

# Théorie moléculaire pour la modélisation du pelage d'adhésif

B. Blottiere<sup>†\*</sup> et T.C.B. McLeish<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>IRC in Polymer Science, Université de Leeds, GB ; <sup>†</sup>LRMP Université Jean Monnet, St-Etienne.

**Résumé :** Nous étudions la modélisation du pelage d'un adhésif repositionnable (pression sensitive adhesive ou PSA) du point de vue de la rhéologie moléculaire. Les PSA sont des matériaux complexes qui sont composés par des mélanges de polymères et d'additifs. On a montré expérimentalement que lorsque la topologie des chaînes est modifiée en présence de produits chimiques qui forment de manière permanente ou temporaire des liaisons entre molécules, cela mène à un changement drastique du mode de décollement de l'adhésif. On s'attache ici à étudier deux aspects du processus de pelage: le premier aborde la question d'évaluer qualitativement l'énergie de pelage et le deuxième s'attache à étudier les effets de la topologie des molécules sur le processus de pelage. On utilisera des équations constitutives dérivées des théories moléculaires telles que le modèle du pompom.

**Mots-clé :** Modèle du pompom, simulation, pelage, adhésif.

## 1. Introduction

Il existe plusieurs types d'expérience pour étudier le comportement d'un adhésif de type PSA; les deux tests les plus couramment employés sont le test de pelage et le test de pégosité. Les tests de pégosité provoquent une déformation essentiellement élongationnelle uni-axiale sauf aux interfaces. La déformation est relativement homogène aux temps courts jusqu'à ce que des phénomènes de cavitation et de formation de fibrilles apparaissent assez rapidement. Le test de pelage provoque une déformation beaucoup moins homogène car le support flexible permet une importante dissipation de la force de pelage sur le front de pelage et provoque la formation locale de fibrilles qui grandissent à mesure que le front de pelage se propage. Les fibrilles grandissent jusqu'à ce qu'il se produise une rupture soit dans le mode cohésif ou le mode adhésif suivant les conditions initiales.

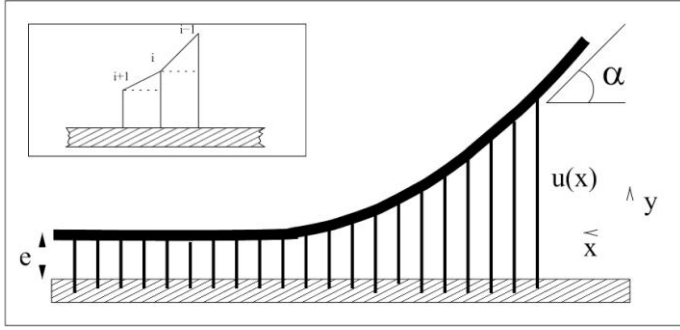
Un intérêt important a été porté à l'étude des PSA durant les 40 dernières années tant du point de vue expérimental que théorique ; cependant il existe un point de désaccord important entre les prédictions théoriques et les mesures expérimentales de l'énergie de pelage. Taylor [1] discute du pelage d'une bande flexible attachée à un substrat par un adhésif en supposant que l'adhésif est un fluide purement newtonien. De Gennes [2] a développé un modèle qui décrit la propagation d'une fracture à travers un caoutchouc faiblement réticulé qui prédit une forme en trompette de la fracture ; ce modèle a été étendu aux polymères fondus non réticulés [3][4]. Ce profil en trompette de la fracture a été observé expérimentalement [5] ; D'autres contributions [6] théoriques invoquent l'effet ventouse provoqué par des petites bulles d'air emprisonnées dans des micro-aspérités à l'interface substrat-polymère pour expliquer en partie la différence

entre la théorie et l'expérience; d'autres expériences [7] sur le test du pelage mettent en évidence certaines caractéristiques concernant le mode de rupture de l'adhésif et il est possible de construire des courbes maîtresses : aux faibles vitesses de pelage il y a une rupture cohésive, aux fortes vitesses il y a rupture adhésive. Les propriétés rhéologiques sont corrélées aux propriétés de pelage[8]. Des expériences de pégosité [9] couplées à des observations optiques montrent les phénomènes de cavitation et formation de fibrilles. Le modèle Doi-Edward et du Pompom ont été utilisés pour analyser le phénomène de necking conduisant à la rupture lors de déformation importante et rapide de filaments [10].

