



HAL
open science

Adhésion et adhérence entre les peintures automobiles et des adhésifs sensibles à la pression : influence du nettoyage sur la physico-chimie et la tenue mécanique des interfaces

Matthieu Horgnies

► **To cite this version:**

Matthieu Horgnies. Adhésion et adhérence entre les peintures automobiles et des adhésifs sensibles à la pression : influence du nettoyage sur la physico-chimie et la tenue mécanique des interfaces. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. Français. NNT : 2004ENMP1169 . tel-00443608

HAL Id: tel-00443608

<https://pastel.hal.science/tel-00443608>

Submitted on 31 Dec 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DES MINES
DE PARIS
Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|||||

T H E S E

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE DES MINES DE PARIS
Spécialité «Sciences et Génie des matériaux»

présentée et soutenue publiquement
par

Matthieu HORGNIÉS

le 18 mars 2004

**ADHESION ET ADHERENCE ENTRE LES PEINTURES
AUTOMOBILES ET DES ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION**

**INFLUENCE DU NETTOYAGE SUR LA PHYSICO-CHIMIE
ET LA TENUE MECANIQUE DES INTERFACES**

Directrice de thèse : Evelyne DARQUE-CERETTI

Jury

Serge GERIBALDI	Président
Michel BARQUINS	Rapporteur
Alain-André ROCHE	Rapporteur
Evelyne DARQUE-CERETTI	Examineur
Eric FELDER	Examineur
Guy LOZACH	Examineur
Catherine VERPY	Invitée

Remerciements



Mes premiers remerciements iront à *Evelyne Darque-Ceretti*, ma directrice de thèse. Tout au long de cette thèse, c'est toujours avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité qu'elle a encadré mon travail. Je tiens à remercier la société PSA-Peugeot-Citroen pour le soutien financier et technique qu'elle m'a fourni pour mener à bien cette thèse et plus spécifiquement *Thierry Harm* et *Stéphane Lacuve* qui ont été à l'origine de ce sujet de thèse. Je suis très reconnaissant à *Serge Gëribaldi* qui a accepté la présidence du jury, aux rapporteurs *Michel Barquins* et *Alain-André Roche* et ainsi qu'à *Eric Felder*, *Guy Lozach* et *Catherine Verpy*, qui ont acceptés de prendre part au jury.

Aucun travail de recherche ne peut se faire seul, je remercie donc particulièrement au CEMEF, *Robert Combarieu* pour toute son expérience apportée lors des analyses d'extrême surface, *Jean-François Agassant*, *Noelle Billon*, *François Delamare* et *Pierre Montmitonnet* pour leur conseils avisés mais aussi *Marc Bouyssou*, *Francis Fournier*, *Joseph Genna*, *Roland Hainault* et *Alain LeFloc'h*. Je remercie aussi *Marc Aucouturier* (C2RMF-LRMF), *Xavier Duchatel* (Dupont de Nemours) et *Olivier Tottereau* (CRHEA) pour leur aide scientifique et technique. Chez PSA-Peugeot-Citroen, j'adresse mes remerciements à *Jacques Pattou* et *Robert Richard* qui m'ont assisté lors des (très nombreux) essais d'adhérence. Je remercie aussi le personnel administratif du CEMEF (*Geneviève Anseew*, *Marie-Françoise Guénégan-Vidal*, *Sylvie Massol* et *Patrick Coels*) ainsi que *Brigitte Hanot* et *Sylvie Michel* (bibliothèque) qui ont contribué à ce que ces trois années se passent dans les meilleures conditions possibles.

Une pensée particulière à *Rolly Gaboriaud*, mon responsable de DESS à Poitiers, qui m'a transmis l'envie de faire de la recherche dans le domaine des analyses de matériaux.

Je renouvelle tout mon attachement aux personnes qui m'ont permis de passer trois années inoubliables (*Véronique Collin*, *François Dimier*, *Richard Fournier*, *Alexandra Megally*, *Cyrille Sollogoub* et *Laurent Terzolo*). Je leur souhaite bonne chance pour la suite, spécialement à mes copains de rando *Richard* et *Laurent* qui m'ont permis de découvrir les reliefs de cette jolie région. Merci aussi à *Aliza*, *Andreï*, *Arnaud*, *Aude*, *Audrey*, *Carole*, *Christian*, *Doriane*, *Elise*, *Emmanuel*, *Jérôme*, *Luisa*, *Mariane*, *Medhi*, *Samuel*... et tous les autres que j'ai côtoyé pendant ces trois ans au labo...

Et surtout, j'adresse mes plus tendres remerciements à *Vanessa* qui m'a permis de terminer ce travail grâce à tous ses encouragements et à son attention.

Enfin, je terminerai en témoignant toute mon affection à *mes parents* qui m'ont toujours poussé à assouvir ma curiosité dans les sciences, et plus particulièrement à *mon père* à qui je dédis ce mémoire.

Rien à voir avec ses ventouses, ni avec une molécule chimique super adhésive qui jaillit du bout de ses doigts. C'est plutôt grâce aux poils qui se trouvent sous ses pattes que le gecko peut grimper sur n'importe quelle surface, dans n'importe quelle direction. Chacune de ses pattes est recouverte d'environ 500 000 poils minuscules. L'extrémité de chaque poil est subdivisée en un millier de petites spatules, uniquement visibles au microscope électronique. Ces spatules s'alignent parallèlement au support sur lequel se trouve le reptile. Cela crée une force adhésive très importante qui permet à l'animal de grimper partout. Les scientifiques espèrent un jour imiter les propriétés adhésives des pattes du lézard pour fabriquer une colle ultra performante...bref, il a tout compris ce petit lézard...



Table des matières

Notations

Introduction générale.....	1
I Caractérisations physico-chimiques des finitions peintures automobiles.....	5
I.1 Introduction.....	6
I.2 Bibliographie concernant les finitions peintures étudiées.....	7
<i>I.2.1 Définition du revêtement de peinture automobile.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2 Composition de la couche de finition.....</i>	<i>9</i>
I.2.2.1 Le liant.....	9
I.2.2.2 La réticulation, définition des vernis 1K et 2K.....	10
I.2.2.2.1 Les agents réticulants.....	10
I.2.2.2.2 Processus de réticulation de la couche de finition.....	11
I.2.2.2.3 Variation de la réticulation dans l'épaisseur du vernis.....	12
I.2.2.3 Les additifs.....	14
I.2.2.3.1 Les agents de protection.....	14
I.2.2.3.2 Les tensioactifs siliconés.....	15
I.2.2.3.3 La migration des additifs.....	16
<i>I.2.3 Spécificité des bases pigmentées et de la laque blanc banquise.....</i>	<i>18</i>
I.2.3.1 Les bases.....	18
I.2.3.1.1 Les bases métallisées.....	18
I.2.3.1.2 Les bases nacrées.....	18
I.2.3.1.3 Les bases opaques.....	18
I.2.3.2 La laque blanc banquise.....	19
<i>I.2.4 Conclusion.....</i>	<i>19</i>
I.3 Etude des finitions peintures non nettoyées.....	20
<i>I.3.1 Présentation des finitions peintures étudiées.....</i>	<i>20</i>
<i>I.3.2 Caractérisation des finitions peintures non nettoyées.....</i>	<i>21</i>
I.3.2.1 Etude morphologique.....	21
I.3.2.1.1 Observations microscopiques des couches de finition.....	21
I.3.2.1.2 Comparaison des rugosités de la laque E et des vernis 1K et 2K.....	22
I.3.2.2 Etude de la composition chimique générale.....	24
I.3.2.2.1 Etude des vernis 1K.....	24
I.3.2.2.2 Etude des vernis 2K.....	26
I.3.2.2.3 Etude de la laque E (et comparaison avec les vernis).....	27
I.3.2.3 Etude de la composition d'extrême surface.....	28
I.3.2.3.1 Etude des vernis 1K.....	28
I.3.2.3.2 Etude des vernis 2K.....	30
I.3.2.3.3 Etude de la laque E (et comparaison avec les vernis).....	32
<i>I.3.3 Schémas de l'extrême surface des finitions peintures.....</i>	<i>35</i>
<i>I.3.4 Conclusion.....</i>	<i>37</i>
I.4 Influence du nettoyage solvanté sur les finitions peintures.....	38
<i>I.4.1 Bibliographie concernant le nettoyage des surfaces avant collage.....</i>	<i>38</i>
I.4.1.1 Utilité du nettoyage avant collage.....	38
I.4.1.2 Le nettoyage solvanté.....	39
I.4.1.2.1 Effet du solvant sur la pollution de surface.....	39
I.4.1.2.2 Les différents solvants de nettoyage.....	39
<i>I.4.2 Le nettoyage des finitions peintures de carrosserie.....</i>	<i>41</i>

