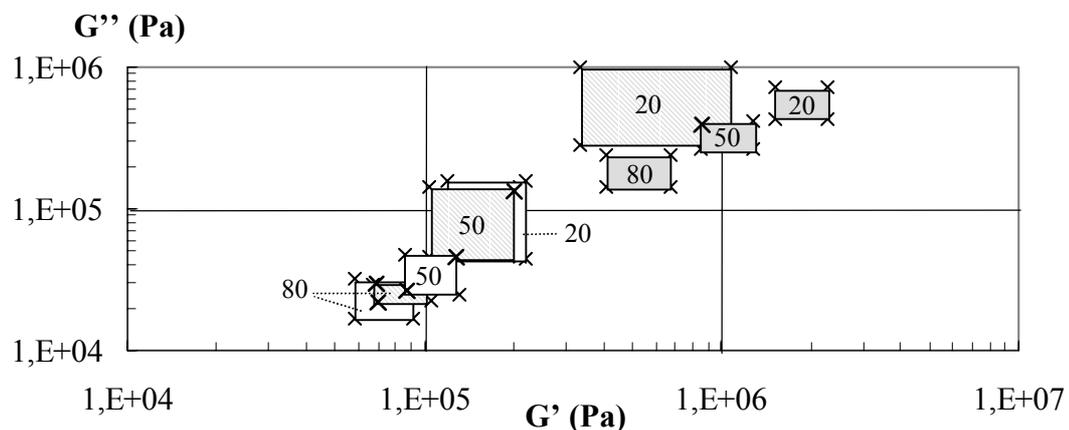


Figure IV-15 : Fenêtres viscoélastiques à 20, 50 et 80°C des films SC Gradient, Batch et SC Homogène

L'hypothèse est vérifiée par les données rassemblées dans les Figures IV-16 et IV-17. L'évolution des propriétés de tack avec la température est notable pour le film SC Homogène qui, de 20 à 80°C, double son énergie de tack pendant que la contrainte de tack est 2,5 fois plus faible. La séparation s'étale de plus en plus dans le temps, montrant une capacité accrue

d'élongation des fibrilles. En fait, l'élévation de la température permet de se placer dans la zone où G' diminue alors que G'' demeure constant (autour de $2 \cdot 10^4$ Pa). Ces évolutions sont favorables aux propriétés de tack, en accord avec le concept de fenêtre viscoélastique optimale. A 80°C , la séparation devient cohésive, une part de l'adhésif restant sur la surface du prisme en fin de test ; les conditions de température sont, dès lors, au-dessus de la limite acceptable pour la cohésion de l'adhésif (G' passe en dessous de 10^5 Pa).

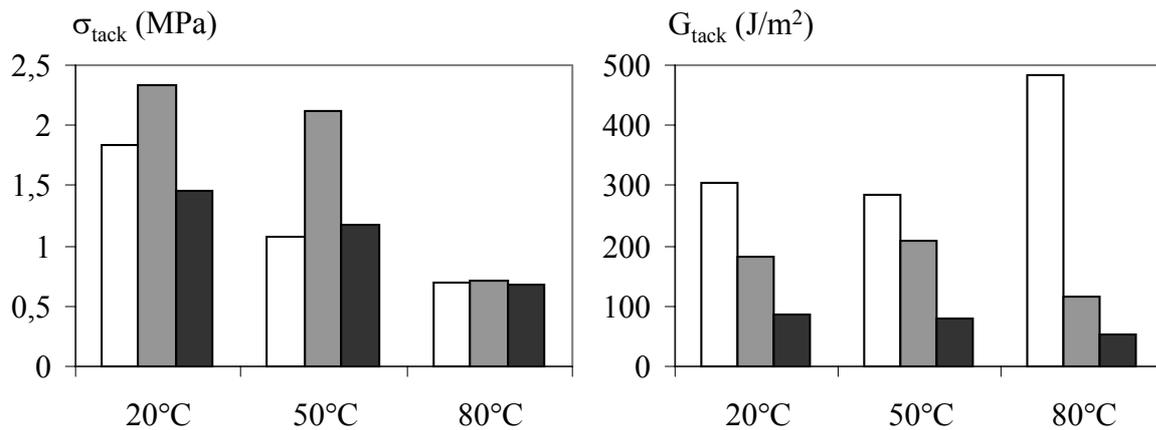


Figure IV-16 : Evolution des propriétés de tack des films avec la température
 □ SC Homogène, ■ Batch, ■ SC Gradient

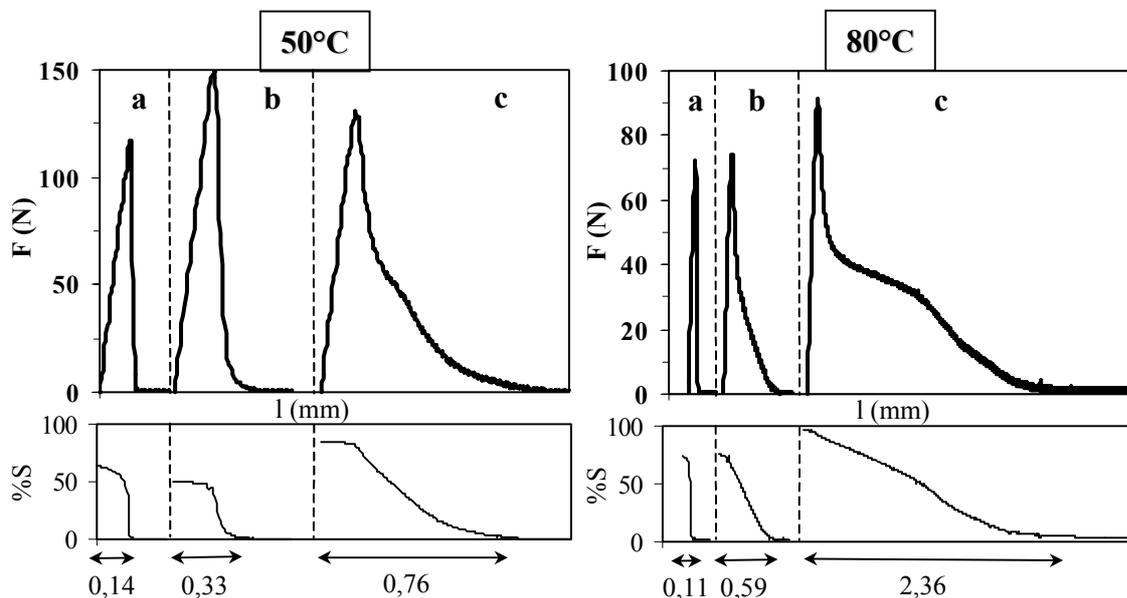


Figure IV-17 : Courbes de tack : F et $\%S$ en fonction de l'allongement l (mm) ; valeur de l_{max} (mm) à 50°C et 80°C pour les films a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

L'élévation de la température est en revanche quasiment sans effet sur le film SC Gradient dont les modules ne diminuent pas de façon assez conséquente pour qu'il puisse développer du tack. Cependant la rupture est cohésive à 80°C malgré des modules élevés : ce

comportement peut s'expliquer par la présence, en surface du film, d'un copolymère riche en unités AEH, qui en diminue la cohésion. Enfin, la température a un effet défavorable sur les propriétés de tack (σ_{tack} et G_{tack}) du film Batch : elles diminuent fortement (contrainte égale à 80°C au 1/3 de la valeur à 20°C) avec la température et on se situe, entre 20°C et 80°C, dans la zone de transition adhésif/cohésif. En outre, les valeurs des modules à température élevée ne sont pas appropriées à l'obtention d'un bon PSA car G' demeure autour de 10^5 Pa alors que G'' chute jusqu'à 10^4 Pa, valeur trop faible pour apporter des dissipations visqueuses lors de la séparation.

VI CONCLUSION

La composition équimolaire en unités MMA/AEH est une base d'étude intéressante de la polymérisation en émulsion. Elle permet en particulier de comprendre les mécanismes d'incorporation des unités MMA et AEH dans les macromolécules constituant les particules de latex.

La caractérisation des films issus de ces latex a clairement mis en évidence des différences de comportement, liées aux structures des particules synthétisées et ainsi des films formés. En complément, par variation de la température de mesure des propriétés rhéologiques et de tack (ou, en sens inverse, de la fréquence de sollicitation), on peut étudier le comportement des matériaux dans des conditions diversifiées et accéder aux morphologies de surface et de volume des films.

Les films SC Homogène, constitués de copolymères de type statistique, améliorent leur aptitude à la dissipation viscoélastique de l'énergie avec la température ; au cours des essais, la séparation s'accompagne de l'apparition de fibrilles, dont la capacité de déformation augmente avec la température. Ainsi, bien que la cohésion du matériau diminue (diminution de σ_{tack} et transition d'une rupture adhésive à une rupture cohésive), l'énergie de tack est deux fois plus élevée à 80°C qu'à 20°C. De plus, l'utilisation d'un procédé SC, appliqué en conditions affamées, favorise les réactions de transfert pendant la polymérisation des acrylates et conduit à la formation de systèmes à forte cohésion (présence de chaînes très ramifiées voire réticulées). Cependant, les chaînes de masses molaires plus faibles, non engagées dans ces systèmes, ont une capacité réduite à former des enchevêtrements, expliquant la cohésion

plutôt médiocre de ces films (apparition de fibrilles lors de la séparation et ruptures cohésives à température même peu élevée).

Les films SC Gradient ne présentent pas de bonnes propriétés d'adhésion : la force de pelage est nulle et G_{tack} est faible sur toute la gamme de températures étudiée. Ces caractéristiques sont liées à la structure particulière de ces films dont l'hétérogénéité submicronique tend, quand on fournit l'énergie nécessaire, vers une hétérogénéité macroscopique proche de la ségrégation de phase (en effet, l'une des T_g caractéristiques, à 118°C, est celle d'un copolymère très riche en unités MMA). Au-dessous de cette température, les valeurs des modules demeurent trop élevées pour développer du tack ; au-dessus, le film subit une réorganisation irréversible de ses phases et perd progressivement ses propriétés mécaniques. Le film est donc structuré en domaines rigides (riches en unités MMA) dispersés dans une phase continue riche en unités AEH. Ainsi, les propriétés chimiques de l'extrême surface se rapprochent de celles de l'homoPAEH, alors que les propriétés mécaniques massives se rapprochent de celles d'un copolymère riche en MMA (à chaînes probablement fortement enchevêtrées).

Le film Batch a un comportement intermédiaire. Sa cohésion est assurée par la présence de chaînes aux compositions variées, compatibles entre elles grâce à l'évolution progressive de leur composition au cours de la copolymérisation (de riches en MMA à riches en AEH). Cette évolution, induite par le procédé de synthèse, se répercute sur la structuration des films. Nous avons montré que le procédé Batch conduit à la formation de chaînes de très fortes masses molaires mais qu'il défavorise les réactions de transfert : les réseaux tridimensionnels éventuellement formés ont une faible densité de réticulation, qui ne limite pas la valeur de la masse molaire moyenne entre enchevêtrements.

Les morphologies déduites de l'ensemble de nos travaux sont représentées sur la *Figure IV-18* :

- le procédé SC Gradient donne des particules à gradient de concentration en unités AEH, du cœur vers la périphérie des particules. Lors de la coalescence, la phase continue est majoritairement constituée d'unités AEH dans laquelle sont dispersés les domaines d'homoPMMA. Il y a donc une grande hétérogénéité à l'échelle submicronique mais le matériau est homogène à une échelle supérieure. Par ailleurs, en raison des forts enchevêtrements, voire de la réticulation due aux unités AEH, le film peut conserver sa morphologie à température ambiante,

- le procédé Batch donne des particules dont le gradient de concentration est plus diffus que dans le cas précédent : il existe également des domaines riches en unités MMA (75% molaire) qui se trouvent dispersés après coalescence dans une phase continue dont la composition globale est évaluée à 44% molaire en unités MMA (d'après les mesures d'énergie libre de surface),
- le procédé SC Homogène conduit à la formation de films homogènes à l'échelle submicronique puisqu'ils sont constitués de macromolécules de type statistique.

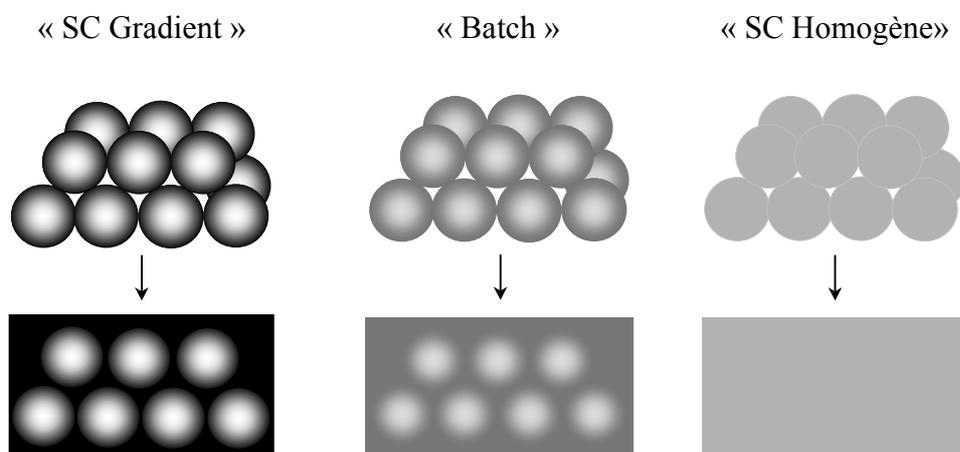


Figure IV-18 : Représentation schématique de la structure des films après coalescence des particules de latex élaborés avec les procédés SC Gradient, Batch et SC Homogène
 □ unités MMA ; ■ unités AEH

En définitive, nous savons maîtriser, à travers les conditions opératoires de la copolymérisation en émulsion du système MMA-AEH, la structuration des latex ainsi que celle des films adhésifs. Nous pouvons donc ajuster les caractéristiques micro- et macroscopiques des PSA en faisant varier les conditions d'élaboration des latex.

Toutefois, on peut constater, à la vue de l'ensemble des résultats, que la composition équimolaire n'est pas bien adaptée à l'obtention de films pouvant développer de bonnes propriétés de PSA : en effet, la proportion de domaines rigides, liée à la présence de 50% de motifs MMA (quelle que soit leur distribution) est trop importante, comme en témoignent les propriétés mécaniques des trois films à température ambiante. Celles-ci sont globalement trop élevées : le module de conservation est systématiquement supérieur à 10^5 Pa et la capacité de dissipation viscoélastique de l'énergie insuffisante pendant la séparation.

Dans ces conditions, la suite de ce travail va s'attacher à appliquer l'ensemble des méthodes que nous avons mises en place à des systèmes MMA-AEH plus riches en unités AEH, en adoptant des structures permettant de concilier les propriétés d'adhésion et de cohésion nécessaires au développement de bonnes propriétés de tack.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Britton D., Heatley F., Lovell P.A., *Macromolecules*, **33**, 5048-5052 (2000)
- Brown G.L., *J. Polym. Sci.*, **22**, 423 (1956)
- Cao T., Xu Y., Su Y., Long F., Li X., Hu Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1965-1972 (1990)
- Chevalier Y., Pichot C., Graillat C., Joanicot M., Wong K., Linder P., Cabane B., *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 806-821 (1992)
- Croll S.G., *J. Coat. Technol.*, **58**, 41 (1986)
- Dalet P., Papon E., Villenave J.-J., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13(8)**, 857-870 (1999)
- Dillon R.E., Mathenson L.A., Bradford E.B., *J. Colloid Sci.*, **8**, 108 (1951)
- Dobler F., Pith T., Lambla M., Holl Y., *J. Colloid Interf. Sci.*, **152**, 1-11 (1992)
- Dobler F., Pith T., Lambla M., Holl Y., *J. Colloid Interf. Sci.*, **152**, 12-21 (1992)
- Erbil H.Y., *Polymer*, **37(24)**, 5483-5491 (1996)
- Fox T., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956)
- Gordon M., Taylor J.S., *J. Appl. Chem.*, **2**, 493 (1952)
- Hahn K., Ley G., Schuller H., Oberthür R., *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 1092 (1986)
- Johnston N.W., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **14**, 46 (1973)
- Juhué D., Lang J., *Macromolecules*, **27**, 695 (1994)
- Kientz E., Holl Y., *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **78**, 255-270 (1993)
- Marçais A., Papon E., Villenave J.-J., Tordjeman Ph., Pirri R., Gérard P., *Macromol. Symp.*, **151**, 497-502 (2000)
- Odrobina E., Feng J., Winnik M.A., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 3933-3943 (2000)
- Pham H.H., Farinha J.P.S., Winnik M.A., *Macromolecules*, **33**, 5850-5862 (2000)
- Plessis C., Arzamendi G., Leiza J.R., Schoonbrood H.A.S., Charmot D., Asua J.M., *Macromolecules*, **33**, 5041-5047 (2000)
- Sayer C., Lima E.L., Pinto J.C., Arzamendi G., Asua J.M., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38**, 1100-1109 (2000)
- Soares C., *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI (1999)
- Tobing S.D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1965-1976 (2000)
- Tobing S.D., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230-2244 (2001)
- Tordjeman Ph., Papon E., Villenave J.-J., *J. Polym. Sci. : Part B, Polym. Phys.*, **38**, 1201-1208 (2000)
- Vanderhoff J.W., Tarkowski H.L., Jenkins M.C., Bradford E.B., *J. Macromol. Chem.*, **1**, 361 (1966)
- Vanderhoff J.W., Bradford E.B., Carrington W.K., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **41**, 15 (1973)

- Wang Y., Juhué D., Winnik M., Leung O.M., Goh M.C., *Langmuir*, **8**, 760 (1992)
- Zösel A., Ley G., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **101**, 86-92 (1996)

TROISIEME PARTIE

Chapitre V

MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DES COPOLYMERES MMA - AEH

Chapitre V

MODULATION DES PROPRIETES DE TACK DES COPOLYMERES MMA - AEH

Dans ce chapitre, nous reprenons la préparation selon les trois procédés, Batch, SC Homogène et SC Gradient, de latex de copolymères MMA-AEH de compositions molaires variées. Les caractéristiques des latex sont déterminées avant coalescence, puis sous forme de films, en suivant les méthodes que nous avons précédemment retenues. A partir des propriétés moléculaires, microscopiques et macroscopiques, nous établissons les structures et les morphologies des copolymères, des particules de latex et des films. Leur corrélation avec les paramètres opératoires de synthèse des latex débouche sur la méthodologie d'élaboration de PSA à propriétés prédéfinies.

I ELABORATION DES LATEX MMA-AEH

I-1 PROCEDE BATCH

La synthèse en Batch est réalisée selon le protocole général :

- Chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 + 0,4g SDS,
- Chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- Addition de 0,1g KPS dissous dans 20g d'eau distillée,
- Addition de 40g du mélange des monomères (compositions données Tableau V-1) au temps 0 pour les études cinétiques.

Tableau V-1 : Alimentations en monomères pour les synthèses en Batch

Essai n°	m _{MMA} (g)	n _{MMA} (mol)	m _{AEH} (g)	n _{AEH} (mol)	n _{tot} (mol)	MMA/AEH
1	40,0	0,40	0	0	0,40	100/0
2	33,2	0,33	6,8	0,037	0,37	90/10
3	22,4	0,22	17,6	0,096	0,32	70/30
4	18,0	0,180	22,0	0,120	0,30	60/40
5	14,1	0,141	25,9	0,141	0,28	50/50
6	10,6	0,106	29,4	0,159	0,27	40/60
7	7,6	0,076	32,5	0,176	0,25	30/70
8	4,8	0,048	35,2	0,191	0,24	20/80
9	0	0	40,0	0,22	0,22	0/100

A partir des courbes de conversion (*Figure V-1*) et de l'évolution de la composition des copolymères pendant la réaction (*Figure V-2*), les vitesses de copolymérisation globales et propres à chaque unité sont déterminées (*Tableau V-2*).

La vitesse de copolymérisation semble limitée par la quantité d'unités AEH présentes dans le milieu réactionnel : plus le mélange initial est riche en AEH, plus la vitesse est faible (elle chute de $50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PMMA à $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les fractions molaires en MMA inférieures à 0,4 et à partir de cette composition reste constante, équivalente à celle de l'homoPAEH). Ces résultats confirment la plus grande réactivité des unités MMA par rapport aux unités AEH et montrent que la dérive de composition (composition du copolymère différente de la composition de l'alimentation) intervient quelle que soit la composition initiale du mélange des comonomères. L'amplitude de l'écart à la composition augmente avec f_{AEH} comme prévu par la théorie (*cf. Chapitre II, § II-1-4-1*). De plus, l'augmentation de la vitesse d'incorporation des unités MMA (R_{pMMA}) avec f_{MMA} se

caractérisée par une discontinuité pour f_{MMA} égal à 0,5 : au delà de cette valeur, $R_{p\text{MMA}}$ augmente avec un facteur dix fois plus élevé que dans le domaine $0 < f_{\text{MMA}} < 0,5$.