## 2. Modélisation du test de pelage

Pour modéliser le comportement de l'adhésif lors du pelage, nous avons émis plusieurs hypothèses qui permettent de simplifier l'étude tout en gardant les caractéristiques essentielles. Premièrement, nous ne prenons pas en compte la formation des fibrilles et/ou de la cavitation : nous considérons que la structure fibrillaire est déjà présente. Un des buts de ce travail est d'étudier la dissipation viscoélastique dans la fibrille qui sont dues aux propriétés moléculaires spécifiques à chaque type de polymère (poids moléculaire, polymolécularité et degré de branchement). Nous nous limitons aussi à un système à 1 dimension ( $u(x)$ : longueur de la fibrille à  $x$ ). La géométrie du test de pelage est définie par l'imposition d'un angle de pelage constant  $\alpha$  et de la force de pelage  $T$ . On choisit arbitrairement une épaisseur initiale d'adhésif égale à 1. Les expériences sont généralement conduites soit avec une force de pelage constant soit avec une vitesse de pelage constant. Dans nos calculs, nous avons choisi d'imposer une force de pelage constante.

Nous considérons tout d'abord le cas du fluide purement newtonien.

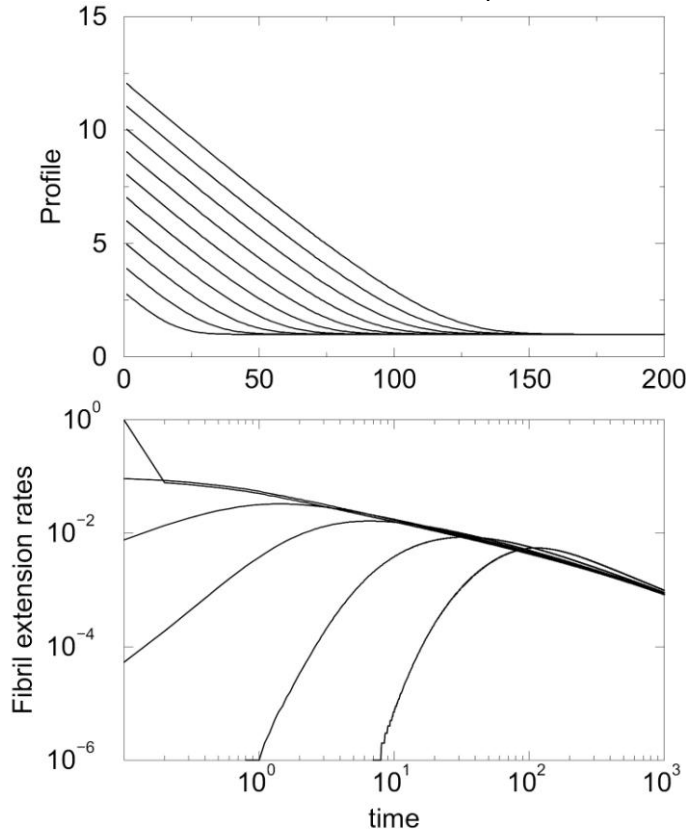


Pour un fluide purement visqueux de viscosité  $\eta$ , on montre, en supposant que l'angle de pelage est petit, que l'évolution de la déformation des fibrilles est donnée par l'équation (1) où  $u(x)$  désigne la longueur de la fibrille à la position  $x$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C u^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1)$$

avec  $C=T/V\eta$ ,  $V$  étant le volume d'une fibrille.

L'équation (1) gouvernant l'évolution du pelage ressemble à l'équation de diffusion de la chaleur, mais elle s'en différencie par la présence du terme en  $u^2$  qui introduit une importante non-linéarité. La résolution numérique de cette équation est réalisée avec les conditions initiales suivantes :  $u(x, t=0)=1$  pour tout  $x$  ;  $\partial u/\partial x = \alpha$  pour  $x=0$  ;  $u(\infty, t)=1$  pour tout  $t$ , et les valeurs arbitraires  $T=1$ ,  $V=1$ ,  $\eta=1$ ,  $\alpha=0.1$ .



Un exemple des résultats de la simulation est montré dans la figure ci-dessus : en haut le profil de l'adhésif à différents temps, en bas la vitesse de déformation dans différentes fibrilles en fonction du temps.