I.4.3	<i>Influence du nettoyage à l'éthanol sur les finitions peintures</i>	41
I.4.3.1	<i>Influence sur la morphologie</i>	41
I.4.3.2	<i>Influence sur la composition chimique générale</i>	42
I.4.3.2.1	<i>Etude des vernis 1K nettoyés à l'éthanol</i>	42
I.4.3.2.2	<i>Etude des vernis 2K nettoyés à l'éthanol</i>	43
I.4.3.2.3	<i>Etude de la laque E nettoyée à l'éthanol (et comparaison avec les vernis)</i>	44
I.4.3.3	<i>Influence sur la composition d'extrême surface</i>	44
I.4.3.3.1	<i>Etude des vernis 1K nettoyés à l'éthanol</i>	44
I.4.3.3.2	<i>Etude des vernis 2K nettoyés à l'éthanol</i>	46
I.4.3.3.3	<i>Etude de la laque E nettoyée à l'éthanol (et comparaison avec les vernis)</i>	47
I.4.4	<i>Influence de la nature du solvant sur la composition d'extrême surface</i>	49
I.4.5	<i>Schémas de l'extrême surface des finitions peintures nettoyées</i>	50
I.4.6	<i>Conclusion</i>	51
I.5	<i>Influence des familles d'additifs sur la composition de surface des vernis 1K</i>	53
I.5.1	<i>Introduction</i>	53
I.5.2	<i>Caractérisation des vernis 1K formulés sans additif</i>	53
I.5.2.1	<i>Etude de la composition chimique générale</i>	53
I.5.2.2	<i>Etude de la composition d'extrême surface</i>	54
I.5.3	<i>Influence du nettoyage solvanté sur un vernis 1K formulé sans additif</i>	57
I.5.4	<i>Schéma de l'extrême surface d'un vernis 1K formulé sans additif</i>	58
I.5.5	<i>Conclusion</i>	59
I.6	<i>Etude des bases et de la migration d'additifs de la base vers le vernis</i>	60
I.6.1	<i>Introduction</i>	60
I.6.2	<i>Caractérisation des bases «solvant» et «hydro»</i>	60
I.6.2.1	<i>Etude morphologique</i>	60
I.6.2.2	<i>Etude de la composition générale</i>	61
I.6.2.2.1	<i>Cas des bases «solvant» opaque et métallisé</i>	61
I.6.2.2.2	<i>Cas des bases «hydro» opaque et métallisé</i>	63
I.6.2.3	<i>Etude de la composition d'extrême surface</i>	64
I.6.2.3.1	<i>Cas des bases «solvant» opaque et métallisé</i>	64
I.6.2.3.2	<i>Cas des bases «hydro» opaque et métallisé</i>	65
I.6.3	<i>Influence du nettoyage solvanté sur l'extrême surface des bases</i>	66
I.6.3.1	<i>Cas des bases «solvant» opaque et métallisé nettoyées à l'éthanol</i>	66
I.6.3.2	<i>Cas des bases «hydro» opaque et métallisé nettoyées à l'éthanol</i>	67
I.6.4	<i>Migration d'additifs de la base «solvant» vers la surface du vernis 1K</i>	68
I.6.5	<i>Conclusion</i>	70
I.7	<i>Conclusion</i>	71
II	<i>Caractérisations physico-chimiques et mécaniques des PSA</i>	73
II.1	<i>Introduction</i>	74
II.2	<i>Bibliographie concernant les adhésifs sensibles à la pression</i>	75
II.2.1	<i>Généralités</i>	75
II.2.2	<i>Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques</i>	77
II.2.2.1	<i>Colles sensibles à la pression à base élastomère (HMPSA)</i>	77
II.2.2.2	<i>Colles sensibles à la pression à base acrylique</i>	79
II.2.3	<i>Adhérence des colles sensibles à la pression</i>	81
II.2.3.1	<i>Définition du taux de restitution de l'énergie</i>	81
II.2.3.2	<i>Le pelage des PSA</i>	82
II.2.3.3	<i>Paramètres influençant l'adhérence des PSA</i>	84
II.2.3.3.1	<i>Epaisseur de l'adhésif</i>	84
II.2.3.3.2	<i>Masse moléculaire de l'adhésif et durée de mise en contact</i>	84
II.2.3.3.3	<i>Force de mise en contact et rugosité du substrat</i>	85
II.2.3.3.4	<i>Durée de mise en contact de l'adhésif sur le substrat</i>	86
II.2.3.3.5	<i>Vitesse de décollement et température lors de l'essai</i>	87

II.2.3.4	Phénomènes d'interdiffusion.....	88
II.2.3.5	Phénomènes de cavitation lors du décollement.....	90
II.2.4	<i>Conclusion</i>	92
II.3	Caractérisation des feuilles d'étanchéité collées par des HMPSA élastomères.....	93
II.3.1	<i>Présentation des éléments composant une feuille d'étanchéité</i>	93
II.3.2	<i>Caractérisation des cordons de HMPSA élastomères</i>	94
II.3.2.1	Etude morphologique.....	94
II.3.2.2	Etude de la composition chimique générale.....	95
II.3.2.3	Etude de la composition d'extrême surface.....	96
II.3.2.4	Schéma de l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères.....	97
II.3.3	<i>Caractérisation du papier de protection des HMPSA élastomères</i>	98
II.3.3.1	Etude morphologique.....	98
II.3.3.2	Etude de la composition chimique générale.....	98
II.3.4	<i>Caractérisation des mousses de renfort des feuilles d'étanchéité</i>	100
II.3.4.1	Etude morphologique.....	100
II.3.4.2	Etude de la composition chimique générale.....	100
II.3.4.2.1	<i>Analyse par diffraction de rayons X</i>	100
II.3.4.2.2	<i>Analyse enthalpique différentielle</i>	101
II.3.5	<i>Conclusion</i>	102
II.4	Caractérisation des PSA acryliques.....	103
II.4.1	<i>Présentation générale des PSA acryliques étudiés</i>	103
II.4.2	<i>Etude morphologique</i>	103
II.4.3	<i>Etude de la composition chimique générale</i>	104
II.4.4	<i>Etude de la composition d'extrême surface</i>	105
II.4.5	<i>Conclusion</i>	106
II.5	Etude du comportement mécanique des PSA lors de la mise au point d'un essai de pelage.....	107
II.5.1	<i>Introduction</i>	107
II.5.2	<i>Présentation du système étudié lors du pelage des PSA sur la cataphorèse</i>	108
II.5.2.1	Caractérisation du substrat de référence : la cataphorèse.....	108
II.5.2.1.1	<i>Définition</i>	108
II.5.2.1.2	<i>Etude morphologique</i>	109
II.5.2.1.3	<i>Etude de la composition chimique générale</i>	110
II.5.2.1.4	<i>Etude de la composition d'extrême surface</i>	113
II.5.2.1.5	<i>Conclusion</i>	114
II.5.2.2	Présentation du pelage des PSA.....	115
II.5.2.2.1	<i>Dispositif expérimental</i>	115
II.5.2.2.2	<i>Visualisation d'un essai de pelage par la caméra rapide</i>	117
II.5.3	<i>Relation entre la dissipation locale de l'énergie et la déformation des PSA</i>	118
II.5.3.1	Déformation des PSA le long du coude de flexion.....	118
II.5.3.1.1	<i>Principe de mesure de la déformation des PSA</i>	118
II.5.3.1.2	<i>Comparaison des déformations des deux familles de PSA</i>	119
II.5.3.2	Dissipation locale de l'énergie le long du coude de flexion.....	120
II.5.3.2.1	<i>Adhérence des différents PSA après une mise en contact de 33 N</i>	120
II.5.3.2.2	<i>Montage mesurant la dissipation locale de l'énergie</i>	121
II.5.3.2.3	<i>Mesure de la dissipation locale de l'énergie des PSA</i>	122
II.5.3.3	Etablissement des lois de comportement des PSA étudiés.....	124
II.5.3.4	<i>Conclusion</i>	125
II.5.4	<i>Influence de l'aire de contact entre les PSA et le substrat sur la valeur de G</i>	125
II.5.4.1	Mesure de l'aire de contact à l'interface PSA/substrat.....	125
II.5.4.2	Influence de l'aire de contact sur la valeur de G.....	126
II.5.4.3	<i>Conclusion</i>	128
II.5.5	<i>Paramètres de mise en contact et de pelage influençant la valeur de G</i>	128
II.5.5.1	Présentation des paramètres expérimentaux étudiés.....	128
II.5.5.2	Influence de la force de mise en contact.....	129
II.5.5.3	Influence de la vitesse de pelage.....	130
II.5.5.4	<i>Conclusion</i>	132