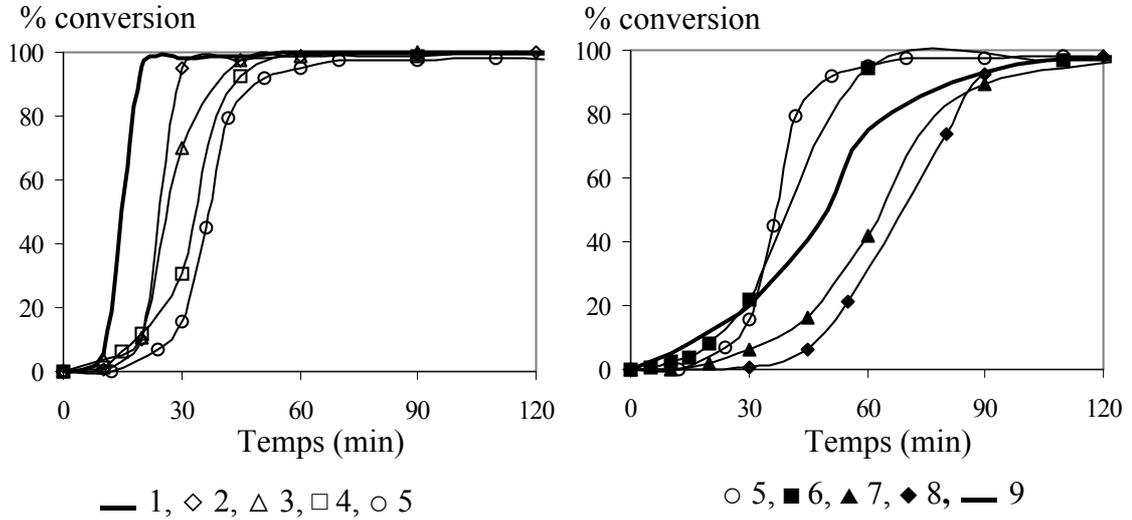


Figure V-1 : Conversion globale pour différentes compositions molaires MMA/AEH

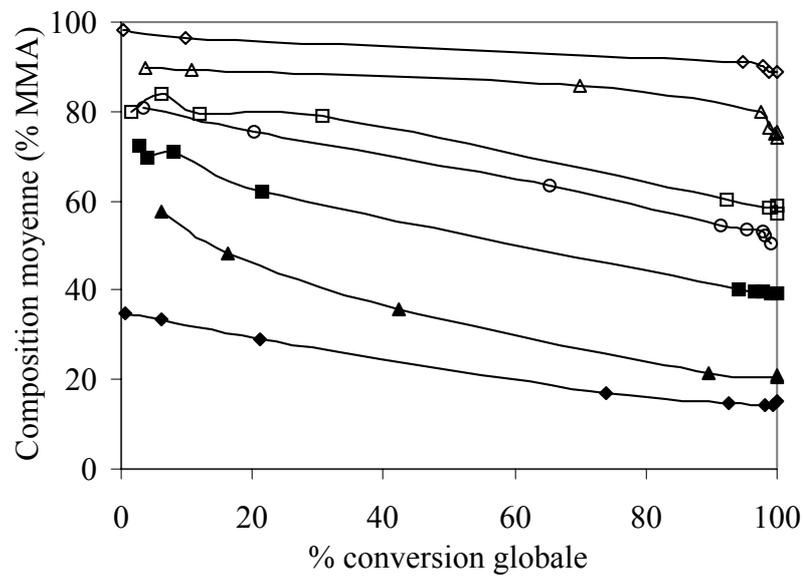


Figure V-2 : Composition moyenne (% MMA) du copolymère au cours de la conversion pour les essais: \diamond 2, \triangle 3, \square 4, \circ 5, \blacksquare 6, \blacktriangle 7, \blacklozenge 8

Tableau V-2 : Vitesses de copolymérisation R_p ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) globale et relatives aux unités MMA et AEH pour différentes fractions molaires en MMA

Essai n°	f_{MMA}	R_p	$R_{p \text{ MMA}}$	$R_{p \text{ AEH}}$
1	1	50	50	0
2	0,9	44	40	3,7
3	0,7	27	23	4,0
4	0,6	17,0	9,2	7,8
5	0,5	13,7	7,0	6,7
6	0,4	9,1	3,6	5,5
7	0,3	6,3	2,4	3,9
8	0,2	6,4	1,30	5,1
9	0	6,3	0	6,3

La proportion de séquences alternées MMA-AEH par rapport au total des séquences MMA-MMA et MMA-AEH augmente avec la fraction molaire instantanée en unités AEH dans le mélange des comonomères (c'est-à-dire au cours de la conversion puisque le copolymère s'enrichit en unités AEH) mais aussi lorsque la quantité initiale d'AEH introduite augmente. Ces deux situations favorisent l'incorporation des unités AEH dans le copolymère et par conséquent la formation d'alternances avec les unités MMA (*Figure V-3*).

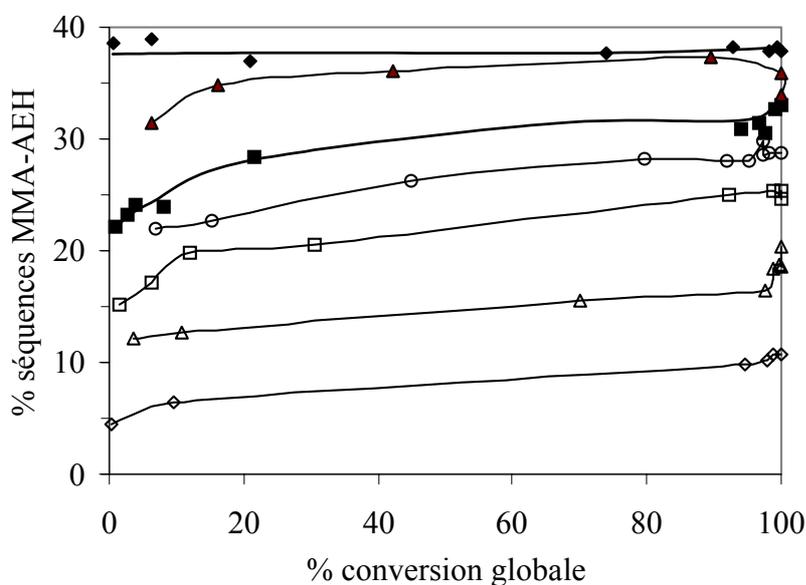


Figure V-3 : Pourcentage d'alternances MMA-AEH par rapport à l'ensemble des séquences impliquant les unités MMA au cours de la conversion pour les essais \diamond 2, \triangle 3, \square 4, \circ 5, \blacksquare 6, \blacktriangle 7, \blacklozenge 8

Ces évolutions sont mises en évidence en représentant le pourcentage de séquences alternées en fonction de la composition globale du copolymère (F_{AEH}) au cours de la polymérisation (Figure V-4). Le nombre d'alternances augmente avec la proportion d'unités AEH, sans jamais atteindre 50% : il reste toujours des séquences constituées d'enchaînements de type MMA-MMA.

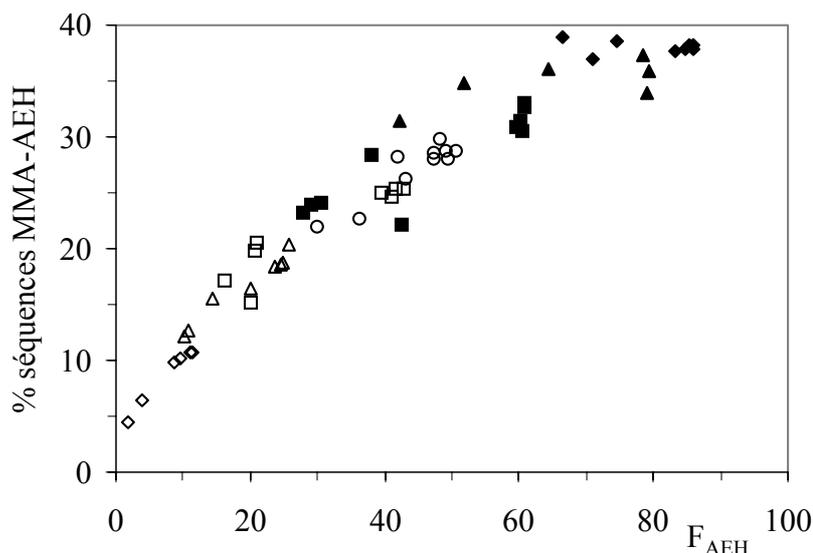


Figure V-4 : Pourcentage d'alternances MMA-AEH sur l'ensemble des séquences impliquant les unités MMA en fonction de F_{AEH} pour les essais \diamond 2, \triangle 3, \square 4, \circ 5, \blacksquare 6, \blacktriangle 7, \blacklozenge 8

I-2 PROCÉDES SEMI-CONTINUS

Le procédé Semi-Continu (SC) en conditions affamées ou pseudo-affamées a été employé pour élaborer des particules de copolymères dont la structure est contrôlée.

Une nouvelle approche, le procédé "SC Batch", vise à élaborer des particules de latex 50/50 dont la dérive de composition au cours de la conversion soit la même que celle observée en Batch. On peut ainsi identifier sans ambiguïté les différences de structuration macromoléculaire développées lors de l'utilisation des procédés SC ou Batch. Par ailleurs, les procédés SC Homogène et SC Gradient sont appliqués à la copolymérisation MMA-AEH dans des proportions molaires 30/70 pour vérifier que les spécificités de chacun des procédés sont retrouvées. Suite à l'établissement des conditions optimales de copolymérisation, des latex de composition variant de 60/40 à 0/100 seront synthétisés, en vue de l'analyse des propriétés des films PSA correspondants.

I-2-1 Procédé SC Batch : MMA/AEH = 50/50

Pour reproduire la dérive quasi linéaire de la composition globale observée en Batch (MMA/AEH de 80/20 à 50/50), le procédé SC Batch consiste à introduire les deux monomères, en conditions affamées, à des débits distincts, variables au cours du temps et tels que l'évolution de la composition instantanée soit la même qu'en Batch. Le protocole est le suivant :

- chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 + 0,4g SDS,
- chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- addition de 0,1g KPS dissous dans 20g d'eau distillée,
- introduction des monomères à débit molaire total constant ($D_{\text{mol}} = 0,11 \text{ mol/h}$) en 120 minutes (débits pour chaque monomère présentés dans le Tableau V-3).

Tableau V-3 : Débits de MMA et AEH et compositions (f_{MMA}) instantanée et globale

Intervalle de temps (min)	D_{MMA} (mL/h)	D_{AEH} (mL/h)	$f_{\text{MMA}}(t)$	f_{MMA} globale
0 - 10	9,4	4,6	0,80	0,80
10 - 20	8,8	5,9	0,75	0,77
20 - 30	8,1	7,1	0,69	0,75
30 - 40	7,5	8,4	0,64	0,72
40 - 50	6,8	9,6	0,58	0,69
50 - 60	6,2	10,9	0,53	0,66
60 - 70	5,6	12,2	0,47	0,64
70 - 80	4,9	13,4	0,42	0,61
80 - 90	4,3	14,7	0,36	0,58
90 - 100	3,6	15,9	0,31	0,55
100 - 110	3,0	17,2	0,25	0,53
110 - 120	2,4	18,4	0,20	0,50

La composition du copolymère au cours de la conversion (analyse RMN ^1H) suit effectivement celle du copolymère élaboré en Batch (Figure V-5). La superposition totale des thermogrammes des films obtenus après coalescence des latex Batch et SC Batch 50/50 confirment ce résultat.

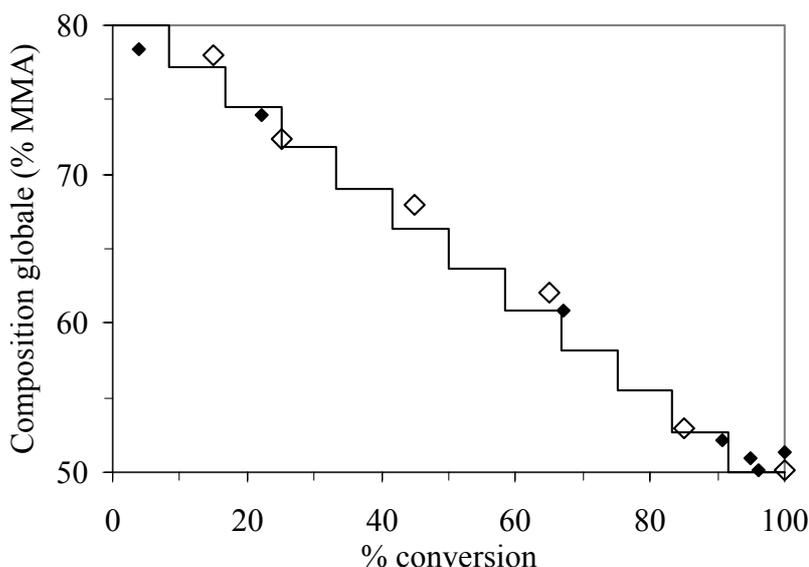


Figure V-5 : Composition globale du copolymère (% MMA) formé en ◇ SC Batch et ◆ Batch ; — profil théorique imposé par le procédé SC Batch

I-2-2 Procédé SC Homogène : MMA/AEH = 30/70

Ce procédé est basé sur l'introduction du mélange des monomères (MMA/AEH = 30/70) à débit constant, de telle sorte que les conditions affamées soient établies :

- chargement du réacteur avec 100g d'eau distillée + 0,06g Na_2HPO_4 + 0,4g SDS,
- chauffage à 80°C, sous agitation à 400 tr/min et sous balayage d'azote,
- addition de 0,1g KPS dissous dans 20g d'eau distillée,
- addition de 40g du mélange des monomères, de composition globale MMA/AEH = 30/70, à débit constant ($D = 19,1 \text{ mL/h}$ soit $0,108 \text{ mol/h}$), en 140 min.

Le débit molaire retenu représente un compromis entre un temps d'addition raisonnable et l'établissement de conditions affamées : il est deux fois plus faible que celui adopté pour le procédé SC Gradient à la composition équimolaire car il tient compte de la faible réactivité de l'AEH. Dans ces conditions, la conversion instantanée varie autour de 70% ($\pm 3\%$) au cours de l'alimentation en monomères et la composition globale du copolymère est proche de la composition de l'alimentation, comme le montrent les *Figures V-6 et V-7*.

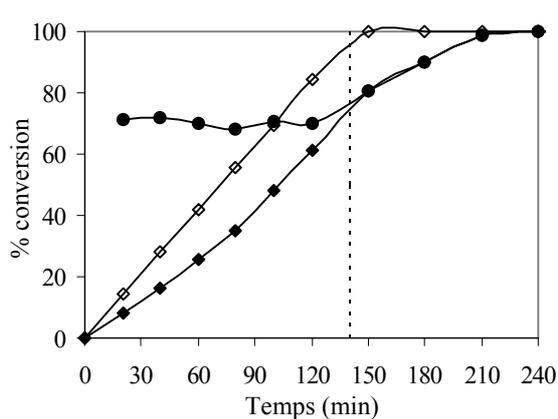


Figure V-6 : Conversions \diamond globale théorique, \blacklozenge globale expérimentale et \bullet instantanée d'un mélange MMA/AEH = 30/70 ajouté à 19,1 mL/h

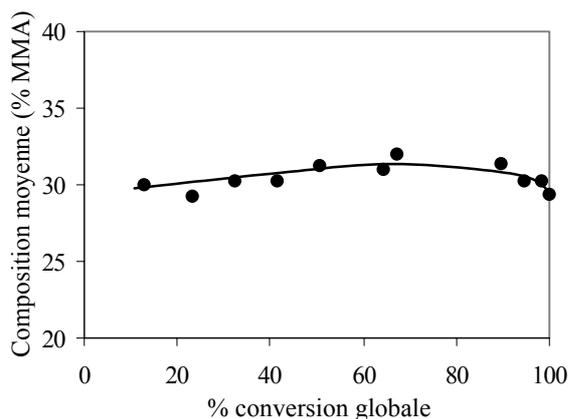


Figure V-7 : Composition moyenne du copolymère (% MMA) en fonction de la conversion globale d'un mélange MMA/AEH = 30/70 ajouté à 19,1 mL/h

I-2-3 Procédé SC Gradient : MMA/AEH = 30/70

Le procédé met en jeu des profils d'alimentation en MMA et en AEH définis de façon à ajouter les monomères à un débit molaire identique ($D = 0,111$ mol/h) dans des intervalles de temps croissants (*Tableau V-4*).

Tableau V-4 : Débits, pourcentages molaires et nombre de moles de MMA et d'AEH ajoutées pendant les intervalles de temps du procédé SC Gradient (MMA/AEH global = 30/70)

Intervalle de temps (min)	D_{MMA} (mL/h)	D_{AEH} (mL/h)	% MMA (mol)	% AEH (mol)	n_{MMA} (mmol)	n_{AEH} (mmol)
0 - 5	11,8	0,0	100,0	0,0	9,7	0
5 - 11	9,6	4,4	81,1	18,9	8,8	2,0
11 - 17,5	7,8	7,9	65,9	34,1	7,9	4,1
17,5 - 25	6,3	10,8	53,4	46,6	7,0	6,1
25 - 32,5	5,1	13,2	42,9	57,1	6,1	8,2
32,5 - 41	4,0	15,3	34,0	66,0	5,3	10,2
41 - 50	3,1	17,0	26,3	73,7	4,4	12,3
50 - 59,5	2,3	18,6	19,7	80,3	3,5	14,3
59,5 - 69,5	1,6	19,9	13,9	86,1	2,6	16,4
69,5 - 80,5	1,0	21,1	8,7	91,3	1,8	18,4
80,5 - 92	0,5	22,2	4,1	95,9	9,0	20,5
92 - 104	0,0	23,1	0,0	100,0	0	22,5

Ce procédé conduit à une conversion instantanée élevée (de l'ordre de 80%) et à une évolution de la composition globale du copolymère proche de celle imposée par les débits utilisés (Figures V-8 et V-9).

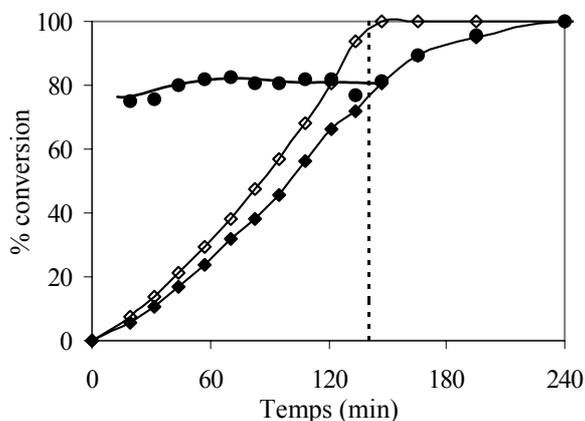


Figure V-8 : Conversions \diamond globale théorique, \blacklozenge globale expérimentale et \bullet instantanée en fonction du temps pour le procédé SC Gradient (composition globale MMA/AEH = 30/70)

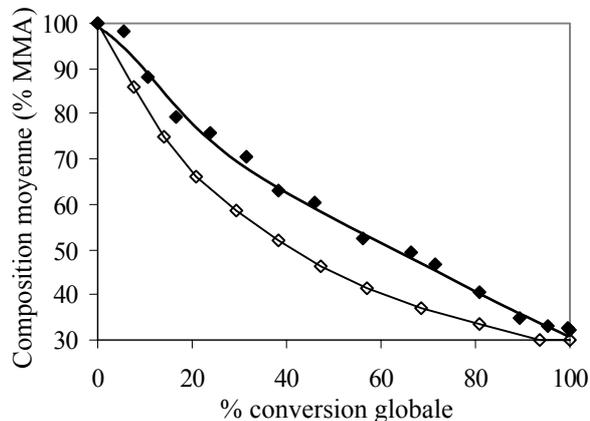


Figure V-9 : Compositions moyennes, \diamond théorique et \blacklozenge expérimentale du copolymère en fonction de la conversion globale pour le procédé SC Gradient (composition globale MMA/AEH = 30/70)

Le copolymère formé est toujours plus riche en unités MMA que ce qui est prévu en théorie et la conversion instantanée est plus élevée en SC Gradient qu'en SC Homogène (durant la première moitié du processus, la composition instantanée de l'alimentation est plus riche en unités MMA qu'en unités AEH, ce qui permet de limiter l'accumulation de ces dernières dans le milieu réactionnel).

Ainsi, pour une composition globale MMA/AEH = 30/70, les copolymérisations par les procédés SC Homogène et SC Gradient en conditions affamées montrent que, tout comme avec une composition équimolaire, la composition instantanée des copolymères peut être maîtrisée en jouant sur le seul mode d'alimentation du réacteur. Les procédés SC Homogène et SC Gradient peuvent être appliqués à la synthèse de copolymères de compositions globales variées (pour compléter la série MMA/AEH 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 et 0/100) (protocoles détaillés en Annexe 4). Les films correspondants, couvrant une large gamme de degrés d'hétérogénéité, vont constituer les matériaux de base pour l'établissement des corrélations entre structures, morphologies et propriétés d'usage (tack notamment) des PSA.

II CARACTERISATION DES COPOLYMERES

II-1 CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES

Sachant que la structure locale des chaînes copolymères influence directement l'ensemble des propriétés des films, nous nous sommes préoccupés de qualifier les copolymères synthétisés suivant les divers procédés. Après coalescence des latex, des échantillons ont été soumis à une extraction par le THF (au Soxhlet) pour déterminer le "taux de gel" (taux d'insolubles) et à une analyse SEC pour accéder aux masses molaires moyennes des chaînes de la partie soluble. Les résultats consignés dans le *Tableau V-5* sont relatifs aux polymères de compositions MMA/AEH = 50/50, 30/70 et 0/100 (PAEH), obtenus en Batch, SC Homogène et SC Gradient.

Tableau V-5 : Taux de gel et masses molaires moyennes de la fraction soluble des films Batch, SC Homogène et SC Gradient pour trois pourcentages molaires de MMA

Procédé	% MMA (mol)	Taux de gel (%)	\bar{M}_n sol 10^3 (g/mol)	\bar{M}_w sol 10^3 (g/mol)
Batch	0	65	23,5	470
	30	21	250	1 900
	50	3,1	85	1 600
SC Homogène	0*	82	19,5	300
	30	50	170	1 000
	50	8,5	200	3 500
SC Gradient	0*	82	19,5	300
	30	12,5	330	6 300
	50	7,6	250	6 500

* PAEH SC

Dans tous les cas, le taux de gel est d'autant plus grand que la proportion d'unités AEH dans les copolymères est plus élevée. Ceci confirme la validité de notre hypothèse : les séquences comportant beaucoup d'unités AEH sont le siège de réactions de transfert conduisant à des ramifications voire des réticulations. Le procédé SC Homogène est le plus favorable à la formation d'une plus grande proportion de chaînes (très fortement ramifiées ou réticulées) engagées dans un réseau. Le taux de gel plus faible pour le procédé SC Gradient (mené pourtant lui-aussi en conditions affamées) s'explique par la présence de domaines riches en MMA pour lesquels les réactions de transfert sont fortement restreintes (les études

cinétiques montrent qu'à 50% de conversion, pour un système MMA/AEH 30/70, les polymères sont constitués de plus de la moitié d'unités MMA). Le taux de gel évalué dans ce cas est dû essentiellement aux chaînes très riches en unités AEH formées en fin de conversion. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse des fractions solubilisées dans le THF ont une évolution inverse à celle du taux de gel : plus il y a de chaînes impliquées dans un réseau et plus la masse molaire des chaînes libres est faible.

II-2 CARACTERISTIQUES "MICROSCOPIQUES" DES FILMS

II-2-1 Paramètres d'énergie libre de surface

Les paramètres d'énergie libre de surface ont été déterminés pour l'ensemble des films élaborés par les procédés Batch, SC Homogène et SC Gradient pour des compositions MMA/AEH variées. Comme nous l'avons déjà précisé, seule la composante dispersive (γ^{LW}) varie de manière significative avec la composition globale du copolymère (*Figure V-10*).