La modélisation du test du pelage avec un fluide viscoélastique est basée sur la même approche mais la relation contrainte-déformation est beaucoup plus complexe. Pour pouvoir résoudre l'équation d'évolution des fibrilles, il est nécessaire de garder une contribution visqueuse qui peut être interprétée comme étant la contribution des molécules de solvant résiduel ou bien de la lubrification. Il en résulte l'équation suivante :

$$\phi \eta \frac{V}{u^2} \frac{\partial u}{\partial t} + (1 - \phi) \frac{V}{u} \sigma = T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2)$$

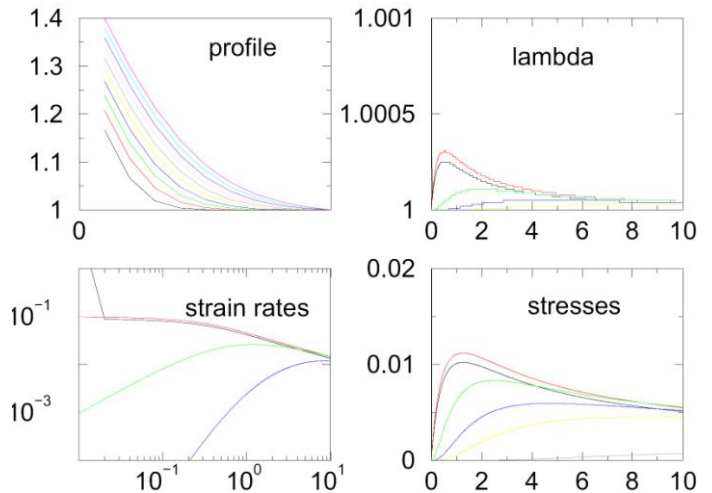
où  $\phi$  est la fraction volumique de fluide newtonien et  $\sigma$  est la contrainte due au fluide viscoélastique. Suivant le type de polymère présent dans l'adhésif, il est possible d'utiliser différentes équations constitutives pour  $\sigma$ , par exemple le modèle de Doi-Edward pour les polymères linéaires :

$$\sigma = G_0 S(t) \quad (3)$$

où  $S(t)$  est le tenseur d'orientation des segments des chaînes ou bien le modèle du pompom pour des molécules ayant plusieurs branches :

$$\sigma = G_0 \lambda^2 S(t) \quad (4)$$

où  $\lambda$  représente l'extension de la backbone d'une molécule de type pompom.



La figure ci-dessus montre un exemple de calcul avec le modèle du pompom : en haut à gauche le profil de l'adhésif à différents instants ; en bas à gauche le gradient de déformation dans différentes fibrilles en fonction du temps ; en haut à droite l'évolution de l'étirement des molécules dans différentes fibrilles en fonction du temps ; en bas à droite l'évolution de la contrainte dans ces mêmes fibrilles.

### 3. Conclusion

Nous avons développé un modèle du test de pelage qui permet d'utiliser différentes équations constitutives en rapport avec la nature des chaînes de polymères (linéaire ou branché de type pom-pom). Cette approche permet de pouvoir quantifier les énergies de pelages pour des systèmes modèles monodisperses. Il faudra cependant prendre en compte dans nos futurs travaux les phénomènes de ruptures adhésives ou cohésives des fibrilles pour pouvoir comparer directement les résultats avec les mesures expérimentales.

Remerciement: Smith & Nephew Research Center

- [1] Taylor, G.I. *The peeling of a flexible strip attached by viscous adhesive*, J. Fluid Mec. XXVI, 1-15 (1966).
- [2] de Gennes, P.G. *Fracture of weakly crosslinked adhesive*. C.R. Académie des Sciences II, 307(19) 1949-1953 (1988).
- [3] de Gennes, P.G. *A model for the tack of molten polymers*. C.R. Académie des Sciences II, 312(12) 1415-1418 (1991).
- [4] de Gennes, P.G. *Soft adhesives*. Langmuir, 12(19) 4497-4500 (1996).

[5] Ondarçuhu, T. *Tack of polymer melt: adhesion measurements and fracture profiles observations*. J. Physique II, 7(12) 1893-1916 (1997).

[6] Gay, C. Leibler, L. *Theory of tackiness*. PRL 82(5) 936-939 (1999).

[7] Piau, J.M. Verdier, C. Benyahia, L. *Influence of rheology and surface properties in adhesion of uncross-linked pressure sensitive adhesives*. Rheologica Acta, 36(4) 449-461 (1997).

[8] Derail, C. Allal, A. Marin, G. Tordjeman, P. *Relationship between viscoelastic properties of model adhesives. Part I.* J. Adhesion, 61(1-4) 123 (1997).

[9] Creton, C. Lakrout, H. *Micromechanics of flat-probe adhesion test of soft viscoelastic polymer films*. J. Polym. Sc. B, 38(7) 965-979 (2000).

[10] McKinley, G.H. Hassager, O. *The Considère condition and rapid stretching of linear and branched polymer melts*. J. Rheol, 43(5) 1195-1212 (1999).