II.5.6	<i>Discussion sur la méthode de détermination du G lors du pelage des HMPSA élastomères</i>	132
II.5.6.1	Introduction.....	132
II.5.6.2	Détermination du module d'Young des mousses de renfort.....	133
II.5.6.2.1	Présentation des essais de traction et des échantillons.....	133
II.5.6.2.2	Influences du fournisseur et du sens de prélèvement sur le «module apparent» («E»).....	134
II.5.6.3	Corrélation entre les essais de traction et de pelage.....	135
II.5.6.4	Influence de la mousse de renfort sur les essais de pelage des HMPSA élastomères.....	136
II.5.6.4.1	Etude théorique.....	136
II.5.6.4.2	Applications pratiques.....	137
II.5.6.4.3	Discussion sur la validité du calcul de la valeur de G.....	137
II.5.6.5	Conclusion.....	142
II.5.7	Conclusion.....	142
II.6	Conclusion.....	144
III	Corrélation adhésion/adhérence entre les PSA et les finitions peintures.....	147
III.1	Introduction.....	148
III.2	Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des HMPSA élastomères.....	149
III.2.1	Introduction.....	149
III.2.2	Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis (1K et 2K) et laque E.....	149
III.2.2.1	Adhérence sur les vernis 1K.....	149
III.2.2.2	Adhérence sur les finitions base «hydro»/verniss 2K.....	150
III.2.2.2.1	Influence du fournisseur de vernis 2K.....	151
III.2.2.2.2	Influence de l'aspect de la base «hydro».....	152
III.2.2.3	Adhérence sur la laque E.....	153
III.2.3	Influence des familles d'additifs utilisées dans les vernis 1K.....	154
III.2.4	Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des HMPSA élastomères.....	155
III.2.4.1	Présentation des essais réalisés.....	155
III.2.4.2	Adhérence sur les vernis 1K nettoyés à l'éthanol.....	156
III.2.4.3	Adhérence sur les finitions base «hydro»/verniss 2K nettoyés à l'éthanol.....	157
III.2.4.4	Adhérence sur la laque E nettoyée à l'éthanol.....	158
III.2.4.5	Influence du solvant de nettoyage sur l'adhérence des HMPSA.....	158
III.2.5	Conclusion.....	160
III.3	Analyse des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures.....	163
III.3.1	Introduction.....	163
III.3.2	Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage.....	164
III.3.2.1	Analyse des faciès de rupture côté finitions peintures.....	164
III.3.2.2	Analyse des faciès de rupture côté HMPSA élastomères.....	166
III.3.3	Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage.....	168
III.3.3.1	Analyse des faciès de rupture côté finitions peintures.....	168
III.3.3.2	Analyse des faciès de rupture côté HMPSA élastomères.....	170
III.3.4	Influence de la force de mise en contact initiale des adhésifs.....	171
III.3.5	Conclusion.....	172
III.4	Schémas des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures.....	173
III.4.1	Introduction.....	173
III.4.2	Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage.....	174
III.4.2.1	HMPSA élastomères / vernis 1K complet non nettoyé.....	174
III.4.2.2	HMPSA élastomères / vernis 1K formulé sans additif.....	175

III.4.2.3	HMPSA élastomères / laque E non nettoyée.....	176
III.4.3	<i>Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage.....</i>	177
III.4.3.1	HMPSA élastomères / vernis 1K complet nettoyé à l'éthanol.....	177
III.4.3.2	HMPSA élastomères / laque E nettoyée à l'éthanol.....	179
III.4.4	<i>Conclusion.....</i>	180
III.5	Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des PSA acryliques.....	182
III.5.1	<i>Introduction.....</i>	182
III.5.2	<i>Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis 1K et laque E.....</i>	182
III.5.2.1	Adhérence sur les vernis 1K non nettoyés avant collage.....	182
III.5.2.2	Adhérence sur la laque E non nettoyée avant collage (et comparaison avec les vernis).....	183
III.5.3	<i>Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des PSA acryliques.....</i>	184
III.5.3.1	Adhérence sur les vernis 1K nettoyés à l'éthanol avant collage.....	184
III.5.3.2	Adhérence sur la laque E nettoyée à l'éthanol avant collage.....	186
III.5.3.3	Influence du solvant de nettoyage sur l'adhérence des PSA acryliques.....	187
III.5.4	<i>Conclusion.....</i>	188
III.6	Compatibilité des constituants à l'interface PSA / finitions peintures.....	190
III.6.1	<i>Introduction.....</i>	190
III.6.2	<i>Définition des paramètres de solubilité (δ_i).....</i>	190
III.6.2.1	Etude thermodynamique des mélanges.....	190
III.6.2.2	Détermination de δ_i par la méthode de Hoy.....	192
III.6.2.3	Détermination de δ_i par la méthode des énergies de vaporisation.....	193
III.6.3	<i>Calcul des paramètres de solubilité (δ_i) des constituants à l'interface.....</i>	194
III.6.4	<i>Interaction entre les PSA et les surfaces de la cataphorèse et du vernis.....</i>	195
III.6.5	<i>Interaction entre les solvants et les constituants de la surface des vernis.....</i>	197
III.6.6	<i>Conclusion.....</i>	199
III.7	Conclusion.....	200
	Conclusion générale et perspectives.....	203

Bibliographie

Annexe. Méthodes de caractérisation utilisées

Notations

$\alpha^{(P)}$	Paramètre molaire traduisant l'agrégation
δ_i	Paramètre de solubilité de l'espèce i
δ_m	Paramètre de solubilité du copolymère
$(\delta_i - \delta_j)^2$	Interaction entre deux composés chimiques
ΔE_i^V	Energie de vaporisation de l'espèce i
Δe_j^V	Contribution du groupe fonctionnel j à ΔE_i^V
ΔF	Chute de la force mesurée lors du pelage sur une bande d'aluminium
ΔG_m	Enthalpie libre de mélange
ΔH_m	Enthalpie de mélange
Δl	Longueur de décollement où l'adhérence est nulle (soit la largeur de la bande d'aluminium)
ΔL	Allongement de la bande de mousse de renfort par la force appliquée
ΔS_m	Entropie de mélange
$\Delta_T^{(P)}$	Correction de Lyderson pour la non - idéalité du polymère
$\Delta_{T,j}^{(P)}$	Contribution d'un groupe fonctionnel j à $\Delta_T^{(P)}$
ε	Déformation
ε_e	Déformation en extension
ε_f	Déformation en flexion
λ	Longueur d'onde
ν	Coefficient de Poisson
σ	Contrainte
ϕ_i	Fraction volumique de l'espèce i dans le mélange
θ	Angle de pelage
θ_B	Angle de diffraction de Bragg
θ_{IR}	Angle d'incidence du faisceau infrarouge
Φ	Travail de sortie de XPS
«E»	Module apparent
«E_m»	Module apparent de la mousse de renfort
«hydro»	Base pigmentée hydrodiluable
«solvant»	Base pigmentée dont le solvant est le xylène
1/λ	Nombre d'onde
1K	Vernis mono-pot
1KA	Vernis 1K du fournisseur A
2K	Vernis bi-pot
2KA	Vernis 2K du fournisseur A