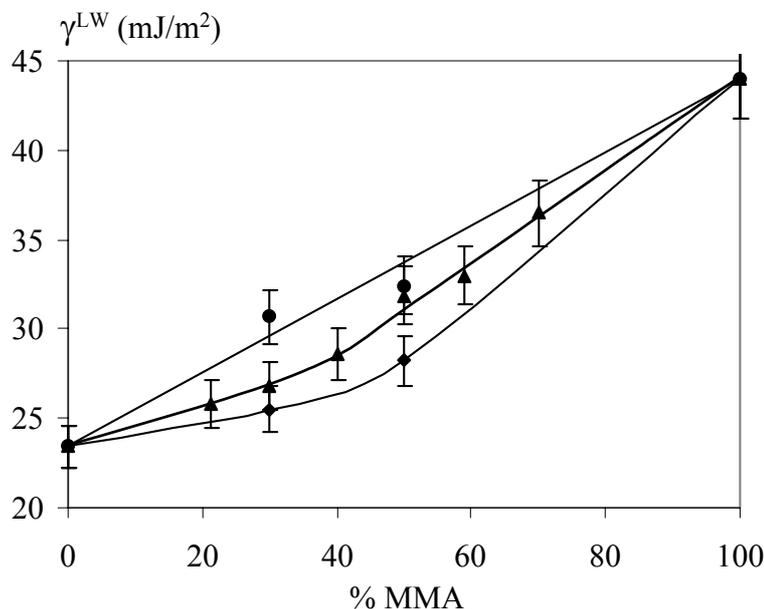


Figure V-10 : Evolution de γ^{LW} avec la composition globale du copolymère élaboré par le procédé ▲ Batch, ● SC Homogène et ◆ SC Gradient

Les résultats confirment la tendance déjà observée pour la composition 50/50. Les films SC Homogène ont des valeurs de γ^{LW} proches des moyennes pondérées par les γ^{LW} des homopolymères selon :

$$\gamma_{\text{copo}}^{\text{LW}} = f_{\text{MMA}} \cdot \gamma_{\text{PMMA}}^{\text{LW}} + f_{\text{AEH}} \cdot \gamma_{\text{PAEH}}^{\text{LW}}$$

La composition de surface des films SC Homogène est donc équivalente à la composition globale en volume, en accord avec le caractère statistique des chaînes copolymères qui le constituent. Les films SC Gradient ont des valeurs de γ^{LW} proches de celles de l'homopAEH confirmant la présence en surface d'une phase continue très riche en unités AEH. Enfin, les films Batch ont des valeurs de γ^{LW} intermédiaires entre celles des deux autres films, révélant une composition de surface plus riche en unités AEH que la composition globale du volume du film.

Ces résultats montrent que, quelle que soit la composition globale, les particules formées selon les trois procédés tendent, pendant le processus de filmification, à donner des matériaux structurés dont la distribution de composition chimique s'élargit du procédé SC Homogène vers les procédés Batch puis SC Gradient.

II-2-2 Analyse des films en AED

Les températures de transition vitreuse (Tg) et les domaines de température de transition (ΔTg) sont présentés dans le *Tableau V-6*.

Tableau V-6 : Tg (°C) et ΔTg (°C) des films de composition variable

% MMA	Tg Johnston	Tg Fox	Batch		SC Homogène		SC Gradient			
			Tg	ΔTg	Tg	ΔTg	Tg ₁	ΔTg_1	Tg ₂	ΔTg_2
0	-58	-58	-58	13	-58	13	-58	13	-	-
20	-46	-46	-51	30	-49	15	-56	16	-	-
30	-35	-39	-34	50	-37	14	-52	20	-	-
40	-20	-30	-20	50	-21	14	-50	20	-12*	60
50	-2	-20	-12*	80	-13	18	-48	30	+2*	80
60	+20	-6	-8*	100	0	24	-44	36	+10*	110
70	+45	+10	+16*	120	-	-	-	-	-	-
90	+94	+62	+96	30	-	-	-	-	-	-
100	+105	+105	+105	14	+105	14	+105	14	+105	14

* valeur moyenne de Tg déterminée entre les bornes du domaine de transition vitreuse

Une zone unique de transition vitreuse est observée pour les films SC Homogène et Batch, avec des valeurs de T_g (au point d'inflexion) équivalentes, généralement comprises entre les valeurs théoriques déterminées selon les lois de Fox et Johnston. En revanche, de grandes différences apparaissent entre les domaines de transition. Les valeurs de ΔT_g des films SC Homogène sont faibles, caractéristiques de copolymères de composition homogène, ayant une T_g bien définie. Inversement, les intervalles ΔT_g des films Batch sont très larges, caractéristiques de fortes hétérogénéités dans la composition des copolymères. Dans ce cas, ΔT_g passe par un maximum pour la composition MMA/AEH = 70/30, qui correspond à une forte probabilité de former des chaînes dont la composition instantanée varie de 100/0 à 0/100. Les films SC Gradient ont des domaines de transition mal définis : jusqu'à 30% molaire de MMA dans le copolymère, une unique zone de transition peut être distinguée, attribuée à une zone riche en unités AEH. Lorsque le copolymère s'enrichit en MMA ($\%MMA \geq 40$), une deuxième zone de transition vitreuse apparaît, sur un large domaine de température, reflétant la présence de chaînes de compositions très variées.

II-3 CARACTERISTIQUES "MACROSCOPIQUES" DES FILMS

Des courbes rhéologiques caractérisant le comportement thermomécanique ont pu être établies pour toutes les compositions étudiées, exceptée la composition MMA/AEH = 60/40 qui conduit à des matériaux trop rigides pour pouvoir être analysés sur un rhéomètre avec une "géométrie" plan/plan.

II-3-1 Paramètres structuraux

Nous avons étudié ces paramètres de manière systématique à travers des essais en balayage en température, à fréquence de sollicitation fixe.

II-3-1-1 Influence de la structure locale des polymères

Elle a été mise en évidence dans le cas de films de même composition globale (MMA/AEH = 50/50) issus de latex élaborés suivant les procédés Batch, SC Batch ainsi que Batch + CTA (procédé Batch réalisé en présence de dodécane-thiol en tant qu'agent de

transfert destiné à limiter le taux de gel dans les particules de latex). Le taux de gel des matériaux est relevé dans le *Tableau V-7*.

Tableau V-7 : Taux de gel des films équimolaires élaborés par les procédés Batch

Procédé	Batch	SC Batch	Batch + CTA
%gel	3,1	8,2	0

Le film Batch + CTA est constitué de chaînes de faibles masses molaires avec un taux de ramification et/ou de réticulation négligeable. Les films Batch et SC Batch ont la même distribution de composition chimique mais des structures différentes.

Les propriétés thermomécaniques sont résumées sur les courbes de la *Figure V-11*.

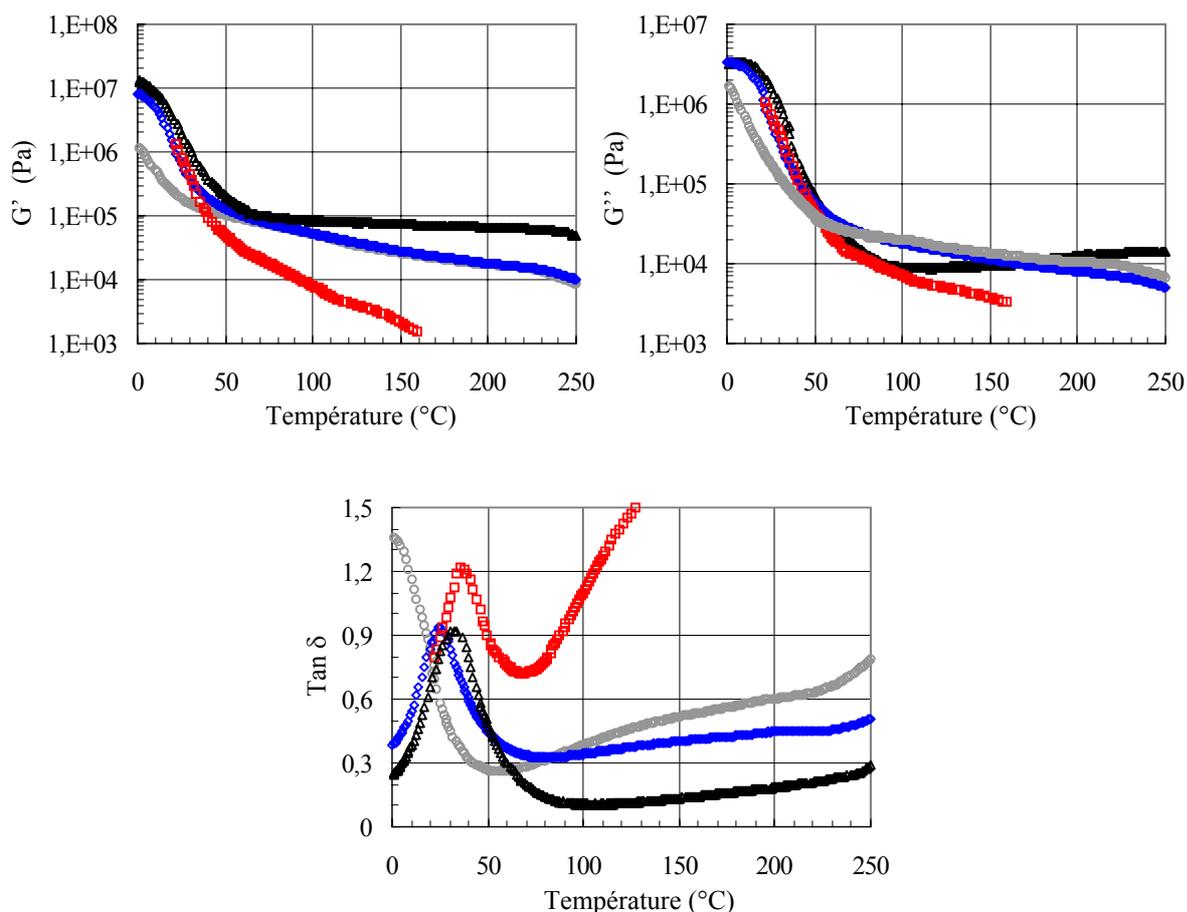


Figure V-11 : G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de T ($^{\circ}\text{C}$) ($f = 1$ Hz) pour des films 50/50 élaborés suivant les procédés Δ Batch, \circ SC Homogène, \diamond SC Batch, \square Batch + CTA

Les courbes du matériau Batch + CTA passent rapidement de la zone de transition à la zone d'écoulement : le plateau viscoélastique est très peu marqué, en accord avec les faibles masses molaires des chaînes. Les films SC Batch ont le comportement des films Batch dans la zone de transition, alors qu'ils sont beaucoup plus proches des films SC Homogène sur le plateau viscoélastique. Compte tenu de leurs caractéristiques structurales, on peut conclure que le comportement des films est gouverné par le paramètre "distribution des compositions chimiques" dans la zone de transition vitreuse et par le paramètre "structure locale" dans la zone du plateau viscoélastique (et, le cas échéant, dans la zone de l'écoulement).

A titre de confirmation, la *Figure V-12* met en évidence les différences au niveau du minimum de $\tan\delta$ (lié à la masse molaire entre enchevêtrements) pour l'homoPAEH élaboré suivant les procédés Batch et Semi-Continu. Sachant que le taux de gel du PAEH SC est plus élevé que pour le PAEH Batch, il est possible que la quasi totalité des chaînes soit engagée dans les réseaux formés par les enchevêtrements, expliquant les valeurs légèrement plus élevées de G' et G'' .

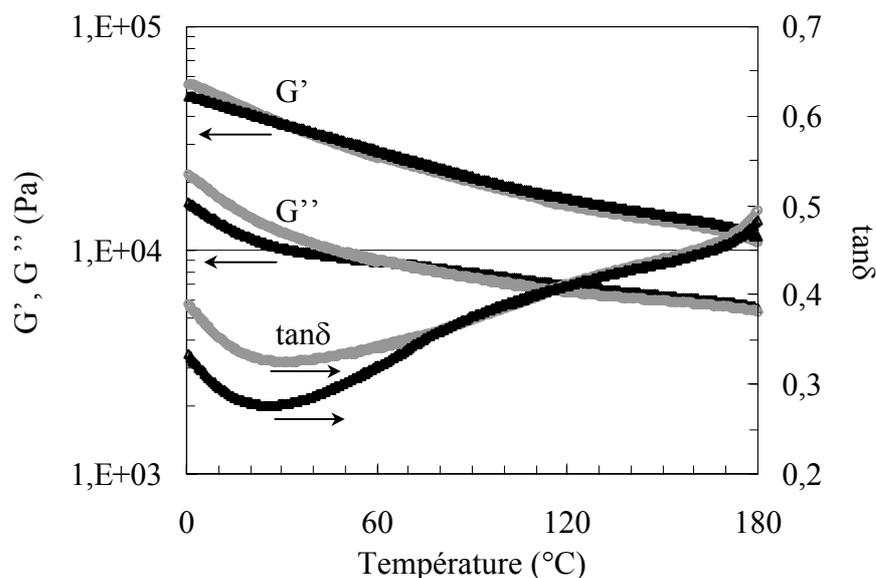


Figure V-12 : G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de T ($^{\circ}\text{C}$) des films de PAEH élaborés par les procédés Δ Batch, \circ SC

II-3-1-2 Influence de la composition

L'évolution des propriétés mécaniques de l'ensemble des films Batch avec la température (*Figure V-13*) montre que les valeurs des modules subissent une translation vers les hautes températures lorsque la composition s'enrichit en MMA (en rapport avec les écarts des T_g déjà mis en évidence en AED). Les modules G' et G'' se rejoignent au plateau

viscoélastique avec, à température équivalente, une légère augmentation de G' lorsque le film est plus riche en MMA. Le plateau viscoélastique est très marqué pour l'ensemble des films et la zone d'écoulement n'est pas atteinte à 250°C, alors que les films commencent à se dégrader : ceci est en accord avec les très fortes masses molaires et l'hypothèse de la formation d'un réseau de chaînes enchevêtrées, indépendant par ailleurs du taux de gel.

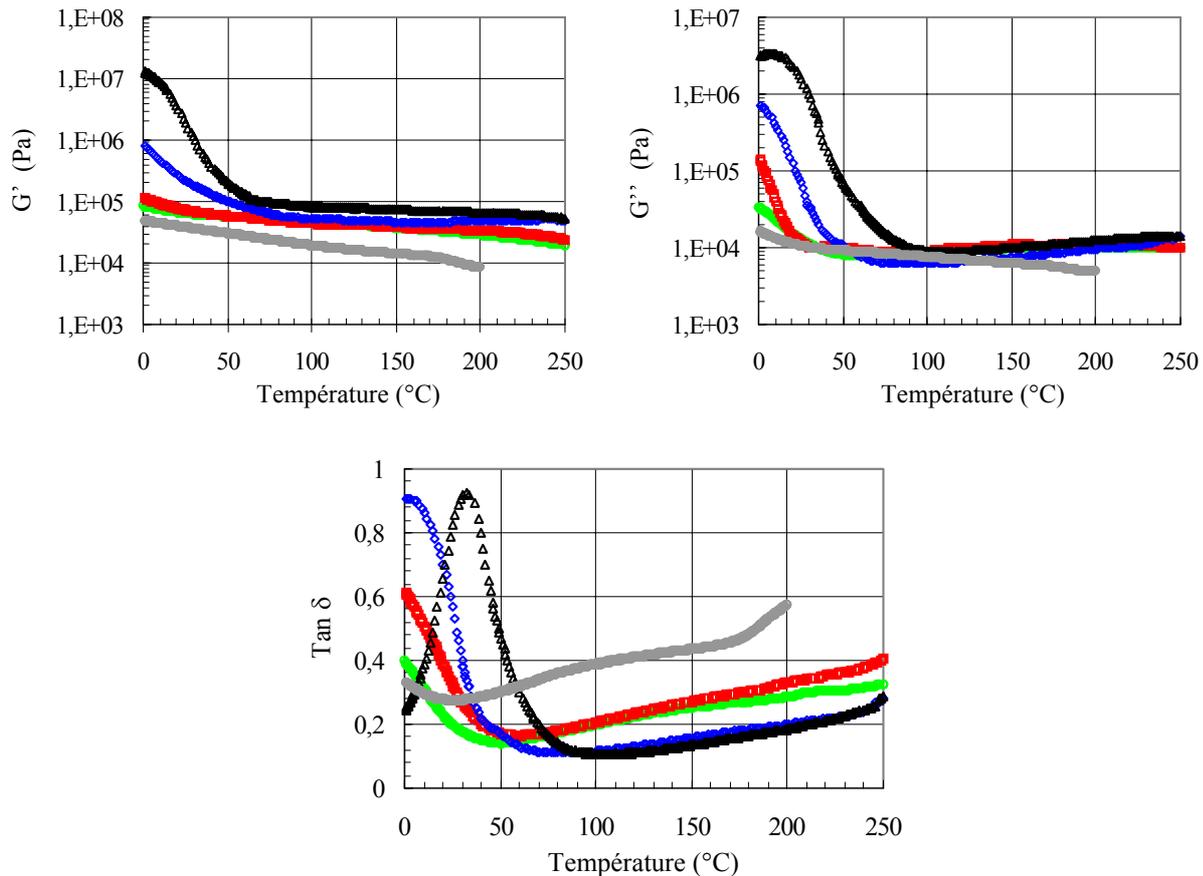


Figure V-13 : G' , G'' et $\tan\delta$ en fonction de T (°C) des films Batch de composition globale Δ 50/50, \diamond 40/60, \square 30/70, \circ 20/80, \circ 0/100 (PAEH)

II-3-2 Analyse du comportement en fréquence des films

Le balayage en fréquence à différentes températures a permis d'établir, pour chaque film, une courbe maîtresse spécifique (à la température de référence, choisie égale à 30°C). Des courbes maîtresses rassemblées en Annexe 5 sont extraits, en plus des constantes C_1^0 et C_2^0 à la température de référence, deux paramètres caractéristiques des PSA : la masse molaire entre enchevêtrements \bar{M}_e (déterminée à l'aide de la valeur du module élastique au

plateau viscoélastique G_n^0) et le temps d'enchevêtrement τ_e (ou temps de relaxation du réseau). L'ensemble de ces données sont rassemblées dans le *Tableau V-8*.

Tableau V-8 : Coefficients C_1^0 et C_2^0 (°C), Masse molaire moyenne entre enchevêtrements \overline{M}_e (g/mol), temps de relaxation du réseau τ_e (s), tirés des courbes maîtresses rassemblées en Annexe 5

MMA/AEH	Procédé	C_1^0	C_2^0 (°C)	\overline{M}_e (g/mol)	τ_e (10^{-3} s)
0/100	Batch	2,0	75	72 000	4,8
	Semi-Continu	2,1	76	77 000	3,2
20/80	SC Gradient	4,5	144	41 000	90
	Batch	5,0	150	49 000	11
	SC Homogène	6,0	184	47 000	5,7
30/70	SC Gradient	2,4	55	12 000	960
	Batch	6,8	162	47 000	40
	SC Homogène	5,7	142	53 000	11
40/60	SC Gradient	3,4	75	2 500	1000
	Batch	8,5	151	52 000	150
	SC Homogène	3,0	82	41 000	40
50/50	SC Gradient	10,2	119	3 500	320 000
	Batch	10,5	110	47 000	10 000
	SC Homogène	7,8	144	28 000	170
	SC Batch	8,6	99	49 000	2000

Les valeurs de \overline{M}_e des copolymères contenant du MMA sont inférieures à celles du PAEH (le plus favorable à la formation du réseau d'enchevêtrement) : elles varient entre 28000 et 50000 g/mol en fonction du procédé et de la composition. Les valeurs obtenues pour les films SC Gradient n'ont pas de réelle signification puisque la superposition Temps – Température ne s'applique pas. Les valeurs de \overline{M}_e des films Batch sont dans l'ensemble supérieures à celles des films SC Homogène, en liaison avec les différences de structure des chaînes macromoléculaires formées. Ceci est en accord avec la tendance du procédé SC Homogène en conditions affamées à favoriser l'augmentation du nombre des ramifications dans les chaînes, couplée à une diminution de leur taille. Le temps τ_e est logiquement plus grand pour les films Batch que pour les films SC Homogène, ce qui correspond, pour ce dernier, à une meilleure capacité d'élongation (en test de pelage ou de tack) aux fréquences de sollicitation proches de τ_e (temps nécessaire pour que le comportement du film dépende de la

relaxation des chaînes polymères entre deux nœuds d'enchevêtrement). En particulier, les valeurs de τ_e sont très élevées pour les films Batch aux compositions 40/60 et 50/50, induisant une faible capacité de dissipation viscoélastique de l'énergie de déformation à la fréquence imposée lors du test. Ces observations peuvent s'expliquer par la longueur du plateau viscoélastique, sensiblement plus grande pour les films Batch que pour les films SC Homogène. On constate aussi, pour la composition 50/50, que les caractéristiques du film SC Batch sont comparables à celles du film Batch, mais très distinctes de celles du film SC Homogène. On peut en conclure que les propriétés rhéologiques des films étudiés sont liées surtout à l'hétérogénéité de composition des particules de latex ; elles dépendent à un degré moindre des différences entre architectures macromoléculaires (telles les ramifications) induites par le procédé, Batch ou Semi-Continu. Ceci est d'autant mieux vérifié que la composition globale du copolymère se rapproche du rapport molaire 50/50 (dans ce cas, l'hétérogénéité de composition est très marquée).

Les valeurs expérimentales des modules élastiques relevées sur les courbes rhéologiques peuvent être comparées aux valeurs théoriques évaluées suivant la modélisation proposée par Kerner (*cf. Chapitre I § III-1-4*) pour des systèmes à "inclusions dispersées dans une matrice". Ce modèle a été appliqué à des structures (hypothétiques) de type Cœur-Enveloppe, PMMA-PAEH ou PAEH-PMMA (*Figure V-14*).

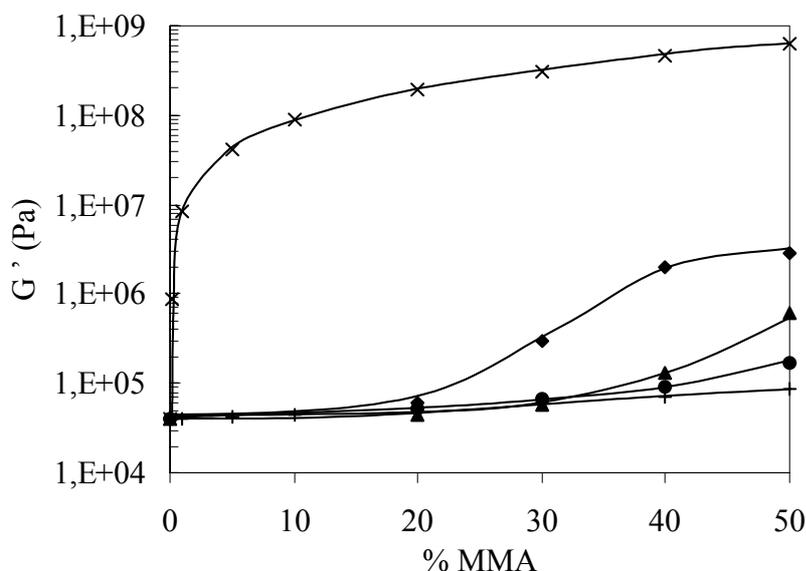


Figure V-14 : Modules élastique des films : ♦ SC Gradient, ▲ Batch et ● SC Homogène comparés aux modules théoriques pour des structures Cœur-Enveloppe : + PMMA-PAEH et × PAEH-PMMA

Les données expérimentales (valeurs à 30°C et 1Hz) sont plus en accord avec le modèle PMMA-PAEH (inclusions de PMMA dans une matrice de PAEH) mais elles s'en éloignent d'autant plus que les films sont hétérogènes et riches en unités MMA. Ainsi, les inclusions rigides riches en MMA ont une très grande influence sur les propriétés mécaniques des films, particulièrement pour les compositions molaires 40/60 et 50/50, et ceci malgré la faible fraction volumique théorique des inclusions de PMMA (respectivement 0,23 et 0,31).