a	Rayon de contact entre l'indenteur (bille de verre) et le substrat
Aa	PSA acryliques du fournisseur A avec un renfort en polyéthylène
Ae	HMPSA élastomères du fournisseur A avec mousse de renfort en polyéthylène/polypropylène
AED	Analyse Enthalpique Différentielle
AFM	Microscopie à Force Atomique
ATR	Mode de spectroscopie infrarouge en Réflexion Totale Atténuée
B	Constante, $B = 277 \text{ (J.cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$
b	Largeur du cordon de PSA (5 mm)
b_a	Largeur de la zone de contact entre l'adhésif et le substrat (5 mm)
b_m	Largeur de la bande de mousse de renfort (10 mm)
Ba	PSA acryliques du fournisseur B (acrylique dans la masse)
Be	HMPSA élastomères du fournisseur B avec mousse de renfort en polypropylène
BYK[®]	Fabricant d'additifs siliconés
CCD	Caméra avec capteur à couplage de charges
C_i	Concentration atomique en élément i
dδ/dt	Vitesse de décollement
d_{hkl}	Distance entre deux plans d'indices (hkl)
EDS	Spectroscopie d'Emission Dispersive
E_c	Energie cinétique d'un électron
E_e	Module d'Young d'un élastomère polyuréthane [BAR 81]
E_l	Energie de liaison d'un électron
E_m	Module d'Young de la bande de mousse de renfort
f_i	Facteur de sensibilité de l'élément i pour le niveau énergétique considéré et la mesure de S _i
F	Force appliquée lors de la mise en contact de l'adhésif
F_i	Fonction d'interaction molaire pour le motif du polymère
F_p	Composante polaire de F _t
F_{p,j}	Contribution d'un groupe fonctionnel à F _p
F_r	Force de rupture mesurée pendant le régime permanent en pelage
F_{t,j}	Contribution d'un groupe fonctionnel j à F _t
FTIR	Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier
G	Taux de restitution de l'énergie
Ge	Germanium
G_l	Taux de restitution locale de l'énergie
h	Epaisseur d'une bande élastique
h_m	Epaisseur de la bande de mousse de renfort (2 mm)
HALS	Stabilisant fonctionnant comme inhibiteur radicalaire
HDI	Hexaméthylène diisocyanate
HMMM	Hexaméthyl méthoxy mélamine
HMPSA	Adhésifs thermofusibles sensibles à la pression
hν	Energie d'un photon

I	Moment de la section de la bande de mousse de renfort
IPA	Isopropanol
IPDI	Isophorone diisocyanate
K	Constante élastique, issue de la relation $1/K = 3.(1-\nu^2) / 4.E$
l	Longueur des fibrilles mesurée
l₀	Longueur initiale des fibrilles (= épaisseur initiale des adhésifs au repos)
L	Longueur de décollement du cordon
L'	Longueur théorique de bande décollée
L₀	Longueur initiale de la bande de mousse de renfort
Laque E	Laque blanc banquise provenant du fournisseur E
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
M_w	Masse molaire
n	Ordre de diffraction des rayons X (0, 1, 2...)
ñ	Nombre d'unités de répétition par segment de chaîne de polymère
n_c	Indice de réflexion du cristal
n_e	Indice de réflexion de l'échantillon (en général pour les polymères : 1,5)
n_j	Nombre de groupes fonctionnels j
p_a	Profondeur d'analyse
PBA	Poly(n-butyl acrylate)
PIB	Polyisobutylène
PE	Polyéthylène
pH	Potentiel hydrogène
PP	Polypropylène
PSA	Adhésifs sensibles à la pression
R	Rayon de l'indenteur
R²	Coefficient de corrélation des courbes de tendance
R_a	Rugosité moyenne
R_c	Rayon de courbure de la bande de mousse de renfort
R_t	Rugosité totale (pic/vallée)
S_i	Surface sous le pic XPS attribué à l'élément i
S-I	Copolymères diblocs styrène-isoprène
S-I-S	Copolymères triblocs styrène-isoprène-styrène
T	Température
t	Temps
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
TMP	2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl
ToF-SIMS	Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires en mode statique
u	Constante, $u = 1 \text{ cm}^3 / \text{mol}$
UV	Rayons Ultra-Violets
v	Vitesse de propagation de la fissure

V_i	Volume molaire du motif i
v_j	Contribution d'un groupe fonctionnel j à V
V_m	Volume du mélange
w	Energie d'adhésion de Dupré
W_{déf}	Dissipation de l'énergie attribuable à la déformation de la bande de mousse de renfort
XPS	Spectroscopie de Photoélectron X

Introduction générale

Contexte de l'étude : le collage sur les peintures de carrosseries automobiles

L'utilisation d'équipements collés dans le secteur automobile est actuellement en pleine expansion. L'assemblage par collage présente en effet de nombreux avantages : prix de revient de fabrication faible, investissements réduits, ergonomie, allègement... Cependant, des problèmes ont été constatés sur certains véhicules ayant pour origine une mauvaise optimisation de l'opération de collage (processus de montage ou gamme de produit) et conduisant à des retouches coûteuses en fin de chaîne de montage.

Cette thèse s'inscrit dans un cadre de recherche concernant les équipements collés au montage par des adhésifs sensibles à la pression (Pressure Sensitive Adhesive – PSA). Le collage étudié est utilisé pour le montage de divers éléments d'étanchéité (feuilles d'étanchéité de portes avec cordon) et de décoration (films de montants de portes, monogrammes, protecteurs latéraux) sur la peinture de carrosserie automobile.

Notre démarche consistera à mettre en relation l'**adhérence** des PSA sur la peinture automobile, c'est-à-dire la force nécessaire pour décoller l'adhésif du substrat (autrement dit l'énergie dissipée durant la rupture), avec les mécanismes d'**adhésion** à l'interface, c'est-à-dire les phénomènes physico-chimiques à l'origine des liaisons entre ces deux matériaux. Notons dès à présent, que cette étude concerne le processus de collage «immédiat» qui se déroule sur la chaîne de montage avec des temps très courts (quelques minutes) entre les opérations de mise en peinture, de préparation de surface et de collage. Nous ne nous occuperons pas de l'impact du vieillissement sur la composition de surfaces des antagonistes ou sur la résistance de l'assemblage collé au cours du temps.

La surface des revêtements de peinture employés dans l'automobile se compose généralement d'une couche de base pigmentée recouverte par une couche de vernis. Les bases sont de deux types : base solvant (hydrocarbures comme le xylène) ou base hydrodiluable (eau) mais elles diffèrent aussi selon leur teinte et leur aspect (opaque, métallisé ou nacré). Les vernis protègent ces bases des agents agressants (pluies acides, rayons ultraviolets...) et sont déterminants dans l'aspect final de la peinture (brillance, tendu et profondeur). Deux vernis sont utilisés selon qu'ils réticulent en partie (vernis 1K) ou complètement (vernis 2K) grâce à des isocyanates. Cependant, dans le cas de la couleur blanche opaque, une couche de laque peut être utilisée à la place du couple base/vernis et assure à la fois la pigmentation et la protection envers les agressions extérieures.

Deux familles d'adhésifs, chimiquement très différentes, ont été étudiées : les adhésifs thermofusibles sensibles à la pression (HMPSA) qui sont à base élastomère et les adhésifs sensibles à la pression (PSA) qui sont à base acrylique. Les HMPSA élastomères sont composés d'une mousse de renfort en polyoléfine sur laquelle est déposé un cordon de colle à base de copolymères élastomères. Ce renfort de mousse ne peut être séparé du cordon de colle pour effectuer les essais de pelage. Ces adhésifs permettent de coller les feuilles d'étanchéité en polyoléfine sur les doublures de portes. Les PSA acryliques sont des adhésifs double-face renforcés par une mousse de renfort en polyéthylène ou acryliques dans la masse. Ils permettent de coller des éléments de décoration ou de protection notamment sur la peinture de carrosserie.

Pour rendre l'assemblage final fiable, les couples colle/revêtement de peinture nécessitent souvent un nettoyage avant la mise en contact des adhésifs. Cette préparation de surface est réalisée exclusivement par voie solvantée dont la nature varie selon les sites de production : solvant polaire (ex : éthanol ou isopropanol) ou apolaire (ex : heptane ou cyclohexane). Le processus de nettoyage manuel est composé d'une opération de dégraissage à l'aide d'un chiffon en papier imbibé de solvant suivie d'un essuyage à l'aide d'un autre chiffon en papier. L'éthanol et l'heptane seront testés afin de déterminer l'impact de la nature du solvant sur la surface de la peinture et sur l'adhérence des PSA.

Objectifs et approche scientifique de la thèse

Notre approche sera pluridisciplinaire et fera appel à la physico-chimie et à la mécanique. Des plans d'expériences préliminaires ont tout d'abord été réalisés afin de mettre en évidence les facteurs opérationnels influençant l'adhérence des adhésifs : cinq paramètres liés à la peinture ont ainsi été retenus :

- le type et l'aspect de la base pigmentée,
- le type de finition peinture (couple base/vernis ou laque),
- le fournisseur de vernis,
- les familles d'additifs utilisées dans la formulation de certains vernis,
- le nettoyage avant collage selon la nature du solvant utilisé (polaire ou apolaire).

L'influence de ces paramètres sur l'adhérence des PSA sera étudiée en comparant les résultats des essais de pelage avec ceux des analyses de surface de plusieurs configurations du couple base/vernis nettoyées ou non avant collage. Afin d'optimiser l'adhésion des PSA sur la peinture de carrosserie automobile, les principaux objectifs de cette thèse seront :

- d'analyser les surfaces des différentes finitions peintures rencontrées et d'expliquer l'influence du processus de nettoyage (en fonction du type de solvant) sur la surface de la peinture avant collage,
- de caractériser les HMPSA élastomères et les PSA acryliques et d'étudier leur comportement mécanique lors du pelage afin d'améliorer l'interprétation des essais utilisés pour mesurer l'adhérence sur la peinture,
- de comprendre les mécanismes d'adhésion des deux familles d'adhésifs (HMPSA élastomères et les PSA acryliques) sur les finitions peintures afin de fiabiliser la tenue de l'assemblage,

Après avoir présenté et rappelé les données bibliographiques concernant les revêtements de peintures automobiles, nous étudierons les propriétés générales et d'extrême surface des couches de finitions grâce à diverses techniques de caractérisations morphologiques et physico-chimiques. Les influences respectives du type de finition peinture (base/vernis ou laque), du fournisseur de vernis, des additifs utilisés dans la formulation et de la migration de composés provenant des bases pigmentées sur l'extrême surface des peintures, seront analysées. Pour chaque finition peinture rencontrée, l'effet du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) sera particulièrement caractérisé.

L'étude s'orientera ensuite sur les caractéristiques des deux familles d'adhésif. Les HMPSA à base élastomère et les PSA à base acrylique (avec leurs mousses de renfort respectives) seront présentés d'après les données bibliographiques disponibles puis en utilisant les techniques d'analyses physico-chimiques et mécaniques mises à disposition. Après avoir présenté la couche de cataphorèse qui servira de substrat de référence, nous interpréterons les nombreux essais de pelage effectués afin de comparer les lois de comportement des deux familles d'adhésif. Nous corrélons la dissipation locale de l'énergie avec la déformation de l'adhésif et avec la surface de colle en contact avec le substrat.

De plus, les influences respectives de deux paramètres expérimentaux : la force de mise en contact et la vitesse de pelage seront étudiées et confrontées à la littérature. Enfin, dans le cadre de l'étude du collage des feuilles d'étanchéité, nous caractériserons l'influence de la mousse de renfort sur la mesure du taux de restitution de l'énergie lors du pelage des cordons de HMPSA élastomères.

L'adhérence des HMPSA élastomères avec les finitions peintures sera ensuite analysée en corrélant les taux de restitution de l'énergie mesurés lors des essais par pelage avec les compositions d'extrême surface des peintures avant collage. Les influences du type de finition, des familles d'additifs utilisées pour la formulation des vernis et du nettoyage solvanté des peintures avant collage seront ainsi étudiées. Par ailleurs, les faciès de rupture après pelage, tant du côté adhésif que du côté peinture, seront analysés afin de schématiser l'interface entre les HMPSA élastomères et les finitions peintures (nettoyées ou non) après pelage. La même démarche sera ensuite employée pour caractériser l'adhérence des PSA acryliques sur les finitions peintures.

Enfin, la relation entre l'adhérence et les compositions de surface des finitions peintures sera déterminée en calculant les paramètres de solubilité des solvants testés et des espèces chimiques présentes à l'interface entre les familles de PSA et les finitions peintures. Ces calculs tenteront d'expliquer d'une part, les interactions de chaque famille d'adhésif avec la surface de la peinture selon que celle-ci aura été nettoyée ou non avant collage ; et d'autre part, les interactions des solvants apolaires (heptane) et polaires (éthanol) avec les composés chimiques détectés à l'extrême surface des peintures.

Le mémoire se terminera par la présentation des principales conclusions et des perspectives avancées pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I. Caractérisations physico-chimiques des finitions peintures automobiles

I.1	Introduction.....	6
I.2	Bibliographie concernant les finitions peintures étudiées.....	7
I.2.1	<i>Définition du revêtement de peinture automobile.....</i>	7
I.2.2	<i>Composition de la couche de finition.....</i>	9
I.2.3	<i>Spécificité des bases pigmentées et de la laque blanc banquise.....</i>	18
I.2.4	<i>Conclusion.....</i>	19
I.3	Etude des finitions peintures non nettoyées.....	20
I.3.1	<i>Présentation des finitions peintures étudiées.....</i>	20
I.3.2	<i>Caractérisation des finitions peintures non nettoyées.....</i>	21
I.3.3	<i>Schémas de l'extrême surface des finitions peintures.....</i>	35
I.3.4	<i>Conclusion.....</i>	37
I.4	Influence du nettoyage solvanté sur les finitions peintures.....	38
I.4.1	<i>Bibliographie concernant le nettoyage des surfaces avant collage.....</i>	38
I.4.2	<i>Le nettoyage des finitions peintures de carrosserie.....</i>	41
I.4.3	<i>Influence du nettoyage à l'éthanol sur les finitions peintures.....</i>	41
I.4.4	<i>Influence de la nature du solvant sur la composition d'extrême surface.....</i>	49
I.4.5	<i>Schémas de l'extrême surface des finitions peintures nettoyées.....</i>	50
I.4.6	<i>Conclusion.....</i>	51
I.5	Influence des familles d'additifs sur la composition de surface des vernis 1K.....	53
I.5.1	<i>Introduction.....</i>	53
I.5.2	<i>Caractérisation des vernis 1K formulés sans additif.....</i>	53
I.5.3	<i>Influence du nettoyage solvanté sur un vernis 1K formulé sans additif.....</i>	57
I.5.4	<i>Schéma de l'extrême surface d'un vernis 1K formulé sans additif.....</i>	58
I.5.5	<i>Conclusion.....</i>	59
I.6	Etude des bases et de la migration d'additifs de la base vers le vernis.....	60
I.6.1	<i>Introduction.....</i>	60
I.6.2	<i>Caractérisation des bases «solvant» et «hydro».....</i>	60
I.6.3	<i>Influence du nettoyage solvanté sur l'extrême surface des bases.....</i>	66
I.6.4	<i>Migration d'additifs de la base «solvant» vers la surface du vernis 1K.....</i>	68
I.6.5	<i>Conclusion.....</i>	70
I.7	Conclusion.....	71

I.1 Introduction

Ce premier chapitre est destiné à présenter les propriétés morphologiques et physico-chimiques des couches de peintures automobiles, qui serviront de supports aux adhésifs sensibles à la pression (PSA), eux-mêmes caractérisés dans le deuxième chapitre. Ce chapitre permettra d'avoir une représentation précise de la surface des finitions peintures avant de mesurer et d'expliquer les phénomènes d'adhésion avec les PSA dans le troisième et dernier chapitre.

Nous commencerons par présenter les peintures automobiles d'après les données issues de la littérature. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur les propriétés de surface du revêtement de peinture en recherchant des informations sur la composition, le processus de réticulation de la couche de finition et les familles d'additifs employées dans la formulation initiale. En utilisant diverses techniques de caractérisation, nous étudierons les différents types de finitions peintures rencontrés (système base/vernis, laque) afin de confirmer ou non les données bibliographiques et de déterminer très précisément leur morphologie, leur composition chimique générale et leur composition d'extrême surface.