III PROPRIETES DE TACK

L'évolution des propriétés de tack des films (caractérisées par les paramètres $\%S_{réel}$, F_{tack} , σ_{tack} , G_{tack} et l_{max}) avec le procédé d'élaboration des latex et la composition globale (F_{AEH}) a été analysée à partir des mesures effectuées sur le MOTT (pégosimètre à prisme), dans les conditions optimisées (force de mise en contact par compression $F_c = 150$ N ; temps de contact $t_c = 5$ s). Deux approches ont été retenues :

- étude, à composition globale constante, de l'influence de la structuration des films induite par le procédé d'élaboration (hétérogénéité de distribution des compositions chimiques croissante, entre SC Homogène, Batch et SC Gradient),
- étude de l'influence de la composition globale du film (rapport MMA/AEH variable, de 60/40 à 0/100), avec une hétérogénéité des films d'autant plus marquée que la taille des inclusions rigides riches en unités MMA est importante.

Dans tous les cas, les interprétations ont été fondées à la fois sur les valeurs des paramètres caractéristiques du tack et sur les profils de rupture observés (rupture adhésive ou cohésive, phénomène de fibrillation, ...), ces derniers représentant des données essentielles à la compréhension du phénomène de tack.

III-1 INFLUENCE DU PROCEDE D'ELABORATION DES LATEX

Les courbes de tack pour les films de compositions globales MMA/AEH égales à 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 et 0/100, issus de latex élaborés à partir des procédés SC Homogène, Batch et SC Gradient, sont rassemblées *Figure V-15*.

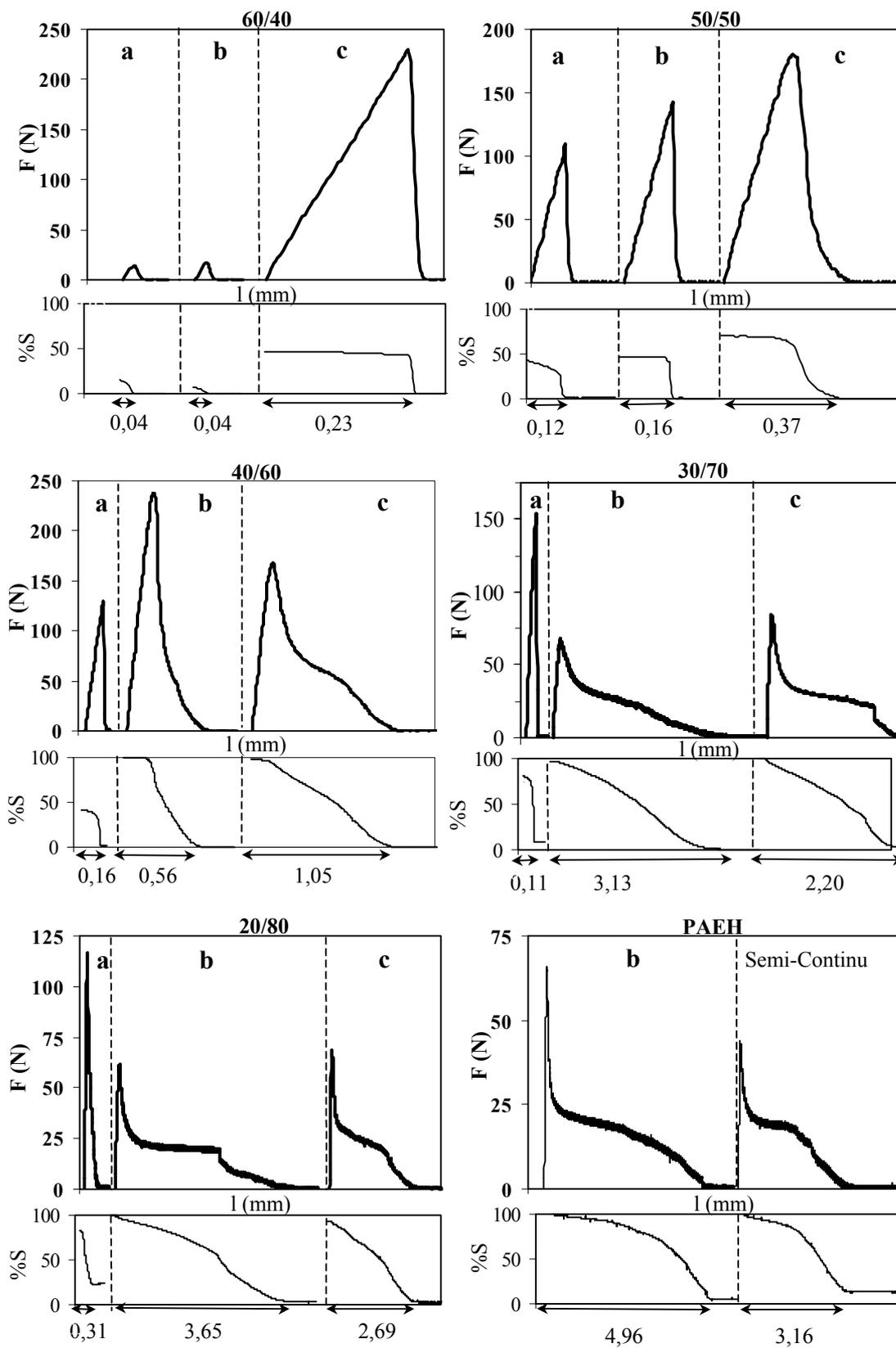


Figure V-15 : Courbes de tack : Force (N) et % surface de contact en fonction de l'allongement l (mm) (mesure de l_{max}) des films de composition globale 60/40 à 0/100 élaborés à partir des procédés **a)** SC Gradient, **b)** Batch, **c)** SC Homogène

Pour la composition la plus riche en unités MMA (MMA/AEH = 60/40), l'aire de contact réelle est très faible car les films sont rigides. Seul le film SC Homogène développe du tack. Il a le comportement typique d'un matériau élastique, très cohésif, pour lequel la force de tack (F_{tack}) est très élevée, induisant une énergie de tack (G_{tack}) importante, même si la rupture de type adhésive est brutale et si les propriétés d'adhésion sont médiocres. La structure homogène est donc favorable au tack dans cette gamme de compositions, à l'inverse de structures plus hétérogènes comprenant des domaines rigides, riches en unités MMA.

Une valeur de G_{tack} élevée n'est ainsi pas obligatoirement associée à de bonnes propriétés d'adhésion : pour évaluer un PSA, elle doit être corrélée aux valeurs de F_{tack} (ou σ_{tack}), $\%S_{réel}$ et l_{max} , pour trouver le meilleur compromis entre adhésion instantanée, adhésion et cohésion.

Pour les compositions 50/50 et 40/60, les paramètres de tack ($\%S_{réel}$, F_{tack} , G_{tack} et l_{max}) augmentent quand l'hétérogénéité diminue (de a vers c) : la déformation du film est importante, allant jusqu'à la fibrillation. Le film SC Gradient se trouve déjà en limite de cohésion, une faible quantité de matière demeurant en surface du prisme après la séparation.

Les courbes de tack des films Batch et SC Homogène comportant 70% d'unités AEH sont similaires : les films sont très facilement déformables et la séparation s'accompagne de formation de fibrilles. Cependant, la rupture devient cohésive pour le film SC Homogène alors qu'elle reste adhésive pour le film Batch. Le film SC Gradient quant à lui développe une force de tack relativement élevée mais sa cohésion est insuffisante (9% de la surface du prisme demeure couverte de résidu après le test) ; son comportement conjugue ainsi les deux propriétés antagonistes de matériau élastique et liquide visqueux, en accord avec la juxtaposition (mal compatibilisée) de microdomaines rigides riches en unités MMA et d'une matrice molle riche en unités AEH.

Pour les trois films de composition MMA/AEH = 20/80, les ruptures sont cohésives (environ 3% de la surface du prisme recouverte par un résidu pour les films SC Homogène et Batch et 25% pour le film SC Gradient). Même si l'on se trouve en dehors des conditions où le tack proprement dit peut être évalué, il est intéressant de noter à quel point les comportements des films diffèrent pour une composition globale identique : une teneur de 20% (molaire) seulement de MMA suffit à limiter fortement la capacité de déformation du film SC Gradient alors que cette capacité est très élevée pour le film Batch et que le film SC

Homogène perd sa cohésion (associé à la diminution simultanée de σ_{tack} et G_{tack} et au fait que la zone d'écoulement est atteinte, comme déjà indiqué par la courbe rhéologique).

Enfin, les films de PAEH Batch et PAEH SC montrent des valeurs de $\%S_{réel}$ et F_{tack} (ou σ_{tack}) similaires alors que les valeurs de G_{tack} et l_{max} sont supérieures pour les films Batch. Ces différences de comportement (liées aux structures locales) entre les deux types de PAEH sont particulièrement exaltées par les tests de tack. Dans le cas du PAEH SC, on met en évidence que la proportion élevée de chaînes engagées dans un réseau d'enchevêtrement nuit aux propriétés de tack, en diminuant la capacité d'allongement du polymère lors de l'étape de séparation.

Sur l'ensemble des matériaux testés, les films SC Homogène 40/60 et Batch 30/70 présentent les meilleures propriétés de tack, conjuguant convenablement les trois propriétés requises (adhésion instantanée, adhésion et cohésion). A l'inverse, les films SC Gradient développent ces propriétés indépendamment les unes des autres. Ce sont des matériaux à la fois rigides et manquant de cohésion. La compatibilisation par liaisons chimiques des domaines à propriétés contradictoires est donc de la plus grande importance lorsque l'on veut assurer la synergie de ces propriétés.

III-2 INFLUENCE DE LA COMPOSITION

L'influence de la composition du copolymère sur chacun des paramètres caractéristiques du tack a été examinée.

III-2-1 Aire de contact réelle ($\%S_{réel}$)

L'aire du prisme réellement entrée en contact avec la surface de l'adhésif augmente avec F_{AEH} (fraction molaire en unités AEH du copolymère) pour les trois types de films (*Figure V-16*). Plus le film est déformable, plus sa capacité à établir un bon contact augmente. Ainsi, des valeurs élevées du module élastique sont défavorables au $\%S_{réel}$.

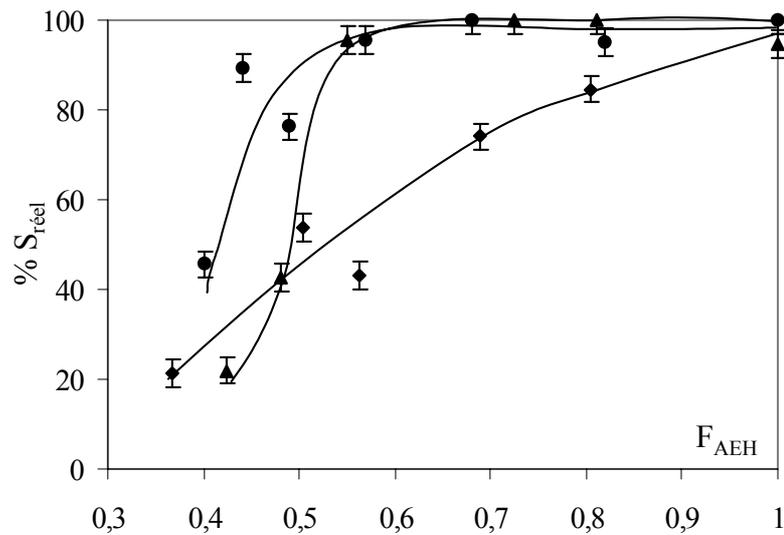


Figure V-16 : % $S_{réel}$ en fonction de F_{AEH} pour les films
 ● SC Homogène, ▲ Batch et ◆ SC Gradient

La comparaison à composition équivalente montre que le degré d'hétérogénéité de la structure des films influence également le % $S_{réel}$: celui-ci est très limité pour les films SC Gradient, expliquant en partie leurs mauvaises propriétés de tack ; pour les deux autres, il est proche de 100% pour $F_{AEH} > 0,55$, ce qui permet de comparer leurs propriétés de tack pour des conditions de mesure équivalentes.

III-2-2 Force de tack (F_{tack})

Pour les trois procédés, la force de tack passe par un maximum mais elle évolue de manières distinctes (*Figure V-17*). Pour les films SC Homogène et Batch, F_{tack} diminue brutalement après le maximum, jusqu'à atteindre des valeurs proches de celles caractéristiques du PAEH (60 N en Batch et 48 N en SC). Dans les deux cas, on constate l'existence d'une teneur critique en unités AEH (F_{AEH}^*) correspondant à la transition rupture adhésive / rupture cohésive. Comme le montre le *Tableau V-9*, les domaines de composition pour lesquels le tack se manifeste (entre le maximum de force et la zone de transition) s'étendent sur 0,25 unités F_{AEH} pour les deux films avec un décalage d'environ 0,12 unités, en accord avec la plus grande cohésion des films Batch.

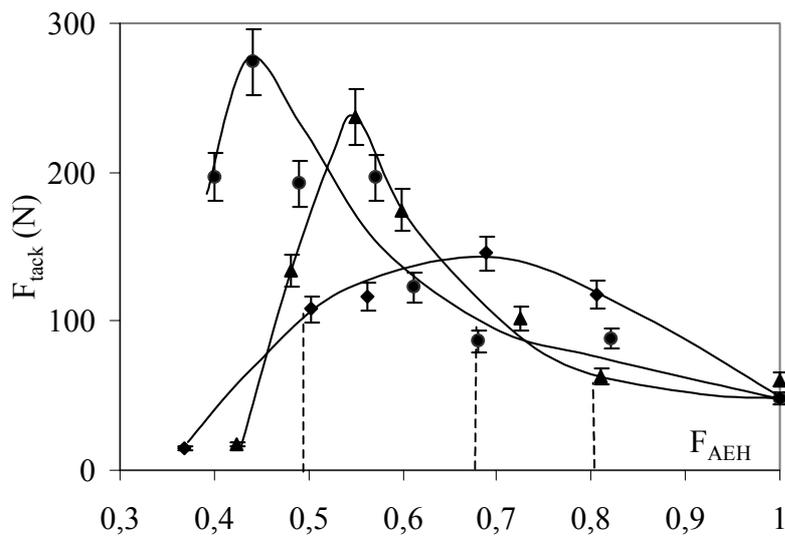


Figure V-17 : F_{tack} (N) en fonction de F_{AEH} pour les films ● SC Homogène, ▲ Batch et ◆ SC Gradient; - - - transition rupture adhésive / rupture cohésive

Tableau V-9 : Force de Tack maximale F_{tack} - composition correspondante F_{AEH}^{max} et composition critique F_{AEH}^* marquant la transition : rupture adhésive/cohésive

Procédé	F_{tack} (N)	F_{AEH}^{max}	F_{AEH}^*
SC Homogène	274	0,44	0,68
Batch	237	0,55	0,81
SC Gradient	146	0,69	0,50

Le comportement du film SC Gradient se distingue des deux précédents : la force de tack ne diminue pas brutalement après le maximum, alors que la rupture est cohésive dès que F_{AEH} atteint 0,5. Dans le domaine $0,5 < F_{AEH} < 1$, ce film allie donc des caractéristiques contradictoires de matériau cohésif (force de tack élevée), avec cependant des défauts de cohésion (rupture cohésive). La structure de ce film explique ce comportement puisque les domaines rigides, riches en unités MMA, donnent de la cohésion au matériau alors que la phase continue, riche en unités AEH, confère des propriétés de surface adhésives mais assorties d'une très faible cohésion.

III-2-3 Contrainte de tack (σ_{tack})

L'examen des valeurs de la contrainte de tack (σ_{tack}) permet de s'affranchir de la difficulté d'apprécier simultanément F_{tack} et $\%S_{réel}$ (Figure V-18). L'évolution de σ_{tack} se distingue de F_{tack} principalement pour le film SC Homogène (pas de maximum de σ_{tack} en raison de la très faible aire de contact réelle pour $F_{AEH} = 0,4$) : ce film a la capacité de développer du tack même pour de basses teneurs en unités AEH. Par ailleurs, la translation des trois courbes est bien marquée et permet de retrouver des valeurs de σ_{tack} identiques sur un large domaine de compositions (par exemple, $\sigma_{tack} = 1$ MPa, pour F_{AEH} égal, respectivement, à 0,64, 0,70 et 0,81 pour les procédés SC Homogène, Batch et SC Gradient). Pour $F_{AEH} > 0,55$, les valeurs de σ_{tack} sont ordonnées, en accord avec les valeurs du module de conservation, selon :

$$\sigma_{tack}(\text{SC Homogène}) < \sigma_{tack}(\text{Batch}) < \sigma_{tack}(\text{SC Gradient}).$$

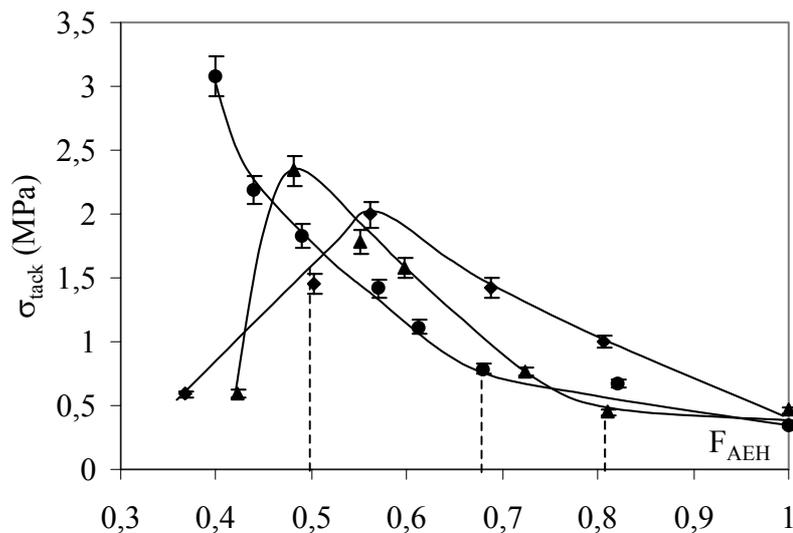


Figure V-18 : σ_{tack} en fonction de F_{AEH} pour les films ● SC Homogène, ▲ Batch et ◆ SC Gradient ; - - - transition rupture adhésive / rupture cohésive

Les résultats mettent bien en évidence l'influence de la structure des films sur les propriétés de tack. Il existe un lien entre le degré d'hétérogénéité à l'échelle submicronique et σ_{tack} . Plus l'hétérogénéité des films est marquée, moins la valeur maximale de σ_{tack} est élevée, en accord avec les niveaux respectifs des modules de cisaillement observés sur les courbes rhéologiques des films à température ambiante.

III-2-4 Energie de tack (G_{tack})

Les énergies de tack (G_{tack}) des films SC Homogène et Batch évoluent de manière analogue lorsque F_{AEH} augmente (Figure V-19) : elles passent par un maximum pour une composition légèrement inférieure à F_{AEH}^* , définissant ainsi la composition optimale pour le tack : F_{AEH}^{max} (cette composition assure le meilleur compromis entre les valeurs de σ_{tack} et G_{tack} , Tableau V-10). On note aussi que, pour $F_{AEH} > F_{AEH}^*$, G_{tack} diminue et tend vers les valeurs obtenues avec le PAEH (540 J/m^2 et 360 J/m^2 respectivement pour les procédés Batch et SC).

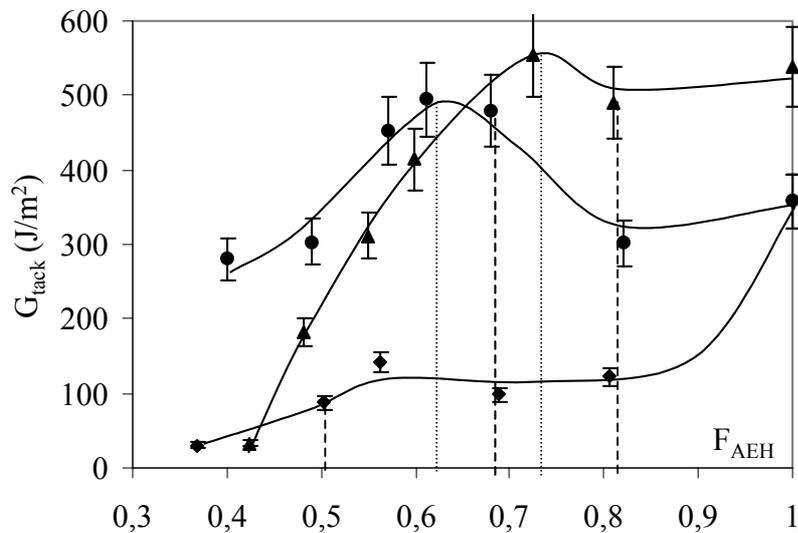


Figure V-19 : G_{tack} en fonction de F_{AEH} pour les films \blacktriangle Batch, \bullet SC Homogène et \blacklozenge SC Gradient ; --- transition rupture adhésive/rupture cohésive ; - - - - - F_{AEH}^{max}

Tableau V-10 : Composition optimale pour le tack (F_{AEH}^{max})
Energie de tack maximale et contrainte de tack correspondante

Procédé	F_{AEH}^{max}	G_{tack} (J/m^2)	σ_{tack} (MPa)
SC Homogène	0,61	495	1,11
Batch	0,72	555	0,77

Les films SC Gradient ne développent que de faibles énergies de tack. On distingue trois zones de valeurs de F_{AEH} :

- $F_{AEH} < F_{AEH}^*$: G_{tack} augmente jusqu'à atteindre un palier à 110 J/m^2 ,
- $F_{AEH}^* < F_{AEH} < 0,85$: G_{tack} est constante,
- $0,85 < F_{AEH}$: G_{tack} augmente jusqu'à atteindre le niveau du PAEH.

Par conséquent, le film SC Gradient ne possède pas de bonnes propriétés de tack : même pour de faibles F_{AEH} , la rupture est « cohésive » et G_{tack} demeure faible.

III-2-5 Allongement maximal (l_{max})

La capacité de déformation des films augmente avec F_{AEH} et est d'autant plus élevée que la séparation a lieu par fibrillation (dans ce cas, l_{max} représente l'allongement maximal subi par les fibrilles) (Figure V-20).

Le film SC Gradient ne se déforme que très peu sur l'ensemble du domaine de compositions étudié (lorsque F_{AEH} tend vers 1, le comportement rejoint celui du PAEH élaboré en Semi-Continu). Pour les films Batch et SC Homogène, l_{max} est très faible pour F_{AEH} inférieur à 0,5, puis augmente rapidement jusqu'à la composition optimale F_{AEH}^{max} et croît enfin jusqu'aux valeurs correspondantes au PAEH. Dans la zone où F_{AEH} est supérieur à 0,7, les films Batch ont une meilleure capacité d'élongation que les films SC Homogène en accord avec les indications des courbes rhéologiques : les films SC sont plus proches de l'état d'écoulement alors que les films Batch sont plus cohésifs.