L'influence du nettoyage solvanté de la surface des peintures sera ensuite déterminée. Après avoir rappelé l'utilité du nettoyage avant collage, nous comparerons les résultats des analyses effectuées sur des peintures nettoyées à l'éthanol ou à l'heptane avec ceux, obtenus précédemment, sur des peintures non nettoyées après leur réticulation.

L'étude s'orientera ensuite vers l'influence des familles d'additifs (présentes dans les formulations initiales des couches de finition) sur l'état de surface des peintures automobiles. Les compositions, générale et d'extrême surface, de plusieurs formulations de vernis (avec ou sans ces familles d'additifs) seront déterminées et confrontées à celles des vernis complets. De plus, nous essayerons de caractériser l'influence du nettoyage solvanté sur les surfaces de ces formulations de vernis.

La fin de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés physico-chimiques des bases pigmentées et de la migration de composés chimiques entre les couches de base et de vernis. Nous commencerons par comparer les compositions de deux types de bases («solvant» et «hydro»). Nous essayerons ensuite de déterminer si des composés chimiques peuvent migrer des bases vers les vernis pendant la phase de réticulation et modifier la chimie d'extrême surface de la couche de finition.

I.2 Bibliographie concernant les finitions peintures étudiées

I.2.1 Présentation du revêtement de peinture automobile

Le rôle d'un revêtement de peinture n'est pas seulement esthétique, il doit empêcher le contact entre le substrat métallique et les solides, les liquides et les gaz présents dans l'environnement. La figure I.1 montre la superposition des couches de protection et de finition sur une tôle en acier. Cette tôle est lavée, dégraissée puis plongée dans un bain de phosphatation métallique. Elle est recouverte successivement par une série de couches qui apporteront la protection anti-corrosion, la couleur, le rendu et la brillance à la peinture.

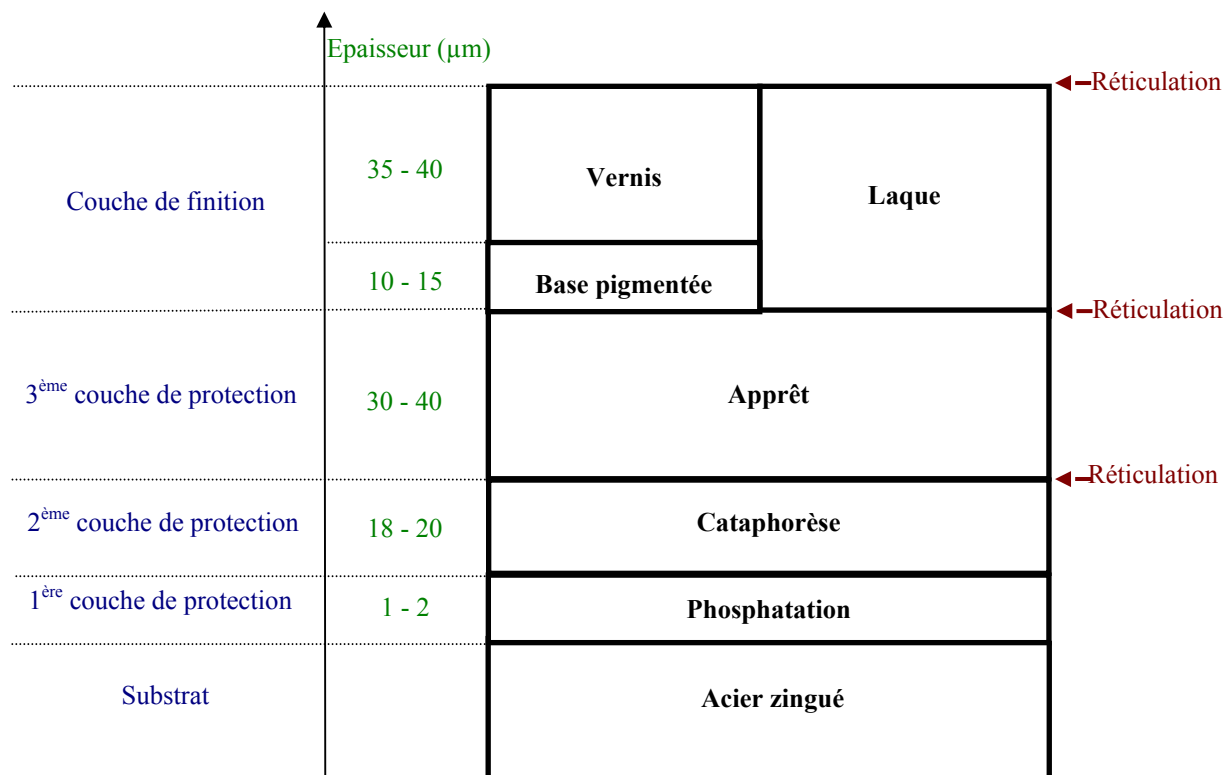


Fig. I.1 [HAI 98], [POS 00] : Revêtement de tôle de carrosserie automobile

Une première couche de protection, composée de phosphates métalliques, recouvre la tôle en acier zingué (acier galvanisé). Une deuxième couche, la cataphorèse, est ensuite déposée par un processus électrolytique avant d'être réticulée (cf. § II.5.2.1.1). C'est un revêtement polymère anti-corrosion qui permet d'obtenir une protection homogène de faible épaisseur recouvrant toute la carrosserie [JAC 94].

Une troisième couche, l'apprêt, constituée d'un matériau polymère organique, est appliquée sur la cataphorèse. L'apprêt intervient dans la résistance au gravillonnage et permet à la couche de finition (comprenant la base et le vernis) d'adhérer efficacement à l'ensemble.

Son rôle consiste à enlever les éventuelles irrégularités de surface en les recouvrant d'un film lisse, dont l'aspect tendu favorisera le rendu final. La composition de l'apprêt se caractérise par une base acrylate d'alkyle/polyuréthane [HAI 98]. Cette couche intermédiaire est réticulée sur la cataphorèse mais n'est jamais en contact direct avec l'extérieur ni avec les adhésifs si le processus de fabrication est respecté.

La dernière couche, dite de « finition », est constituée par une laque ou, plus généralement, par un couple : base pigmentée / vernis. La base donne la couleur et les effets (métallisé, nacré...) au film de peinture et elle est composée d'une résine polyacrylate composée de pigments organiques ou inorganiques. Le solvant utilisé dans ces bases pigmentées peut être soit un hydrocarbure (comme le xylène) : on parlera alors d'une base dite « solvant » ; soit de l'eau (les formulations les plus récentes sont hydrodiluable) : on parlera dans ce cas d'une base dite « hydro ». Cette couche de base est recouverte par le vernis qui la protège des contraintes mécaniques et chimiques. Il est rendu opaque dans certaines zones du spectre de la lumière solaire agressives vis-à-vis de la base. Le vernis est constitué d'agents de réticulation et de différents additifs mélangés dans un liant [HAI 98], le couple base/vernis étant réticulé ensemble (processus « mouillé sur mouillé »). Dans le cas de la couleur blanche, ce système est remplacé par une couche de laque.

La composition d'une couche de peinture s'établit en fonction de quatre constituants dont les noms sont définis dans le domaine de la peinture :

- le **liant** donne les principales propriétés du revêtement et définit la famille de la peinture (alkyde, vinylique, acrylique...),
- le **solvant** (absent dans certaines peintures) régit la fluidité. Son élimination permet la formation du film de peinture,
- les **additifs** caractérisent certaines propriétés de la peinture comme sa qualité de séchage et sa protection vis-à-vis des agressions physico-chimiques de l'environnement,
- la **matière pulvérulente** est composée de pigments (donnant la couleur) et de matières de charge (contribuant au renforcement mécanique).

Il existe trois mécanismes de séchage de peinture [ALM 01] :

- par réaction de l'oxygène de l'air avec le liant de la peinture et évaporation d'un solvant,
- par simple évaporation du solvant,
- par réaction chimique entre ces composants (avec ou sans chauffage).