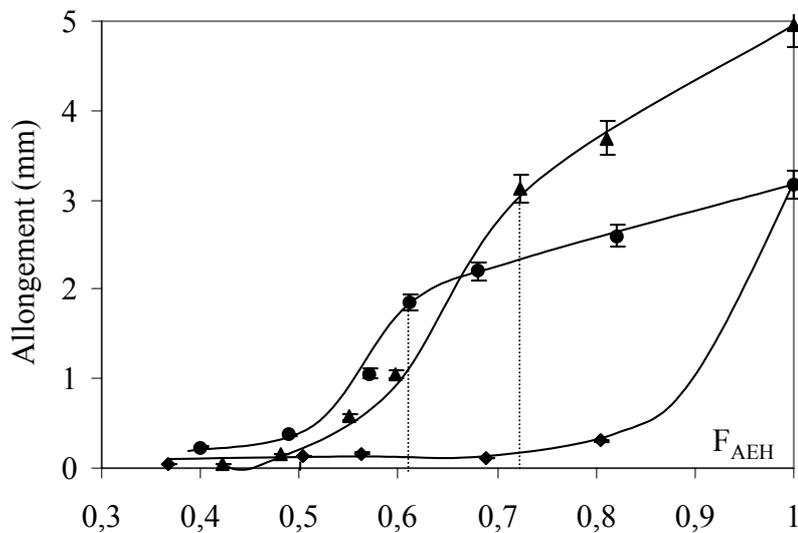


Figure V-20 : l_{max} en fonction de F_{AEH} pour les films ▲ Batch, ● SC Homogène et ◆ SC Gradient ; ----- composition optimale

III-3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'équivalence temps-température implique une influence déterminante de la température sur le tack. En illustration, l'évolution des paramètres de tack avec la température pour des films de compositions globales MMA/AEH égales à 60/40 et 40/60 est donnée Figures V-21 à V-26.

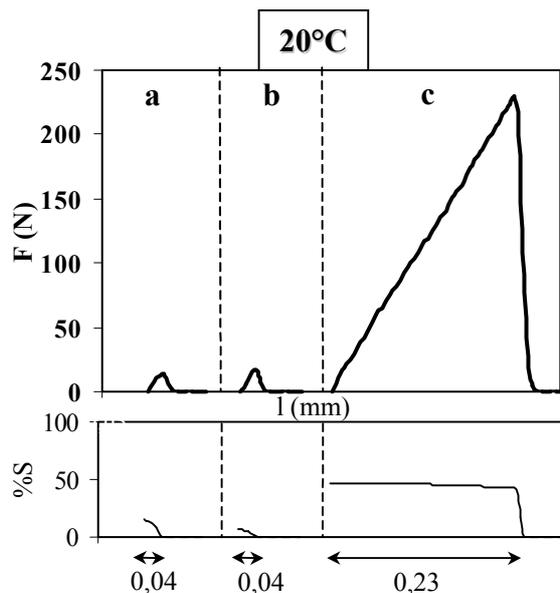


Figure V-21 : Tack à 20°C des films 60/40
a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

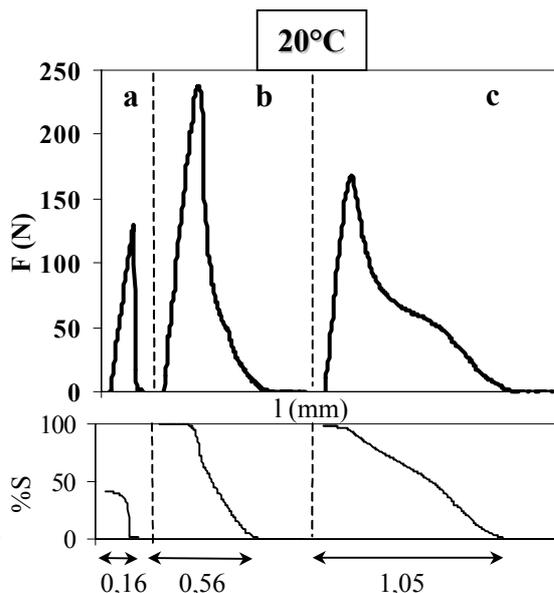


Figure V-22 : Tack à 20°C des films 40/60
a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

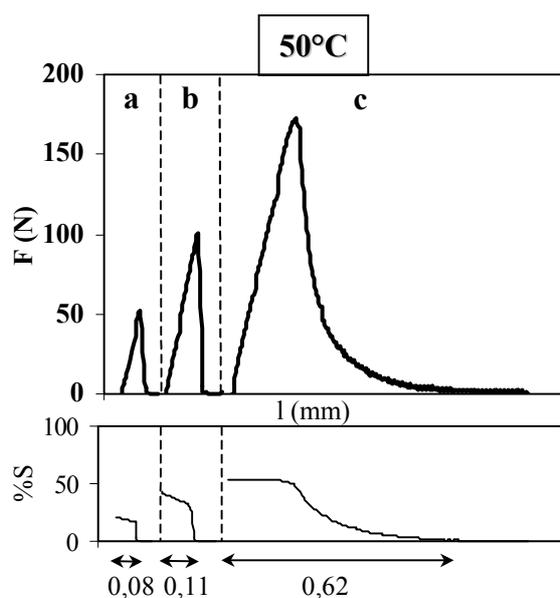


Figure V-23 : Tack à 50°C des films 60/40
a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

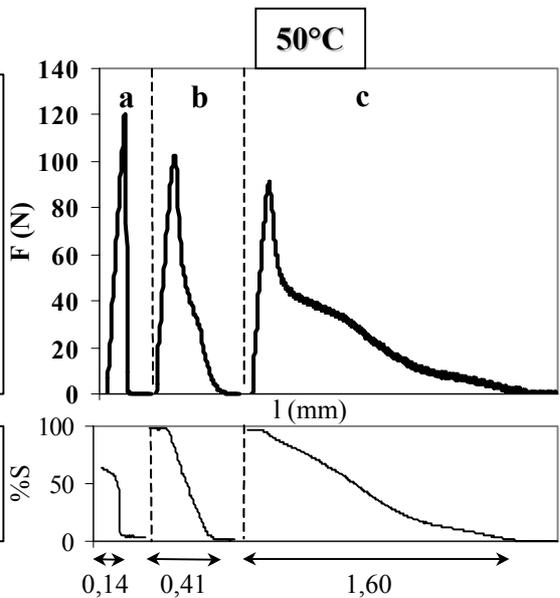


Figure V-24 : Tack à 50°C des films 40/60
a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

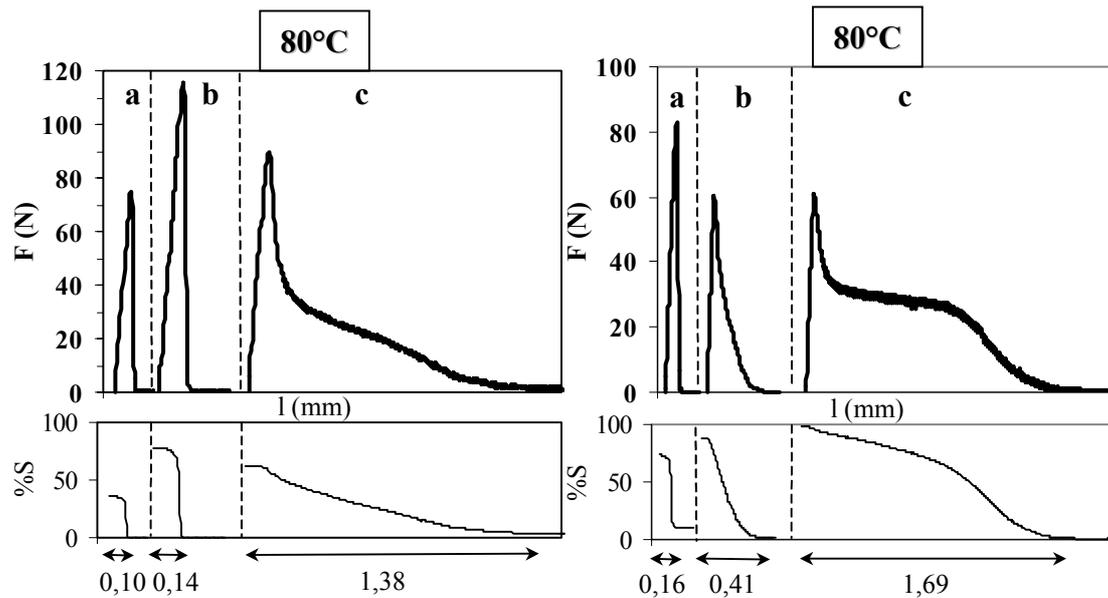


Figure V-25 : Tack à 80°C des films 60/40 **Figure V-26 :** Tack à 80°C des films 40/60
 a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène a) SC Gradient, b) Batch, c) SC Homogène

L'analyse des données est analogue à celle déjà effectuée à propos de la composition 50/50 (cf. Figures IV-13, IV-15 et IV-16), les trois compositions (60/40, 50/50 et 40/60) pouvant être retenues comme illustrant l'évolution de films qui, à 20°C, ont tous (indépendamment du procédé d'élaboration des latex) un comportement cohésif. Dans ce cas, l'augmentation de la température a pour objectif une diminution des modules élastiques, susceptible de favoriser le développement de propriétés de tack.

Quels que soient la composition et le procédé d'élaboration du film, on observe une augmentation de l'aire réelle de contact avec la température, mais cette aire reste faible pour les films de composition globale 60/40. Une nouvelle fois, on vérifie que la capacité de déformation sous contrainte du film varie à l'inverse du module élastique.

Par ailleurs, l'ensemble des courbes permet de délimiter différentes zones correspondant aux trois types de ruptures (Figure V-27) : rupture adhésive (pour une rupture interfaciale adhésif/prisme), rupture cohésive (pour une rupture au sein de la masse adhésive) et rupture interfaciale adhésif/support aluminium (toujours couplée avec une rupture cohésive). Les zones de transition entre deux modes de rupture sont représentées à partir des données expérimentales (lorsque les deux modes sont rencontrés pour une même série de mesure) ou de points intermédiaires entre deux modes de rupture observés expérimentalement.

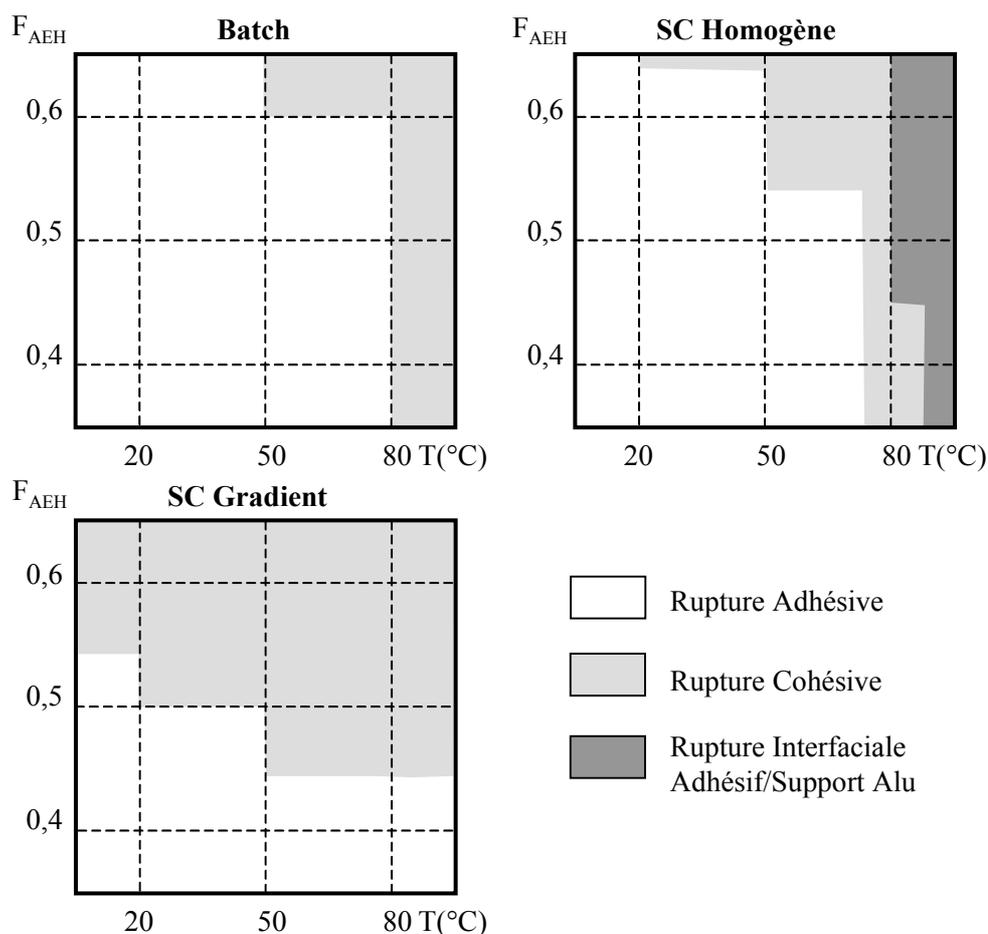


Figure V-27 : Zones de transition du mode de rupture pour les films Batch, SC Homogène et SC Gradient 60/40, 50/50 et 40/60 en fonction de la température

L'augmentation de la température apparaît très favorable aux films SC Homogène pour les trois compositions (*Tableau V-II*). L'énergie de tack est quasiment constante entre 20°C et 50°C et est multipliée par 1,5 entre 50°C et 80°C. L'allongement maximal des films est multiplié par 2,5 pour chaque intervalle de 30°C, hormis pour le film de composition 40/60 pour lequel l'allongement maximal, déjà élevé à 20°C, diminue légèrement avec la température. Alors qu'à 20°C, seuls les films 40/60 subissent une séparation par fibrillation, ce mode de rupture a lieu, dès 50°C, quelle que soit la composition. Enfin, les paramètres F_{tack} et σ_{tack} diminuent à peu près de moitié entre 20°C et 80°C pour les trois compositions, l'élévation de température entraînant (en accord avec les courbes rhéologiques) une diminution du module élastique. Les ruptures, cohésives pour les températures supérieures ou égales à 80°C, sont accompagnées de ruptures interfaciales adhésif/support aluminium : ceci témoigne de la très grande capacité de déformation de la totalité de l'épaisseur des films, accompagnée, à partir de cette température, de très bonnes propriétés d'adhésion.

Tableau V-11 : Paramètres de tack des films SC Homogène en fonction de la température

T (°C)	F _{AEH}											
	0,4				0,5				0,6			
	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)
20	3,0	351	57	0,23	1,83	251	76	0,37	1,11	224	80	1,05
50	1,93	348	65	0,62	1,08	221	84	0,74	0,65	243	98	1,60
80	0,94	454	82	1,38	0,70	483	96	2,4	0,50	332	97	1,69

Les films Batch et SC Gradient ont des évolutions analogues de leurs paramètres de tack avec la température (Tableaux V-12 et V-13) ; en revanche, leurs modes de séparation sont différents.

Tableau V-12 : Paramètres de tack des films Batch en fonction de la température

T (°C)	F _{AEH}											
	0,4				0,5				0,6			
	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)
20	0,59	33	22	0,04	2,3	182	43	0,16	1,57	223	80	0,56
50	1,44	79	54	0,11	1,56	163	56	0,18	0,73	125	90	0,41
80	0,94	76	87	0,14	0,71	87	79	0,30	0,53	74	94	0,34

Tableau V-13 : Paramètres de tack des films SC Gradient en fonction de la température

T (°C)	F _{AEH}											
	0,4				0,5				0,6			
	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	%S _{réel}	l_{max} (mm)
20	0,59	31	21	0,04	1,45	87	54	0,13	2,0	142	43	0,16
50	1,55	86	23	0,08	1,18	81	67	0,14	1,25	90	68	0,14
80	1,24	66	45	0,10	0,67	52	90	0,12	0,75	43	82	0,12

Pour un rapport MMA/AEH égal à 60/40, l'élévation de température est favorable au développement du tack. En raison de la très grande rigidité des films, leurs propriétés de tack à 20°C sont quasiment nulles ; en revanche, à 80°C, les films aussi bien Batch que SC Gradient ont une capacité de déformation multipliée respectivement par 3,5 et 2,5. G_{tack} est plus que doublé et σ_{tack} passe par un maximum à 50°C. En revanche, on se situe à 80°C à la

température de transition entre rupture adhésive et rupture cohésive pour le film Batch alors que le film SC Gradient subit une rupture purement adhésive. Dans les deux cas le niveau de tack reste faible devant celui atteint, à composition équivalente, par les films SC Homogène.

Pour les compositions 50/50 et 40/60, l'élévation de la température a un effet néfaste sur le tack des films Batch et SC Gradient : l'ensemble des paramètres de tack diminue (à l'exception de $\%S_{réel}$ et l_{max} du film Batch 50/50). Les films SC Gradient subissent une rupture cohésive pour ces deux compositions dès 20°C, à la différence des films Batch pour lesquels la rupture est adhésive ou à la transition rupture adhésive/rupture cohésive aussi bien à 50°C qu'à 80°C.

III-4 INFLUENCE DE LA STRUCTURE LOCALE DES CHAINES SUR LE TACK

Les effets de la température sur les propriétés de tack (évaluées à 20°C, 50°C et 80°C) ont également été examinés pour les différentes variantes de films Batch 50/50 : Batch, Batch + CTA (synthèse du latex en présence de dodécane-thiol comme agent de transfert) et SC Batch (simulation en semi-continu de la dérive de composition spontanément observée en Batch) (*Figure V-28*).

Tableau V-14 : Tack des films 50/50 Batch + CTA et SC Batch en fonction de la température

T (°C)	Batch + CTA				SC Batch			
	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	$\%S_{réel}$	l_{max} (mm)	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	$\%S_{réel}$	l_{max} (mm)
20	0,95	82,8	63	0,16	2,78	284	52	0,23
50	0,57	43,9	97	0,30	1,60	170	55	0,33
80	0,40	46,2	100	0,33	0,78	96	84	0,44

Les paramètres de tack du film Batch sont globalement supérieurs à ceux du film Batch + CTA et légèrement inférieurs à ceux du film SC Batch (*Tableau V-14*). A 20°C, le film SC Batch se comporte comme un matériau de forte cohésion (F_{tack} élevée, impliquant G_{tack} élevée, avec une rupture brutale). Lorsque la température augmente, les propriétés de tack du film SC Batch diminuent et deviennent équivalentes à celles du film Batch, excepté pour le paramètre l_{max} qui est 1,5 fois plus élevé (comportement prévisible si l'on se réfère aux courbes rhéologiques des deux matériaux).

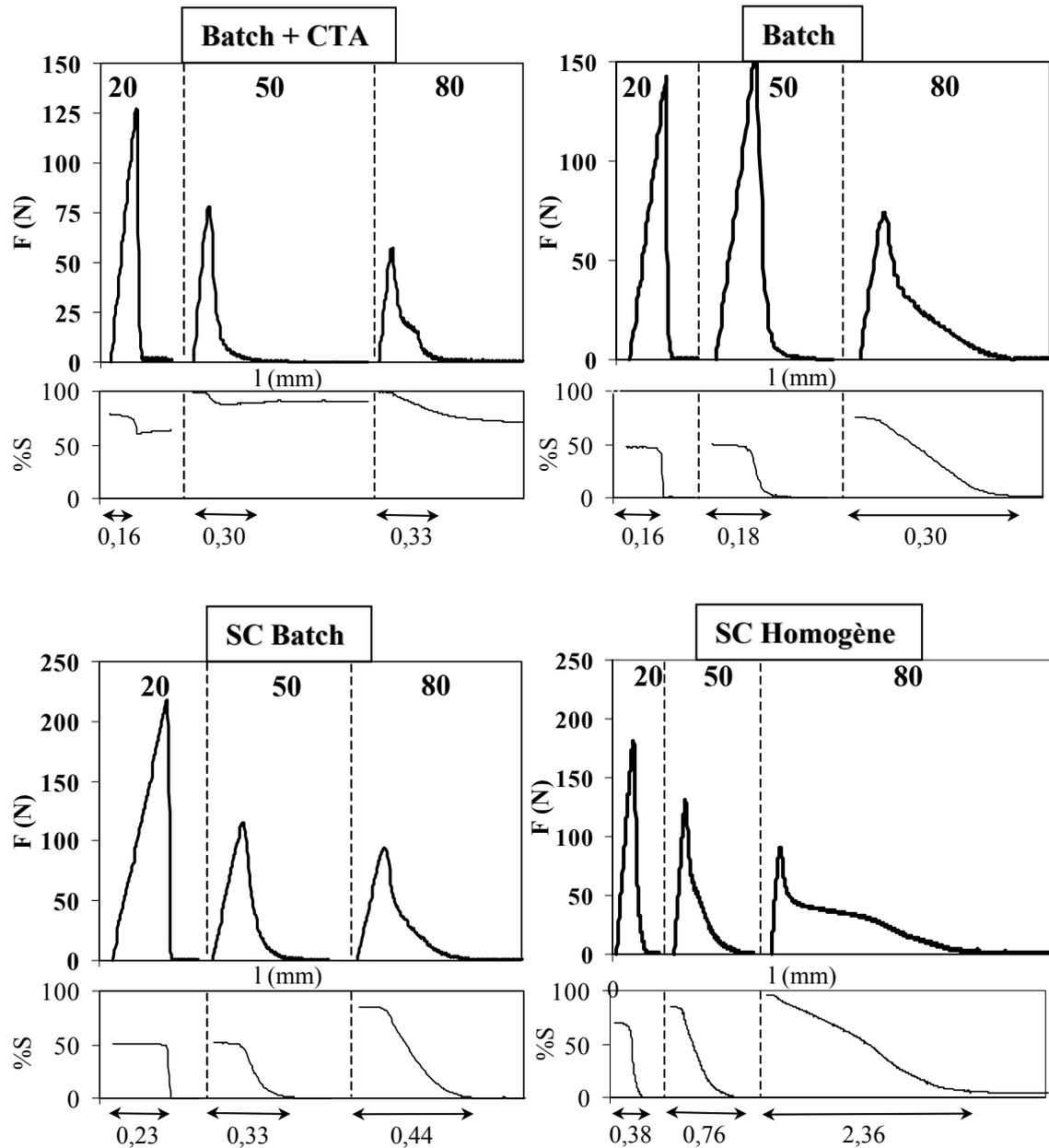


Figure V-28 : Courbes de Tack des films 50/50 Batch, Batch + CTA, SC Batch et SC Homogène (pour comparaison) à 20°C, 50°C et 80°C

Le film Batch + CTA (chaînes courtes sans possibilité d'enchevêtrement) n'a pas de propriété de tack ; la rupture est cohésive avec de grandes quantités de résidus à la surface du prisme en fin de test (cet effet est accentué lorsque la température augmente). A la surface du film se forment, pendant la séparation, de nombreux filaments très fins qui n'ont pas de cohésion et se comportent comme un liquide visqueux. De plus, à 20°C, $\%S_{réel}$ est inférieur à 100% : le film est donc rigide dans son épaisseur mais possède des chaînes de faible masse, riches en AEH, qui migrent en surface et sont à l'origine de la formation des petits filaments.

En comparant les résultats obtenus avec les films SC Batch et SC Homogène (*Tableau V-15*), on constate que les propriétés de tack sont tout à fait différentes, alors que les modules sont quasiment équivalents à partir de 50°C . Ainsi, les données de rhéologie et de tack sont complémentaires, impliquant, pour les premières, de petites déformations pouvant être corrélées avec la phase de déformation homogène du film et, pour les secondes, de grandes déformations (jusqu'à 2,4 mm) généralement accompagnées du phénomène de fibrillation.

Tableau V-15 : Paramètres de tack du film 50/50 SC Homogène en fonction de la température

T (°C)	SC Homogène			
	σ_{tack} (MPa)	G_{tack} (J/m ²)	% $S_{réel}$	l_{max} (mm)
20	1,83	251	76	0,38
50	1,08	221	84	0,76
80	0,70	483	96	2,4

IV CORRELATIONS RHEOLOGIE – PROPRIETES DE TACK

L'ensemble de nos études nous permet d'établir des corrélations entre :

- Procédé d'élaboration des latex MMA-AEH
- Structure
 - moléculaire (copolymères)
 - mésoscopique (particules du latex)
 - macroscopique (morphologie des films)
- Comportement thermomécanique des films
- Propriétés de tack

A travers un exemple (composition 50/50), nous avons montré comment les relations entre les structures et les propriétés peuvent être quantifiées en introduisant la notion de fenêtre viscoélastique. Même si les courbes rhéologiques renseignent sur le comportement des films aux petites déformations quand les tests de tack supposent des déformations très importantes (notamment quand il y a fibrillation), les valeurs des modules de conservation et de perte (G' et G'') aux fréquences caractéristiques du test de tack (mise en contact : $f_2 = 0,2$ Hz ; séparation : $f_1 = 2,5$ Hz) permettent de prévoir les propriétés de tack.

Pour corréler Rhéologie et Tack, nous avons établi des fenêtres viscoélastiques pour l'ensemble de nos résultats. Nous évoquons ci-dessous l'analyse de l'influence, sur ces diagrammes, du paramètre clé que constitue la composition des copolymères ainsi que l'influence de la température.

IV-1 INFLUENCE DE LA COMPOSITION

Les fenêtres viscoélastiques sont représentées pour l'ensemble des films étudiés sur les *Figures V-29 à V-31*.

Rappel : le principe d'établissement de la fenêtre viscoélastique consiste à tracer le diagramme $G'' = f(G')$ et d'y porter les points de coordonnées $G''_{f1}-G'_{f1}$, $G''_{f1}-G'_{f2}$, $G''_{f2}-G'_{f1}$, $G''_{f2}-G'_{f2}$, qui définissent un domaine rectangulaire caractéristique du matériau analysé.

D'un point de vue général, le domaine se déplace logiquement vers des valeurs de modules élevées (angle supérieur droit) lorsque le copolymère s'enrichit en unités MMA. Cette évolution est d'autant plus marquée que la structure du film est hétérogène. Ainsi, les modules des films SC Homogène augmentent de moins d'un ordre de grandeur sur la gamme de compositions étudiée alors qu'ils augmentent pratiquement de deux ordres de grandeur pour les films SC Gradient. Dans ces conditions, on balaie une plage plus importante de modules pour les films Batch et SC Gradient que pour les films SC Homogène.

IV-1-1 Films SC Gradient (*Figure V-29*)

Comme observé expérimentalement pour les films comprenant plus de 30% molaire de MMA, les valeurs des modules sont trop élevées pour le développement de propriétés de tack (*cf. Figure V-15*). Pour les films plus riches en AEH, les valeurs des modules semblent en accord avec les critères de tack (valeurs de G' et G'' autour de 10^5 Pa) alors que le comportement demeure celui d'un film rigide ($G' \gg G''$) n'ayant que de très médiocres propriétés adhésives. *En conséquence, il apparaît nécessaire, pour établir des corrélations entre les propriétés de tack et de rhéologie, de prendre en compte non seulement la position mais aussi l'aire des fenêtres viscoélastiques.*

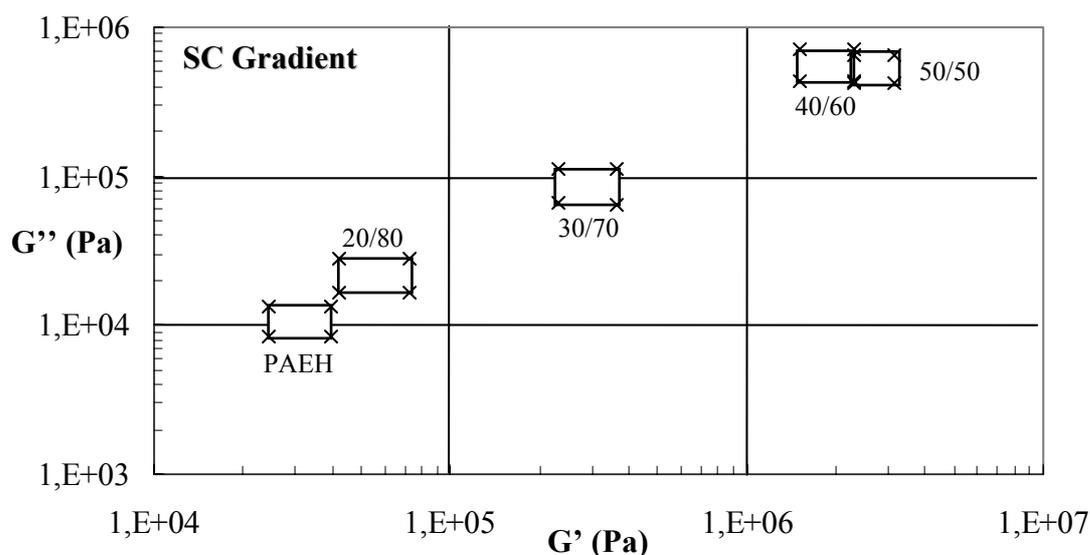


Figure V-29 : Fenêtres viscoélastiques des films SC Gradient (compositions 50/50 à 0/100)

Cette aire est particulièrement faible pour les films SC Gradient pour lesquels les valeurs des modules dépendent peu de la fréquence et restent proches les unes des autres aux fréquences caractéristiques du test de tack. Pour ces films, les valeurs de G' et G'' ne permettent pas d'accéder à un domaine où le compromis entre adhésion (G'' élevé – G' faible) et cohésion (G'' faible – G' élevé) puisse être assuré. Le comportement des films SC Gradient témoigne à nouveau de la grande influence des microdomaines riches en MMA sur les propriétés mécaniques.

IV-1-2 Films SC Homogène (Figure V-30)

Une augmentation de la proportion d'unités MMA dans les films SC Homogène entraîne une élévation de l'aire des fenêtres viscoélastiques ainsi que leur translation vers des modules de conservation et de perte plus élevés. Ces modules se situent entre 10^4 et 10^5 Pa pour les films comportant moins de 50% d'unités MMA ; au delà de ce pourcentage, ils sont supérieurs à 10^5 Pa. En rapprochant ces données des allures des courbes de tack, on constate que tous les films comportant moins de 50% d'unités MMA se séparent par fibrillation, avec un optimum des propriétés de tack (F_{tack} , G_{tack} , l_{max} , $\%S_{réel}$) pour la composition 40/60. Cette composition peut être associée à des valeurs de modules élastique et de perte respectivement de l'ordre de $9 \cdot 10^4$ Pa et $4 \cdot 10^4$ Pa qui paraissent optimales. Ces valeurs définissent une fenêtre dont l'aire est suffisamment élevée, délimitée par des modules intermédiaires entre ceux, trop élevés, des films 50/50 et ceux, trop faibles, des films 30/70 (en limite de rupture adhésive).

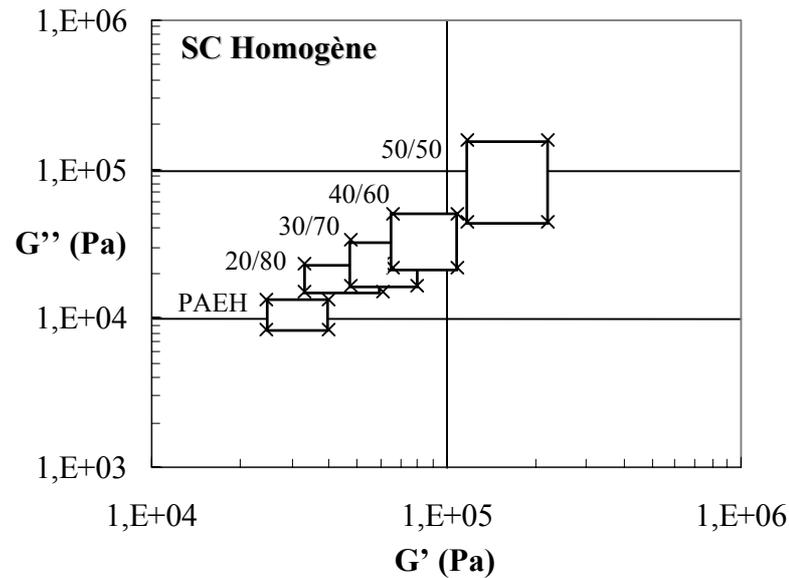


Figure V-30 : Fenêtres viscoélastiques des films SC Homogène (compositions 50/50 à 0/100)

IV-1-3 Films Batch (Figure V-31)

L'évolution des fenêtres viscoélastiques des films Batch avec la composition est identique à celle observée pour les films SC Homogène ; les domaines des modules sont cependant plus étendus vers des valeurs élevées de G' et G'' . Les valeurs optimales des modules de conservation et de perte déterminées pour les films SC Homogène se trouvent dans ce cas dans la fenêtre viscoélastique du film de composition MMA/AEH = 30/70. Elles sont associées à l'apparition de fibrilles au cours de la phase de séparation des tests de tack.

On observe par ailleurs, que les fenêtres des films de composition 50/50 (**a** : Batch ; **b** : Batch + CTA et **c** : SC Batch) sont toutes comparables. De manière corollaire, l'allure des courbes de tack de ces trois films est la même (comportement de matériaux à module élastique élevé) avec, pour le film SC Batch (dont les valeurs de modules sont légèrement plus faibles), une meilleure capacité d'élongation lors de la séparation.

Mais il est à noter que les ruptures cohésives des films Batch + CTA ne peuvent être décelées par le simple examen des fenêtres viscoélastiques, ce qui nécessite de prendre certaines précautions avant de tirer des conclusions ou de "prédire" les propriétés de tack.

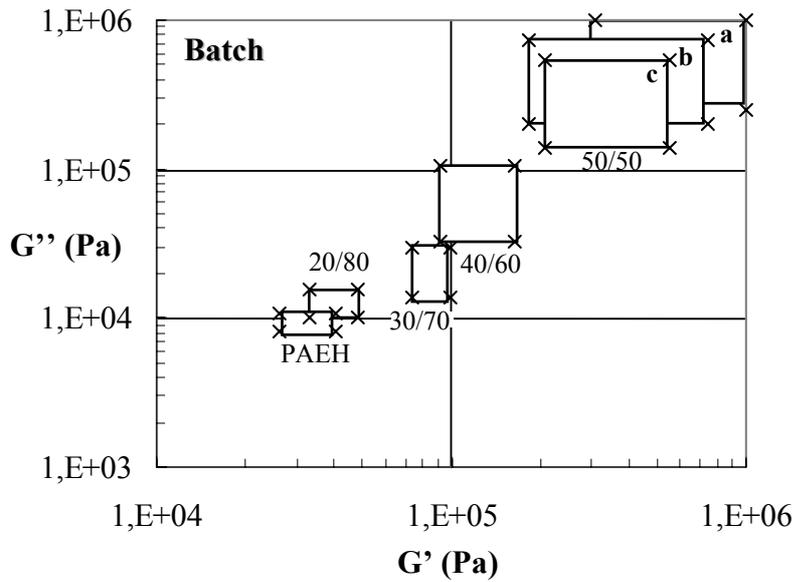


Figure V-31 : Fenêtres viscoélastiques des films Batch (compositions 50/50 à 0/100)
 a : Batch ; b : Batch+CTA ; c : SC Batch

IV-2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les fenêtres viscoélastiques des films de composition 50/50 élaborés par les procédés Batch, Batch + CTA et SC Batch sont représentées pour des températures de mesure égales à 20°C , 50°C et 80°C (Figure V-32).

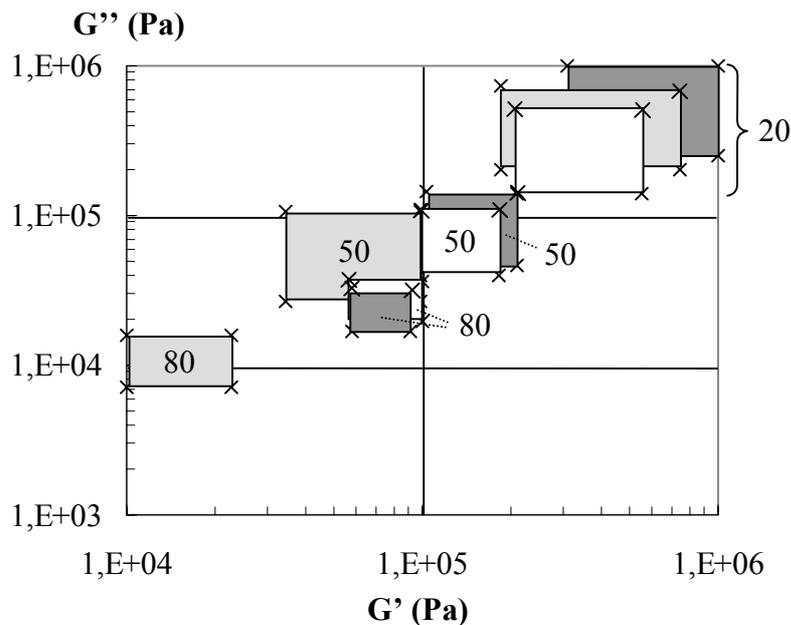


Figure V-32 : Fenêtres viscoélastiques des films 50/50 à 20°C , 50°C et 80°C : ■ Batch, ■ Batch + CTA, □ SC Batch

On constate que les films Batch et SC Batch ont des fenêtres d'autant plus proches que la température est élevée, ce qui se traduit par des propriétés de tack quasi équivalentes à 80°C (se situant dans le domaine optimal et correspondant à l'apparition effective de fibrilles lors du processus de séparation). La capacité de déformation du film SC Batch est toujours supérieure, en rapport avec les valeurs plus basses des modules G' et G'' sur la gamme des fréquences appliquées lors du test de tack.

Par ailleurs, les modules des films Batch + CTA varient fortement avec la température (diminution importante du fait des faibles masses molaires) et avec la fréquence (l'aire décrite par les fenêtres reste importante). Le domaine à 50°C recouvre ceux des films Batch et SC Batch à 80°C, mais il se distingue par des modules G'' beaucoup plus élevés, à l'origine de la faible élasticité du matériau (F_{tack} faible). A 80°C, le film présente de très faibles modules, en dehors du domaine adapté au développement de propriétés de tack.

V CONCLUSION

La représentation des fenêtres viscoélastiques des films de diverses compositions permet de mettre en évidence un domaine de valeurs des modules de conservation et de perte, centré sur le point de coordonnées $(G'^* ; G''^*) = (9.10^4 \text{ Pa} ; 4.10^4 \text{ Pa})$ pour lequel les propriétés de tack sont optimales. Ce domaine est atteint pour une composition critique F_{AEH}^* du copolymère (déjà déterminée expérimentalement par les tests de tack) qui correspond au meilleur compromis entre les propriétés d'adhésion et de cohésion des films. Dans le domaine optimal, la courbe de tack se caractérise par une force maximale (F_{tack}) élevée, associée à l'apparition de fibrilles dont la grande capacité d'élongation conduit à une énergie de tack particulièrement élevée.

Quand on sort du domaine de tack optimal, le film tend :

- soit vers un matériau totalement élastique avec une force de tack très élevée couplée à une faible capacité de déformation (films de composition globale $F_{AEH} < F_{AEH}^*$, ayant des modules de conservation et de perte supérieurs à G'^* et G''^*),
- soit vers un matériau en limite de cohésion (tendance à la rupture cohésive), pour lequel F_{tack} est faible et reste associé à une énergie de tack moyenne grâce à la

formation de fibrilles lors de la séparation (films de composition globale $F_{AEH} > F_{AEH}^*$, ayant des modules de conservation et de perte inférieurs à G'^* et G''^*).

Notre étude montre également qu'une aire importante de la fenêtre viscoélastique peut être associée à un bon niveau de tack. En effet, elle signifie que les modules du film (G' comme G'') ont une plage de variations étendue entre les deux fréquences caractéristiques des essais de tack :

- lors de la mise en contact (à la fréquence f_2), le film peut se trouver dans un état voisin de l'écoulement, favorable au bon mouillage du poinçon du pégosimètre (bonne déformabilité et bonne capacité d'établissement d'interactions d'adhésion),
- lors de la séparation (à la fréquence f_1), le film peut se trouver dans un état se rapprochant de la zone de transition vitreuse, favorable à un comportement cohésif et convenablement élastique. Pour les films que nous avons élaborés, les fréquences appliquées expérimentalement décrivent environ une décade. Idéalement, chacune des bornes doit correspondre à un domaine rhéologique précis : la variation des modules avec la fréquence étant peu marquée pour les films SC Gradient, les fenêtres viscoélastiques sont étroites et les propriétés de tack mauvaises ; inversement, les modules des films SC Homogène et Batch se situent dans des domaines larges, à l'origine de "bonnes" propriétés de tack, même avec des quantités importantes de MMA (cas des films Batch).

En dernier lieu, nous voulons revenir sur le fait que l'approche de prédiction du tack par la fenêtre viscoélastique, ne met pas en évidence les conditions dans lesquelles la rupture (dans la phase de séparation) est adhésive ou cohésive. Il y a là une limite qu'un examen approfondi des courbes rhéologiques et des données des tests de tack peut seul permettre d'éviter et qui, de plus, constitue le meilleur outil pour la compréhension et la maîtrise, sur les plans théorique et pratique, du phénomène de tack.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail a consisté à élaborer des Adhésifs Sensibles à la Pression intrinsèques (non formulés) modèles, permettant d'établir des corrélations directes entre les caractéristiques moléculaires et structurelles bien définies de ces matériaux et leurs propriétés de tack (niveau d'adhésion instantanée de matériaux cohésifs).

L'analyse des données de la littérature scientifique et technique nous a permis de définir des critères de tack et de déterminer des systèmes polymères capables d'y répondre. Nous avons alors retenu pour la préparation des PSA modèles, la synthèse par polymérisation radicalaire en émulsion de copolymères du méthacrylate de méthyle (MMA) et de l'acrylate de 2-éthylhexyle (AEH). L'idée était de cumuler les propriétés, *a priori* contradictoires, du polyMMA, favorable à la cohésion, et du polyAEH, favorable à l'adhésion instantanée. Une approche expérimentale simple, basée sur la copolymérisation en système thermodynamique fermé (procédé "Batch") de mélanges équimolaires MMA-AEH, a dégagé les conditions optimales de synthèse sur le plan de la nature et des concentrations respectives des réactifs : amorceur, tensio-actif, (co)monomères, agent de transfert. Elle a permis de comprendre et maîtriser les paramètres clés de la copolymérisation : rapports de réactivité des monomères, solubilités dans les différentes phases du milieu réactionnel, cinétiques de réaction. Le principal résultat est la mise en évidence d'une dérive de la composition instantanée des chaînes formées au cours de la conversion (enrichissement en unités AEH), qui se traduit, au niveau des particules de latex formées, par des hétérogénéités de la distribution de la composition chimique : cœur des particules rigide, riche en unités MMA, et évolution progressive vers des enveloppes "molles", riches en unités AEH.

Pour contrôler la structuration des particules de latex, nous avons alors évolué vers des procédés en système ouvert, avec une addition en "Semi-Continu" (SC) des réactifs, visant à former des chaînes dont la composition instantanée soit identique à celle de l'alimentation en monomères. Cette composition est constante pour le procédé "SC Homogène" ; elle s'enrichit graduellement en unités AEH pour le procédé "SC Gradient". Nous nous sommes assuré la maîtrise de la distribution de composition des particules en mettant au point des conditions de synthèse adaptées : mise en œuvre des réactifs en régime affamé (débit des réactifs tel qu'ils ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel), maintien d'un nombre constant des particules polymères pendant toute la durée de la synthèse (addition optimisée de l'agent émulsifiant). Les procédés SC nous donnent le contrôle cinétique de la structuration des particules de latex. Les latex SC Homogène, à base de chaînes de type copolymère statistique, sont constitués de particules homogènes en composition ; les latex SC Gradient montrent une très large hétérogénéité correspondant, au cœur des particules, à des segments de chaînes très riches en unités MMA et, à la périphérie, à des segments de polyAEH.

Nous avons vérifié la possibilité de préparer des latex structurés à volonté en favorisant ou en éliminant, par le seul procédé de synthèse, le degré de ramification ou/et d'enchevêtrement des chaînes copolymères (en programmant les masses molaires entre enchevêtrements), en imposant la dérive de composition des particules (procédé SC Batch), en jouant sur les masses molaires (procédé Batch+CTA, en présence d'un agent de transfert) et, surtout, en élargissant les synthèses à des proportions relatives des deux comonomères couvrant des domaines de composition de 60/40 à 0/100 en MMA/AEH permettant d'accéder à des propriétés de tack. Ainsi, cette étude des différents procédés de synthèse nous a permis de disposer d'échantillons de latex de structure bien contrôlée, balayant toute la gamme des degrés d'hétérogénéité, au niveau mésoscopique, et la plage la plus large des compositions en unités complémentaires MMA (pour la cohésion) et AEH (pour l'adhésion instantanée). En parallèle, nous avons aussi obtenu tous les éléments de corrélation entre procédé de synthèse et architecture des particules de latex.

Pour caractériser les produits de nos synthèses en tant que PSA, nous avons préparé des films, par simple coalescence des particules. Les caractérisations physico-chimiques ont indiqué que la morphologie de ces films est en accord avec le degré d'hétérogénéité des particules de latex. La recherche de corrélations entre les propriétés d'usage (comportement

thermomécaniques et tack), la structure des particules et le procédé de synthèse a donc pu être entreprise.