Les couches de peinture sont appliquées sur la carrosserie automobile qui est fabriquée à partir de tôle en acier galvanisé, de tôles en aluminium et/ou de pièces en polymères. Elles sèchent et durcissent par évaporation de solvant puis réaction entre le liant et des agents réticulants. La peinture d'une carrosserie automobile se distingue par son aspect multicouche.

I.2.2 Composition de la couche de finition

I.2.2.1 Le liant

Le liant du vernis se compose d'un copolymère organique à base acrylique/acrylate d'alkyle contenant des groupements styrènes et/ou des polyacrylates hydrofonctionnels. La nature et les proportions de ces différents monomères, assemblés par réaction radicalaire, influencent les caractéristiques mécaniques du vernis [BON 94].

La figure I.2 représente, en adoptant une structure linéaire pour le squelette principal, un fragment de chaîne polymère constituant l'essentiel du vernis. La proportion des groupes latéraux hydroxylés (acrylate d'alkyle et acide acrylique), est très importante car c'est une réaction entre ces groupements et les autres espèces chimiques réticulantes qui apporte les caractéristiques chimiques et physiques du vernis. Avec de tels monomères, le liant est considéré comme un polyacrylate [HAI 98], dont les propriétés sont définies par :

- la **composition** des polyols et des diacides formant la chaîne de polyacrylate,
- la **présence de motifs aromatiques** : ils influencent la température de transition vitreuse (T_g) et l'absorption des rayons ultraviolets,
- la **structure** linéaire ou ramifiée de la chaîne moléculaire,
- la **masse moléculaire moyenne** : elle est comprise entre 3000 et 5000 g/mol mais elle peut atteindre 15000 g/mol.

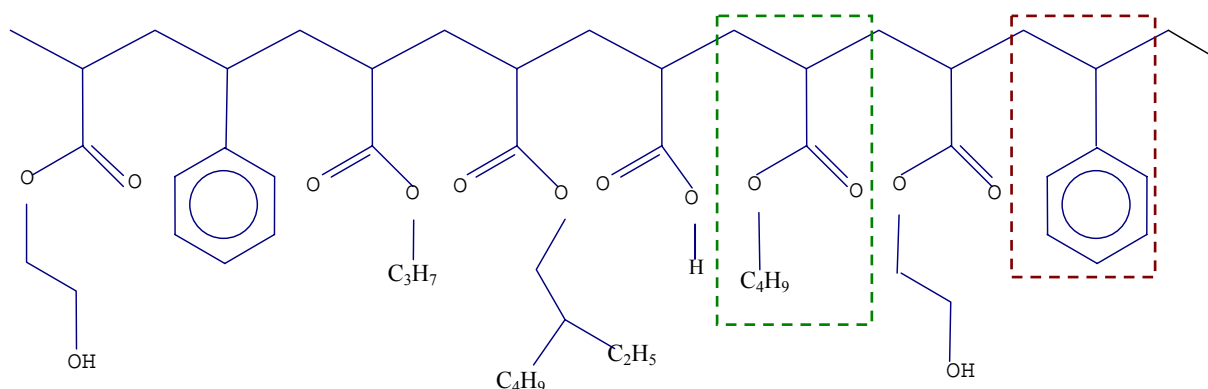


Fig. I.2 [HAI 98] : Représentation d'une chaîne polymère **acrylate d'alkyle / styrène** (motif du styrène : $C_6H_5-CH=CH_2$; motif de l'acrylate d'alkyle : $CH_2=CH-COOR$)

I.2.2.2 La réticulation, définition des vernis 1K et 2K

I.2.2.2.1 Les agents réticulants

Le vernis est composé d'agents de réticulation qui forment un réseau polymère tridimensionnel avec le liant. La formation du film de vernis repose sur la réaction des groupements hydroxyles (-OH) laissés sur la chaîne polyacrylate du liant avec les fonctions réactionnelles des agents réticulants (résine aminoplaste ou isocyanate). Ceux-ci doivent être au moins bi-fonctionnels [HAI 98]. Les principaux agents de réticulation utilisés par les producteurs de peinture automobile se distinguent en deux familles :

1) les mélamines sont partiellement alkylées. Elles font partie de la famille des réticulants aminoplastes et sont généralement butoxylées (O-R : O-C₄H₉) en Europe et méthoxylées (O-R : O-CH₃) aux Etats-Unis [BON 94], [HAI 98]. La figure I.3 représente l'hexaméthyl méthoxy mélamine HMMM qui est utilisée dans l'industrie en raison de son excellent coefficient performance/prix. Le rapport massique HMMM/liant polyacrylate varie souvent entre 15/85 et 20/80,

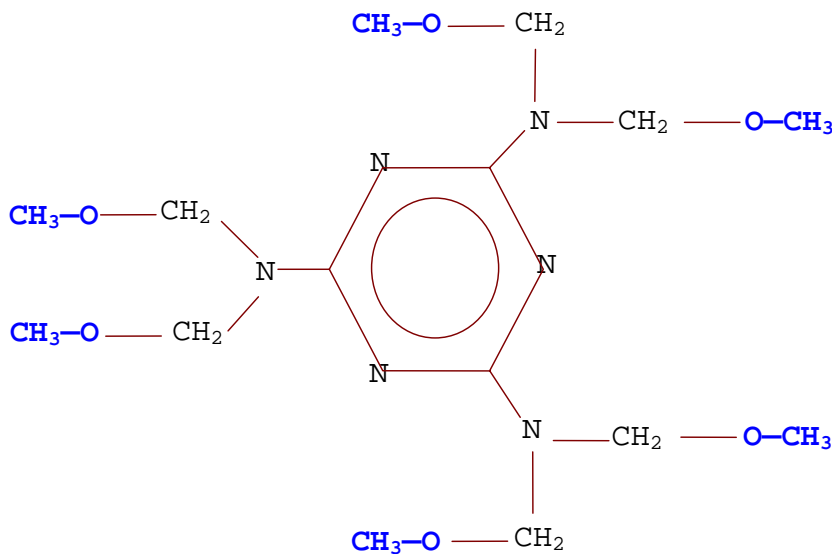


Fig. I.3 [HAI 98] : Mélamines partiellement alkylées (sites réactifs en bleu)

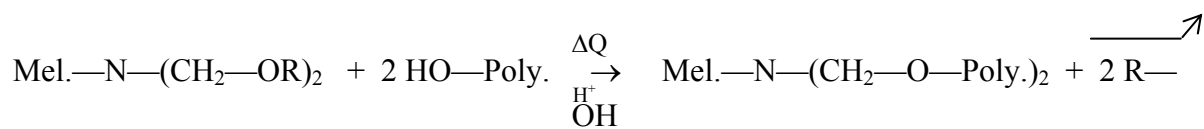
2) les isocyanates ont une formule générale de type : R—N=C=O. Les plus utilisés sont les polyisocyanates aliphatiques (isophorone diisocyanate-IPDI) et cycliques (hexaméthylène diisocyanate-HDI) et les uréthanes précondensés à terminaisons isocyanates. La réticulation conduit à l'apparition d'un film sous la forme d'un réseau tridimensionnel polyacrylate/polyuréthane souple [BON 94].

I.2.2.2.2 Processus de réticulation de la couche de finition

Après avoir décrit les divers agents réticulants, nous allons approfondir le principe de la réaction. L'utilisation d'un liant à base de polymères linéaires permet d'obtenir un réseau réticulé avec une plus grande séparation des points de réticulation, ce qui est favorable du point de vue des propriétés mécaniques [BON 94]. Le chauffage «mouillé sur mouillé» du couple base/vernis provoque une réticulation entre les groupements -OH du liant et les fonctions réactives du durcisseur. Il est possible d'adapter les propriétés de dureté et d'imperméabilité du vernis en agissant sur la fonctionnalité moyenne du copolymère en groupements -OH et sur la proportion en espèces réactives. Le copolymère et l'agent réticulant se trouvent sous forme liquide, dilués dans des solvants qui permettent d'ajuster la viscosité du mélange pour obtenir les propriétés d'étalement souhaitées.