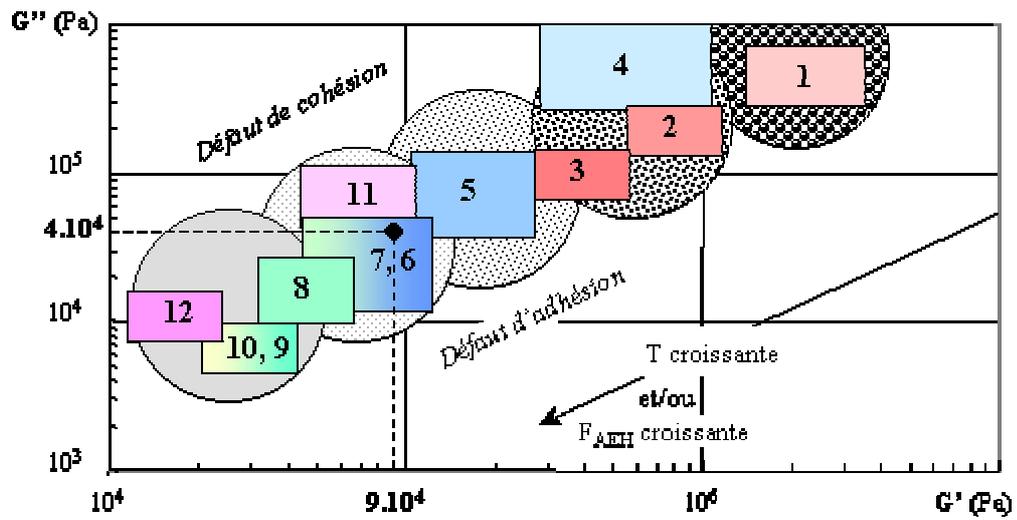
Notre première approche systématique a concerné les films de même composition molaire (MMA/AEH 50/50) issus de latex élaborés suivant les divers procédés mis au point. Tant pour les propriétés rhéologiques [modules de conservation G' et de perte G'' et leur rapport $\tan\delta$, paramètres des courbes maîtresses reflétant l'équivalence temps (ou fréquence, ou vitesse de sollicitation) – température] que pour les paramètres de tack (force F_{tack} , contrainte σ_{tack} , énergie G_{tack} , aire "mouillée" effective $\%S_{réel}$, allongement l_{max}), le comportement des films est conditionné par la structuration des latex. De manière générale, le tack est favorisé par la limitation de la largeur de distribution des compositions chimiques. A température ambiante, la présence de domaines riches en unités MMA donne trop de cohésion aux films SC Gradient, qui ont ainsi des comportements médiocres lors des tests mécaniques de pelage et des tests de tack. En outre, l'incompatibilité entre les chaînes riches en MMA et les chaînes riches en AEH induit une faible stabilité de ce type de matériau devant le phénomène de ségrégation de phase. Les films SC Homogène assurent un bon compromis entre les propriétés d'adhésion et de cohésion ; leur mode de séparation de type rupture adhésive, donne lieu au phénomène de fibrillation (avec F_{tack} et G_{tack} simultanément élevés). Les films Batch (constitués de domaines riches en unités MMA qui leur donnent un rappel élastique élevé, totalement compatibilisés avec une phase continue "molle" par des chaînes dont la composition s'enrichit progressivement en unités AEH) ont, quant à eux, un comportement intermédiaire.

L'extension aux films de compositions globales différentes, dans des conditions de température variables, a confirmé la corrélation entre procédé de synthèse, structure des particules de latex, morphologie des films et propriétés d'usage. Pour chaque type de film et pour chaque degré d'hétérogénéité, une fraction molaire critique F_{AEH}^* peut être déterminée, marquant la transition, lors du décollement, d'une rupture adhésive (franche et sans résidu) vers une rupture cohésive (affectant le volume du film plutôt que sa surface). Au delà de cette teneur, la cohésion du matériau devient insuffisante et les propriétés de tack, qui se résument alors à de l'adhésion instantanée assimilable à la "pégosité", n'ont plus de signification. En revanche, pour une composition optimale F_{AEH}^{max} (légèrement inférieure à F_{AEH}^*), les valeurs de G_{tack} sont maximales et correspondent à un mode de séparation idéal, de type adhésif avec formation de fibrilles.

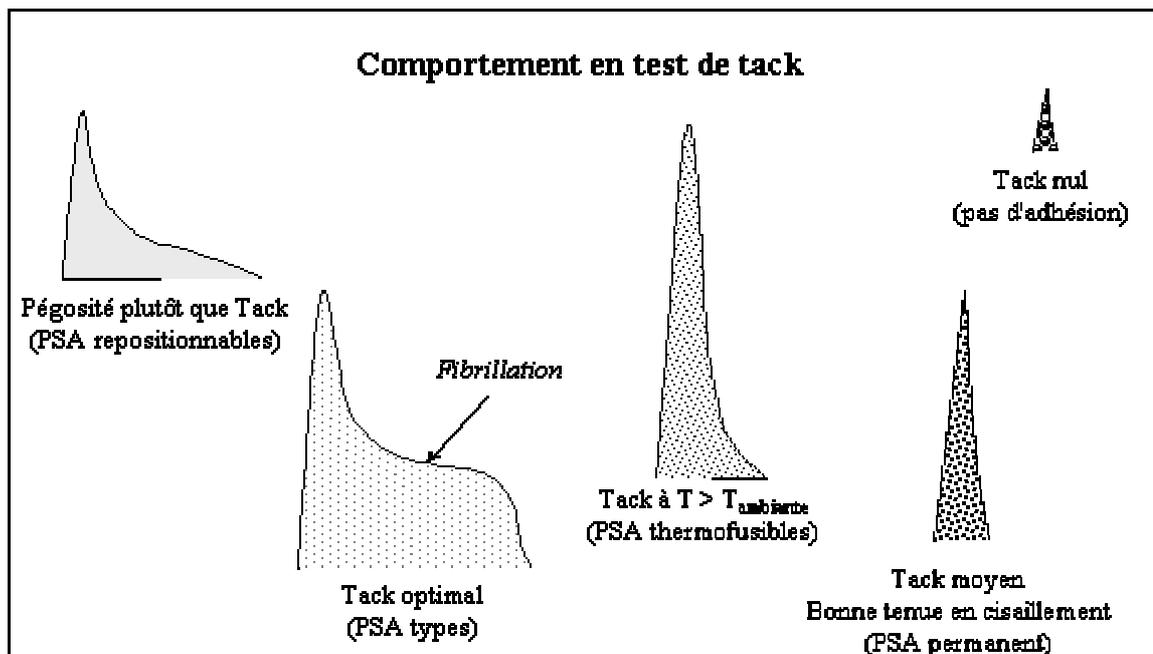
Une part importante de notre travail a consisté à établir des parallèles entre les propriétés de tack (concernant la zone superficielle des films et correspondant, lors des tests, à de grandes déformations) et le comportement rhéologique (concernant le volume des films et correspondant, lors des mesures, à de petites déformations). Les valeurs des modules de conservation G' et de perte G'' aux fréquences caractéristiques des tests de tack (traduction des vitesses de mise en contact PSA/substrat f_2 , puis de décollement f_1) permettent de situer, dans un diagramme $G'' = f(G')$, la fenêtre viscoélastique caractéristique des matériaux. La position de ce domaine, son aire (liée aux plages de variation des modules entre les deux fréquences du test de tack), les variations avec la température, permettent de prédire le tack à partir des caractéristiques rhéologiques. En particulier, la composition optimale F_{AEH}^{max} , doit être associée avec une fenêtre viscoélastique centrée, pour la température ambiante, sur un point dont les coordonnées ($G' = 9.10^4$ Pa ; $G'' = 4.10^4$ Pa) quantifient le critère empirique de Dalquist.

Le diagramme général que nous donnons en conclusion de notre travail rassemble les fenêtres viscoélastiques les plus représentatives sur l'ensemble des PSA que nous avons élaborés. Il illustre la capacité de programmer les propriétés de tack qu'apporte la synthèse de latex par copolymérisation en émulsion de monomères non compatibles. Dans ce diagramme, on retrouve l'incapacité des films SC Gradient à développer du tack à température ambiante, quelle que soit leur composition, ainsi que leurs possibilités d'application à température plus élevée. On observe également les plages décalées de compositions où les films SC Homogène et Batch sont utilisables comme PSA (entre F_{AEH}^{max} et F_{AEH}^* soit de 0,6 à 0,7 et de 0,7 à 0,8 respectivement)

Ainsi, nous disposons d'un outil pour la prédiction du tack ou l'orientation des synthèses en vue d'obtenir des propriétés pré-définies. Mais cet outil a des limites d'application. La fenêtre viscoélastique ne nous permet pas de montrer l'importance, que nous avons pourtant trouvée déterminante, de paramètres moléculaires tels que composition chimique intime des chaînes, masse molaire, degré de ramification ou taux de réticulation : nous y trouvons un encouragement à poursuivre, en nous efforçant de maîtriser de mieux en mieux l'ingénierie des macromolécules, les recherches visant à toujours approfondir la compréhension du phénomène de tack.



→			<i>T et/ou F_{AEH} croissantes</i>
1	2	3	Protocole Gradient
4	5	6	Protocole Batch
7	8	9	Protocole SC Homogène
10			PAEH
11	12		Protocoles Batch + CTA et SC Batch



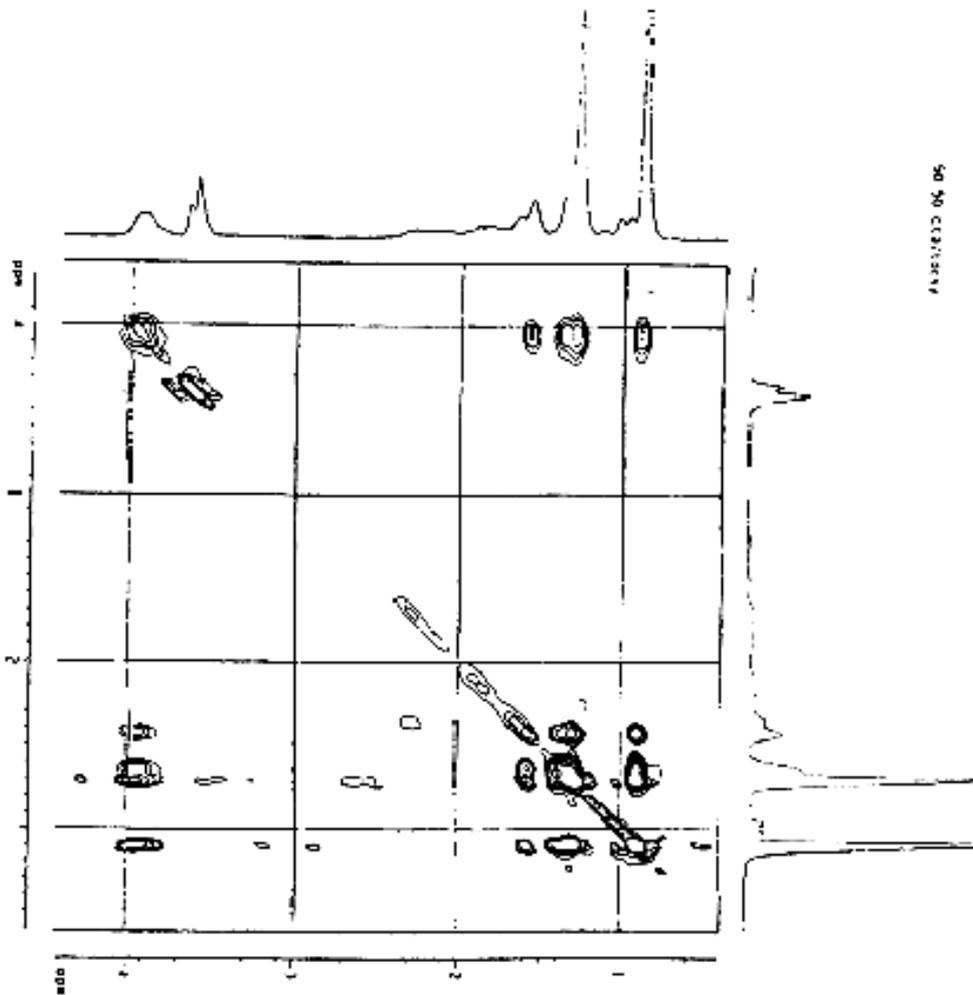
ANNEXES

ANNEXE 1

CORRELATIONS BIDIMENSIONNELLES

RMN ^1H - ^1H ET ^1H - ^{13}C

CORRELATION BIDIMENSIONNELLE ^1H - ^1H



Chemical Shift (ppm)	Integration	Assignment
7.2	0.10	Aromatic H
6.8	0.15	Aromatic H
6.5	0.12	Aromatic H
6.2	0.18	Aromatic H
5.8	0.10	Aromatic H
5.5	0.15	Aromatic H
5.2	0.12	Aromatic H
4.8	0.18	Aromatic H
4.5	0.10	Aromatic H
4.2	0.15	Aromatic H
3.8	0.12	Aromatic H
3.5	0.18	Aromatic H
3.2	0.10	Aromatic H
2.8	0.15	Aromatic H
2.5	0.12	Aromatic H
2.2	0.18	Aromatic H
1.8	0.10	Aromatic H
1.5	0.15	Aromatic H
1.2	0.12	Aromatic H
0.8	0.18	Aromatic H
0.5	0.10	Aromatic H

ANNEXE 2

CALCUL THEORIQUE DES FRACTIONS DE DIADES ET TRIADES FORMEES PAR COPOLYMERISATION DU MMA ET DE L'AEH

D'après les quatre réactions envisageables (*cf Chapitre II § I-4*) pour le système MMA/AEH, on définit P_{12} comme la probabilité de réaction d'une chaîne, ayant pour dernière unité le radical M_1° , avec le monomère M_2 ($M_1, M_2 = \text{MMA}, \text{AEH}$). En faisant l'hypothèse que la dernière unité (1) du macroradical détermine la réactivité de la chaîne vis-à-vis du monomère 2, P_{12} s'écrit :

$$P_{12} = \frac{1}{1 + r_1 \cdot x} ; P_{11} = 1 - P_{12}$$

$$P_{21} = \frac{1}{1 + \frac{r_2}{x}} ; P_{22} = 1 - P_{21}$$

$x = [\text{MMA}]/[\text{AEH}]$, $[\text{MMA}]$ et $[\text{AEH}]$: concentrations en MMA, AEH dans le mélange des comonomères.

Les proportions de chacune des diades s'expriment d'après les équations suivantes :

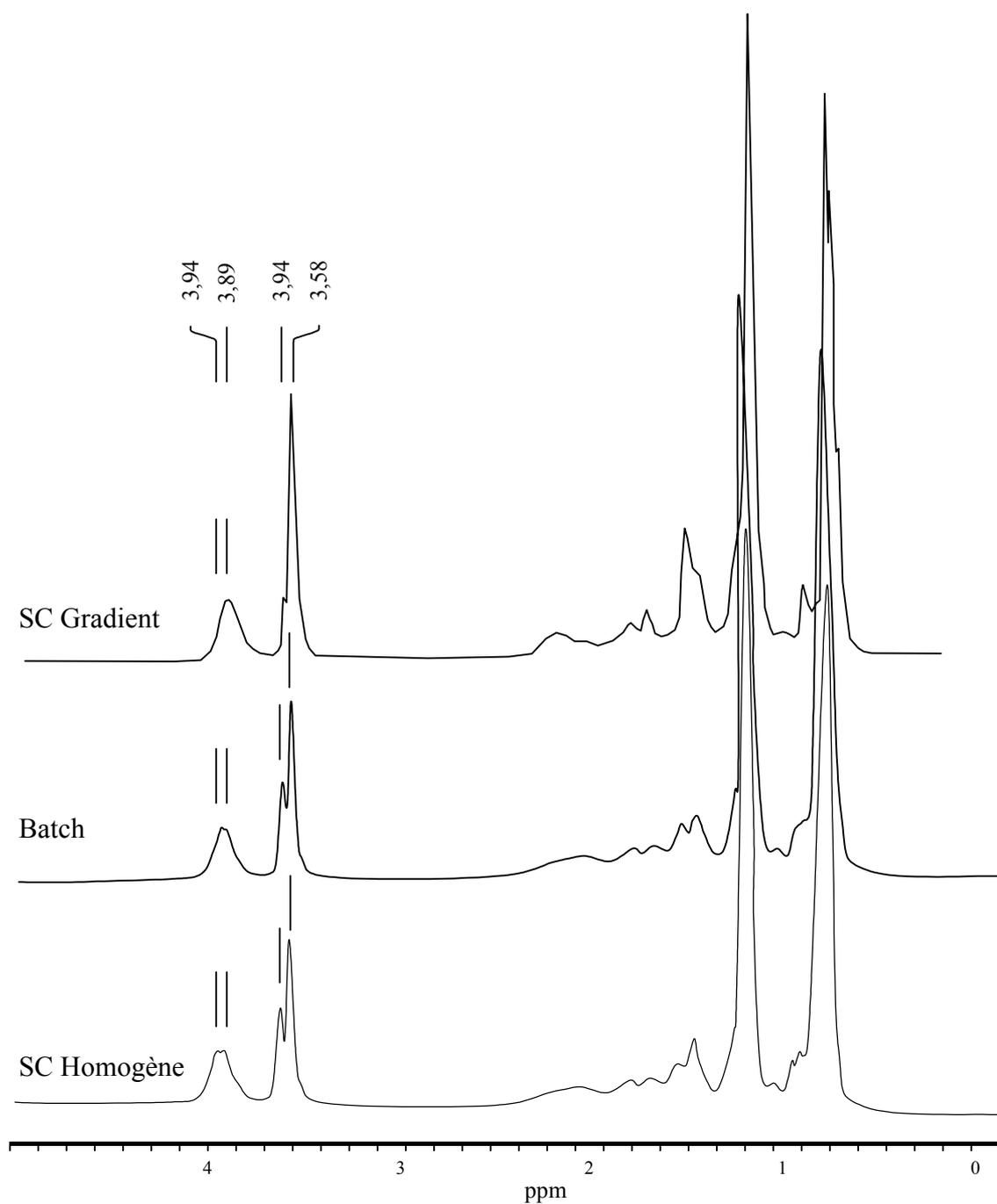
$$(11) = P_{21} P_{11} / (P_{12} + P_{21}) \quad (12) = P_{21} P_{12} / (P_{12} + P_{21})$$

$$(21) = P_{12} P_{21} / (P_{12} + P_{21}) \quad (22) = P_{12} P_{22} / (P_{12} + P_{21})$$

De même, la proportion de chaque triade incorporée dans les chaînes copolymères est évaluée à l'aide des équations :

$$\begin{aligned} (111) &= F_1 \times P_{11}^2 & (222) &= F_2 \times P_{22}^2, \\ (112) &= (211) = F_1 \times P_{11} \times P_{12} & (221) &= (122) = F_2 \times P_{22} \times P_{21}, \\ (121) &= F_1 \times P_{12} \times P_{21} & (212) &= F_2 \times P_{21} \times P_{12}, \end{aligned}$$

$F_1 = P_{21} / (P_{21} + P_{12})$ et $F_2 = P_{12} / (P_{21} + P_{12})$, fractions molaires des unités M_1 et M_2 dans le copolymère.

ANNEXE 3**RMN ^1H DES COPOLYMERES MMA/AEH 50/50 ELABORES PAR LES
PROCEDES : SC HOMOGENE, BATCH ET SC GRADIENT**

ANNEXE 4

PROTOCOLES SC HOMOGENE ET SC GRADIENT POUR DES COPOLYMERES DE COMPOSITION MMA/AEH VARIABLE

Pour les deux protocoles en Semi-Continu d'élaboration des latex, SC Homogène et SC Gradient, l'objectif a été de mettre en jeu les réactifs à un débit molaire constant $D_{\text{mol}} = 0,111 \text{ mol/h}$, en visant un volume total de 30 mL de polymère formé en fin de conversion, quelle que soit sa composition (ceci afin de minimiser les écarts dus aux grandes différences de masse volumique et de masse molaire entre MMA et AEH).

Pour le protocole SC Homogène, le mélange des monomères est introduit dans le réacteur, à débit volumique fixé, pendant le temps total d'addition. Pour le protocole SC Gradient, un tableau mentionne, pour chaque composition, l'évolution des débits de MMA et AEH, les pourcentages instantanés de MMA et AEH et les quantités de réactifs introduites dans le réacteur dans chaque intervalle de temps.

MMA/AEH : 0/100 (PAEH SC)

Temps total d'addition : 1h 27min			
Débit molaire : 0,111 mol/h			
Débit volumique : 23,1 mL/h			
	MMA	AEH	total
m (g)	0	29,7	29,7
n (mol)	0	0,161	0,161
V (mL)	0	33,5	33,5

MMA/AEH : 20/80**SC Homogène**

Temps total d'addition : 1h 38min

Débit molaire : 0,111 mol/h

Débit volumique : 20,9 mL/h

	MMA	AEH	total
m (g)	3,6	26,7	30,3
n (mol)	0,036	0,145	0,181
V (mL)	3,8	30,1	33,9

SC Gradient

Intervalle de temps (min)	D _{MMA} (mL/h)	D _{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n _{MMA} (mmol)	n _{AEH} (mmol)
0 - 3	11,8	0,0	100	0	6,0	0
3 - 7	8,4	6,6	71	29	5,5	2,2
7 - 13	6,2	10,9	53	47	4,9	4,4
13 - 18	4,7	13,9	40	60	4,4	6,6
18 - 25	3,6	16,1	30	70	3,8	8,8
25 - 33	2,7	17,8	23	77	3,3	11,0
33 - 42	2,0	19,1	17	83	2,7	13,2
42 - 51	1,5	20,2	12	88	2,2	15,4
51 - 61	1,0	21,1	9	91	1,6	17,6
61 - 72	0,6	21,9	5	95	1,1	19,7
72 - 84	0,3	22,6	2	98	0,5	21,9
84 - 98	0,0	23,1	0	100	0	24,1

MMA/AEH : 30/70**SC Homogène**

Temps total d'addition : 1h 44min

Débit molaire : 0,111 mol/h

Débit volumique : 19,7 mL/h

	MMA	AEH	total
m (g)	5,8	24,9	30,7
n (mol)	0,058	0,135	0,193
V (mL)	6,1	28,1	34,2

SC Gradient

Intervalle de temps (min)	D _{MMA} (mL/h)	D _{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n _{MMA} (mmol)	n _{AEH} (mmol)
0 - 5	11,8	0,0	100	0	9,7	0
5 - 11	9,6	4,4	81	19	8,8	2,0
11 - 18	7,8	7,9	66	34	7,9	4,1
18 - 25	6,3	10,8	53	47	7,0	6,1
25 - 33	5,1	13,2	43	57	6,1	8,2
33 - 41	4,0	15,3	34	66	5,3	10,2
41 - 50	3,1	17,0	26	74	4,4	12,3
50 - 60	2,3	18,6	20	80	3,5	14,3
60 - 70	1,6	19,9	14	86	2,6	16,4
70 - 81	1,0	21,1	9	91	1,8	18,4
81 - 92	0,5	22,2	4	96	0,9	20,5
92 - 104	0,0	23,1	0	100	0	22,5

MMA/AEH : 40/60**SC Homogène**

Temps total d'addition : 1h 51min

Débit molaire : 0,111 mol/h

Débit volumique : 18,3 mL/h

	MMA	AEH	total
m (g)	8,3	22,8	31,1
n (mol)	0,083	0,124	0,206
V (mL)	8,8	25,7	34,5

SC Gradient

Intervalle de temps (min)	D _{MMA} (mL/h)	D _{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n _{MMA} (mmol)	n _{AEH} (mmol)
0 - 7	11,8	0,0	100	0	13,8	0,0
7 - 15	10,3	3,0	87	13	12,5	1,9
15 - 23	8,9	5,8	75	25	11,3	3,8
23 - 32	7,6	8,3	64	36	10,0	5,6
32 - 41	6,4	10,7	54	46	8,8	7,5
41 - 50	5,2	12,8	44	56	7,5	9,4
50 - 59	4,2	14,9	36	64	6,3	11,3
59 - 69	3,3	16,7	28	72	5,0	13,1
69 - 79	2,4	18,5	20	80	3,8	15,0
79 - 90	1,5	20,1	13	87	2,5	16,9
90 - 100	0,7	21,7	6	94	1,3	18,8
100 - 111	0,0	23,1	0	100	0,0	20,6

MMA/AEH : 50/50**SC Homogène**

Temps total d'addition : 2h

Débit molaire : 0,111 mol/h

Débit volumique : 17,4 mL/h

	MMA	AEH	total
m (g)	11,1	20,5	31,6
n (mol)	0,111	0,111	0,222
V (mL)	11,8	23,1	34,9

SC Gradient

Intervalle de temps (min)	D _{MMA} (mL/h)	D _{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n _{MMA} (mmol)	n _{AEH} (mmol)
0 - 10	11,8	0,0	100	0	18,5	0,0
10 - 20	10,7	2,1	91	9	16,8	1,7
20 - 30	9,6	4,2	82	18	15,1	3,4
30 - 40	8,6	6,3	73	27	13,5	5,0
40 - 50	7,5	8,4	64	36	11,8	6,7
50 - 60	6,4	10,5	55	45	10,1	8,4
60 - 70	5,4	12,6	45	55	8,4	10,1
70 - 80	4,3	14,7	36	64	6,7	11,8
80 - 90	3,2	16,8	27	73	5,0	13,5
90 - 100	2,1	18,9	18	82	3,4	15,1
100 - 110	1,1	21,0	9	91	1,7	16,8
110 - 120	0,0	23,1	0	100	0,0	18,5

MMA/AEH : 60/40***SC Homogène***

Temps total d'addition : 2h 09min

Débit molaire : 0,111 mol/h

Débit volumique : 16,3 mL/h

	MMA	AEH	total
m (g)	14,4	17,7	32,1
n (mol)	0,144	0,096	0,240
V (mL)	15,3	19,9	35,2

SC Gradient

Intervalle de temps (min)	D _{MMA} (mL/h)	D _{AEH} (mL/h)	% MMA (molaire)	% AEH (molaire)	n _{MMA} (mmol)	n _{AEH} (mmol)
0 - 13	11,8	0,0	100,	0	24,0	0,0
13 - 26	11,1	1,4	94	6	21,8	1,5
26 - 38	10,3	3,0	87	13	19,7	2,9
38 - 49	9,4	4,6	80	20	17,5	4,4
49 - 61	8,5	6,4	72	28	15,3	5,8
61 - 72	7,6	8,3	64	36	13,1	7,3
72 - 82	6,6	10,3	56	44	10,9	8,7
82 - 93	5,4	12,4	46	54	8,7	10,2
93 - 102	4,2	14,8	36	64	6,6	11,6
102 - 112	3,0	17,3	25	75	4,4	13,1
112 - 121	1,5	20,1	13	87	2,2	14,5
121 - 129	0,0	23,1	0	100	0,0	16,0

ANNEXE 5

COURBES MAITRESSES DES FILMS ISSUS DE LATEX DE COMPOSITION MMA/AEH VARIABLE PREPARES SELON LES DIFFERENTS PROTOCOLES

Conditions de mesure :

L'échantillon, élaboré à partir d'un film PSA moulé (épaisseur moyenne : 1,8 mm) est découpé avec un emporte pièce de 20 mm de diamètre et placé entre les plans de la "géométrie" (plan/plan compte tenu de la viscosité très élevée des échantillons). L'entrefer est ajusté en imposant la force normale, variant entre 2 et 10 N de compression en fonction des caractéristiques de l'échantillon.

Les mesures rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre TA Instruments AR1000, fonctionnant à contrainte imposée. La température est contrôlée soit par un "plan Peltier" (pour une utilisation de -10 à $99,9^{\circ}\text{C}$), soit par un four (pour une utilisation de la température ambiante à 400°C). La gamme de fréquences balayée est de 10^{-2} à 10^2 Hz. On se place généralement autour de 0,1% de déformation imposée (entre 0,05% et 0,25%). Le plan Peltier contient une sonde de mesure de la force normale permettant d'ajuster la compression de l'échantillon.

Tracé des courbes maîtresses

Pour une température de référence choisie égale à 30°C, les portions de courbes obtenues aux différentes températures sont translattées jusqu'à obtenir leur juxtaposition avec la courbe de référence obtenue à 30°C, selon les valeurs des coefficients a_T données par la loi WLF,

$$\log a_T = -\frac{C_1 \cdot (T - T_{réf})}{C_2 + (T - T_{réf})}$$

Le tracé de la courbe $1/(\log a_T) = f[1/(T - T_{réf})]$, donne une droite de pente C_2/C_1 et d'ordonnée à l'origine $1/C_1$ permettant de déterminer les valeurs des constantes C_1 et C_2 .

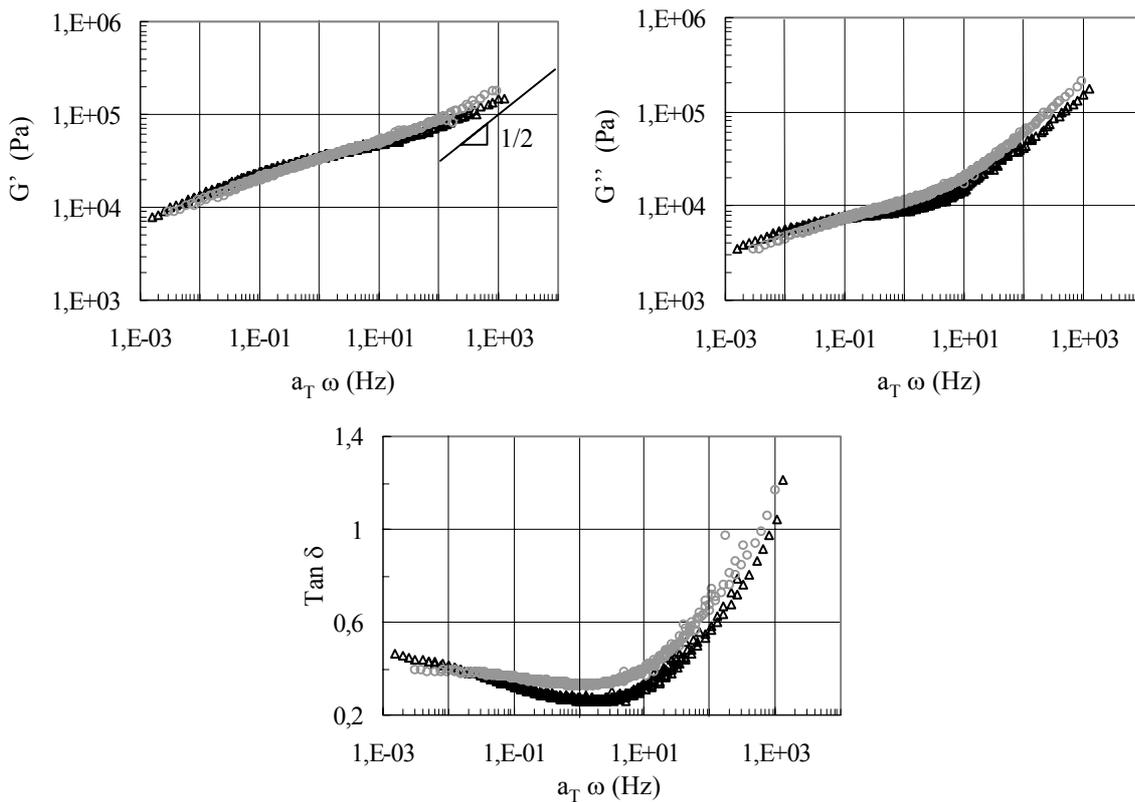


Figure A5-1 : MMA/AEH : 0/100 (PAEH) ○ Semi-Continu, Δ Batch

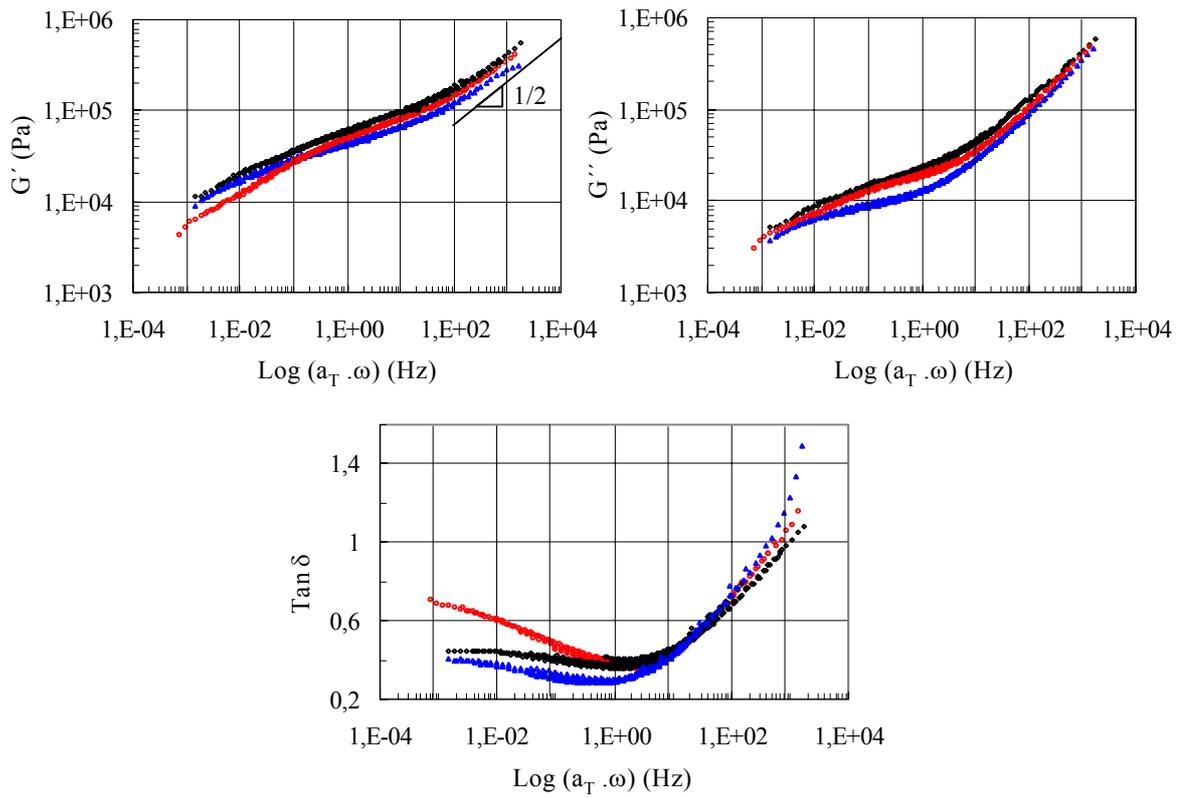


Figure A5-2 : MMA/AEH : 20/80 \diamond SC Gradient, \triangle Batch, \circ SC Homogène

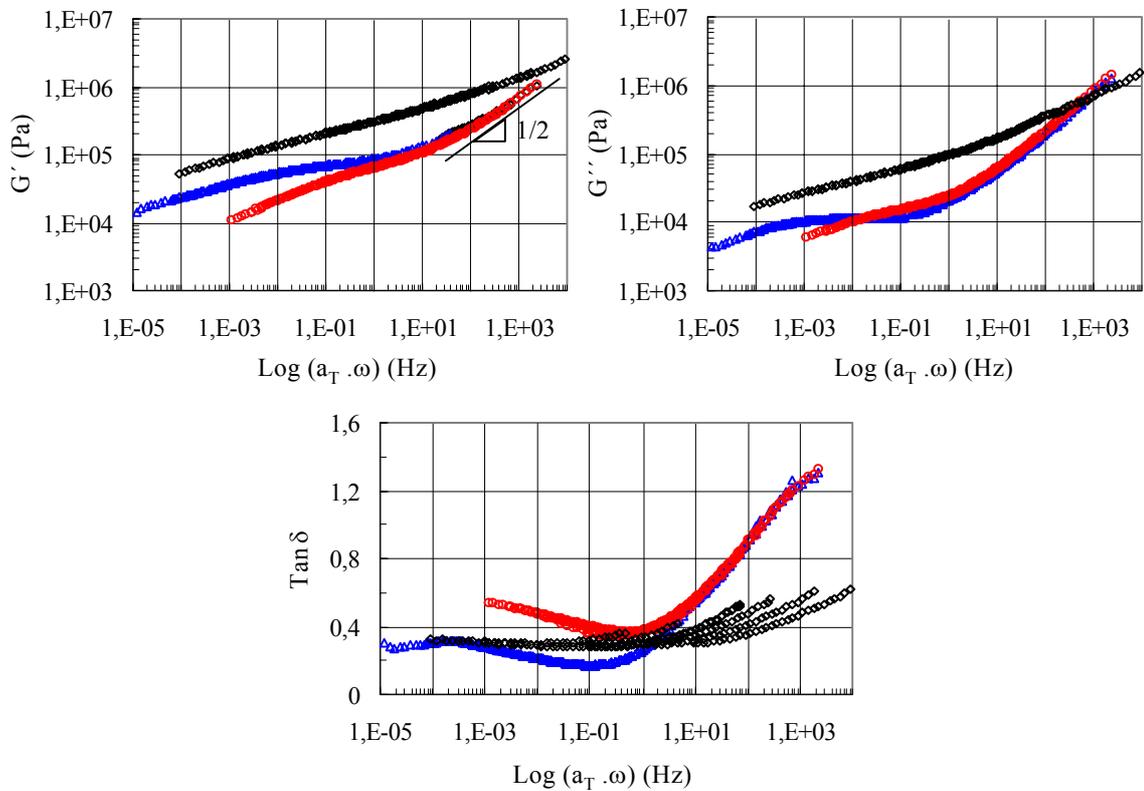


Figure A5-3 : MMA/AEH : 30/70 \diamond SC Gradient, \triangle Batch, \circ SC Homogène

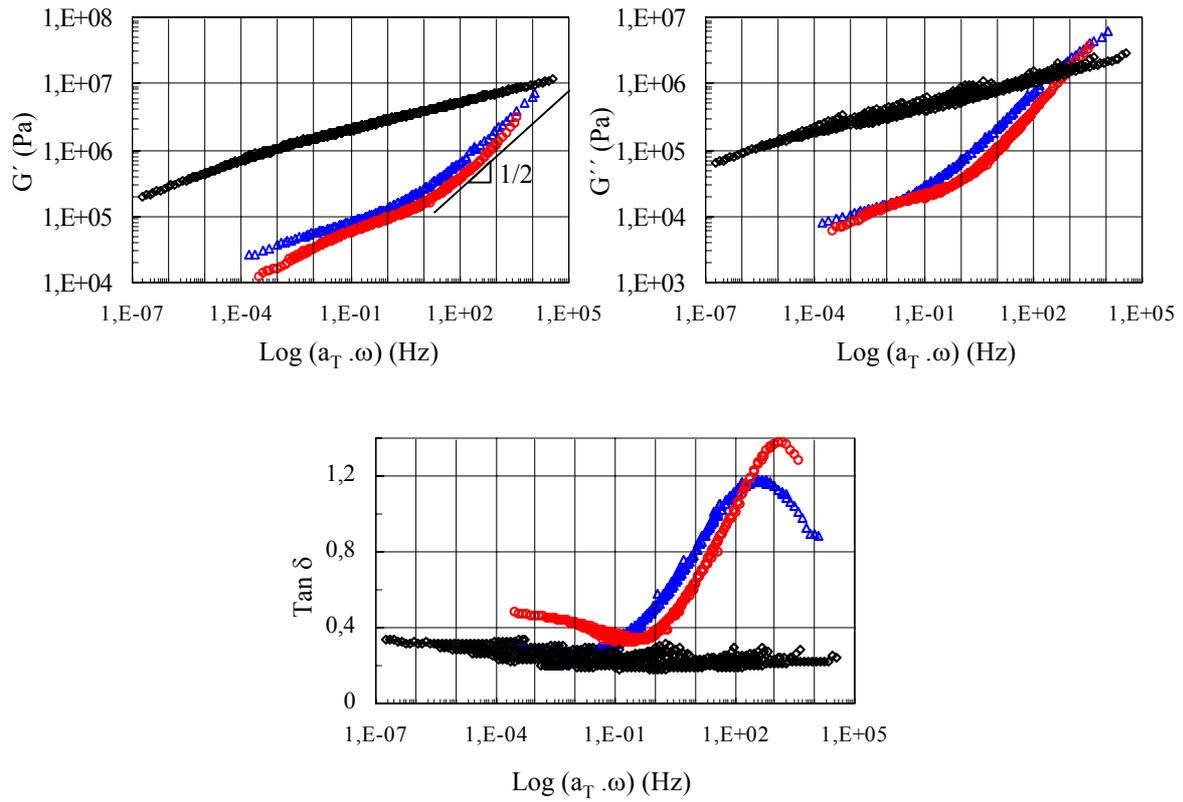


Figure A5-4 : MMA/AEH : 40/60 \diamond SC Gradient, \triangle Batch, \circ SC Homogène

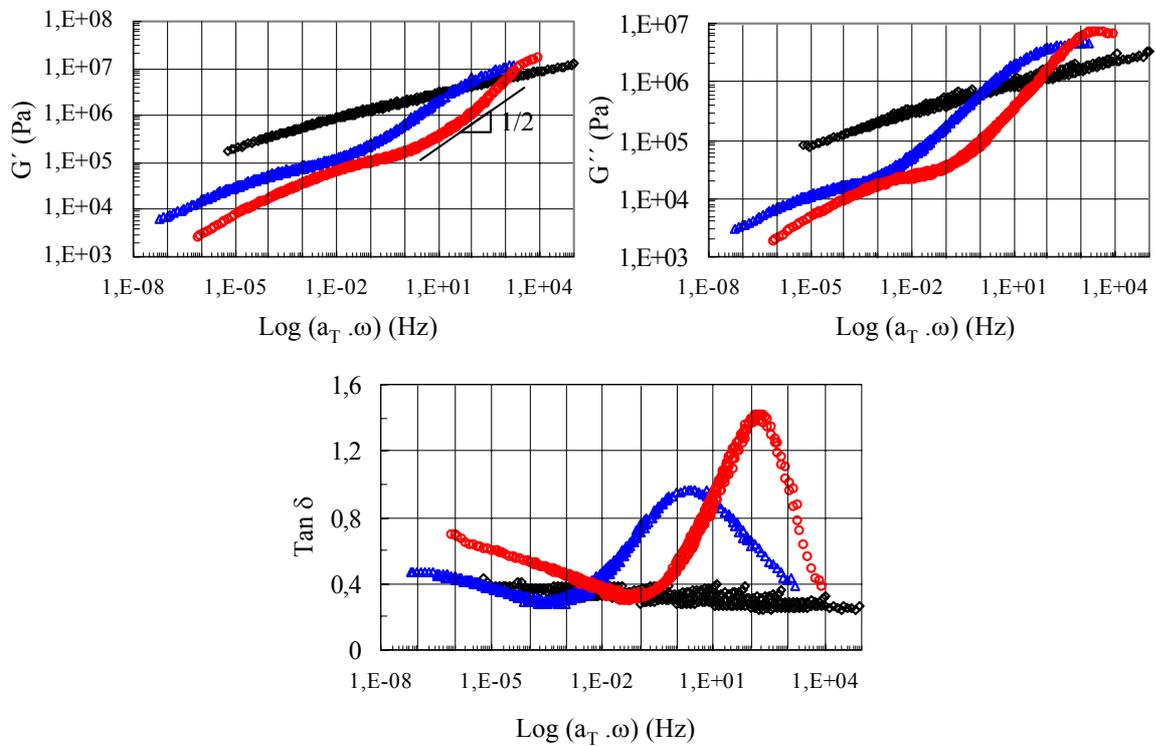


Figure A5-5 : MMA/AEH : 50/50 \diamond SC Gradient, \triangle Batch, \circ SC Homogène

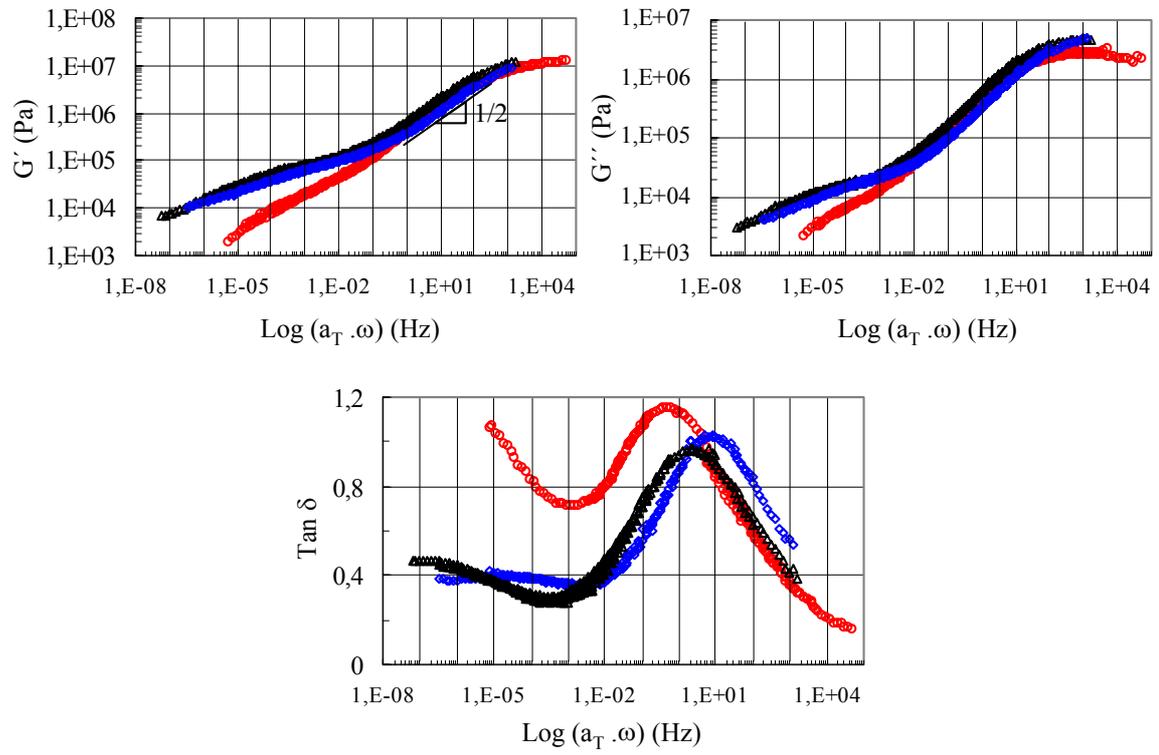


Figure A5-6 : MMA/AEH : 50/50 \diamond Batch, \triangle SC Batch, \circ Batch + CTA