Ils existent deux types de réticulation, par la mélamine et par les isocyanates :

1) avec la mélamine $\text{Mel.}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{OR})_2$, la réaction de réticulation est une transestérification entre les fonctions hydroxyles (-OH) du liant (Poly.-OH) et les groupements alkoxy (-OR) de la mélamine comme le montre la réaction suivante (R : CH_3 ou C_4H_9) :



La consommation des groupements -OH du polyacrylate/polyol est toujours complète et rapide. Les propriétés du réseau seront déterminées par les réactions d'autocondensation de l'aminoplaste (mélamine) du fait de la fonctionnalité très élevée des mélamines et de la quantité des fonctions alkoxy disponibles [BON 94]. La figure I.4 présente la structure d'un réseau à base de poly(acrylate d'alkyle/méthacrylate d'alkyle/styrène) réticulé avec des mélamines. Le rapport entre le nombre de fonctions réactives du durcisseur et du polyol est de : 3/1.

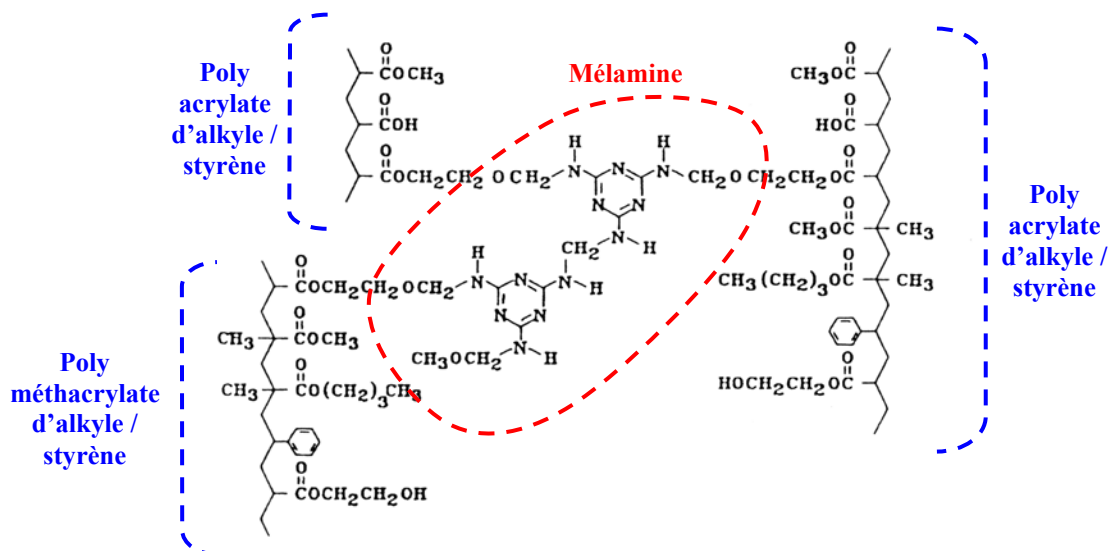
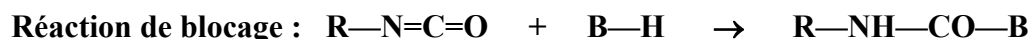


Fig. I.4 : Réseau poly(acrylate d'alkyle/méthacrylate d'alkyle/styrène) réticulé par la mélamine

2) avec les isocyanates, deux types de réticulations sont possibles selon que l'isocyanate est initialement bloqué ou non.

- dans les **verniss mono-pot**, le liant et le durcisseur sont déjà mélangés, mais ce dernier se trouve bloqué (non réactif) à température ambiante. Le groupement bloquant sera déplacé par le groupement $-OH$ (Poly.—OH) pendant la réticulation (140-150°C environ [DIC 97]). La famille des agents bloquants (B—H) comprend des caprolactames, des cétoximes ou du diester malonique [BON 94],



- dans les **verniss bi-pot**, la réaction a lieu entre le liant hydrofonctionnel et les isocyanates non bloqués (R—N=C=O). Le liant HO—R'—OH (R' étant une chaîne de polyacrylate/styrène) et le durcisseur sont mélangés lors de la réticulation, du fait de la réactivité à température ambiante entre les fonctions isocyanates et les alcools (cf. réaction suivante). Le rapport entre le nombre de fonctions réactives du durcisseur et du polyol est de : 1/1 [MEL 00].



Les verniss 1K (mono-pot) étudiés réticulent avec de la mélamine et des isocyanates bloqués. Des verniss 2K (bi-pot), réticulant uniquement avec des isocyanates non bloqués et ayant un réseau plus fermé (nombre de sites de réticulation plus important), ont aussi été caractérisés. Ils ont l'avantage de mieux résister aux agressions extérieures et à l'attaque des solvants ou d'autres produits chimiques [FLO 02], [OST 02].

1.2.2.2.3 Variation de la réticulation dans l'épaisseur du verniss

La figure I.5 montre une étude de Haacke et al. [HAA 95] qui ont mesuré la répartition de la mélamine en fonction de la profondeur dans un verniss à liant acrylique réticulant avec la mélamine. Cette analyse a été réalisée en mesurant l'aire sous les pics d'absorption infrarouge de la triazine (à 815 cm^{-1}), qui est un stabilisant, et du styrène (à 3026 cm^{-1}), qui est présent dans les chaînes de polyacrylate du liant, pour des verniss réticulés à différentes températures et en fonction de la profondeur. D'après Haacke et al. [HAA 95], cette répartition hétérogène de la triazine souligne la variabilité du taux de réticulation en fonction de la profondeur dans la couche de verniss car le rapport triazine/styrène est inversement proportionnel au taux de mélamine non réticulée.

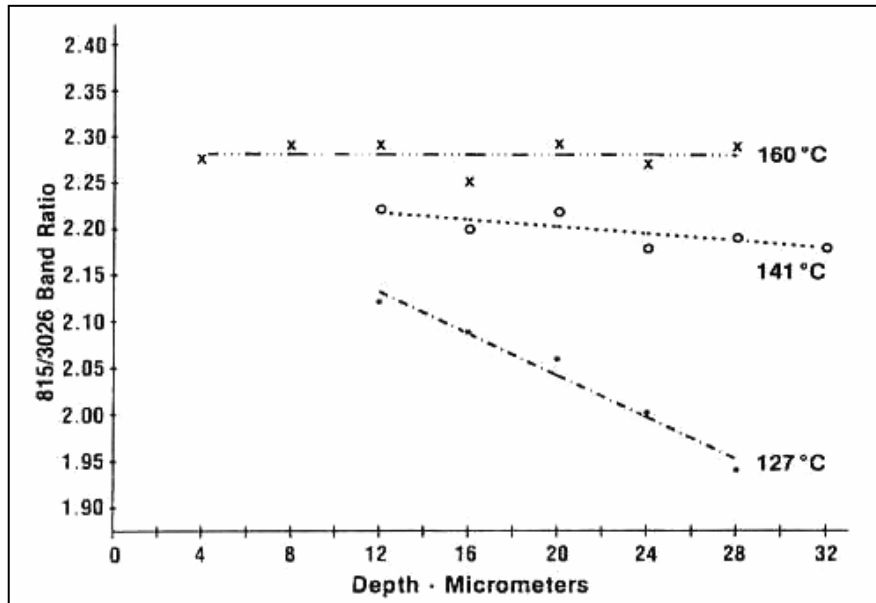


Fig. I.5 [HAA 95] : Rapport triazine/styrène (déterminé par absorption infrarouge) en fonction de la profondeur et de la température de réticulation du vernis

Le pic de la triazine à 815 cm^{-1} est représentatif d'un mode de vibration existant lorsque la mélamine a réagi avec le liant à base de polyacrylate et comprenant des groupements styrènes. D'après la figure I.5, la conversion chimique de la réticulation est plus faible à l'intérieur qu'à proximité de la surface. Ce phénomène est dû à la température qui diminue avec la profondeur. Une température plus basse réduit la diffusion de l'alcool, produit lors de la réaction de la mélamine avec le polyol du liant, et diminue la mobilité des chaînes moléculaires. La migration de l'alcool étant plus faible, le rendement de la réticulation diminue [HAA 95]. Ce résultat est confirmé par la figure I.6 qui montre la variation de la température de transition vitreuse du vernis en fonction de la profondeur et de la température de réticulation (mesures effectuées par analyse enthalpique différentielle).

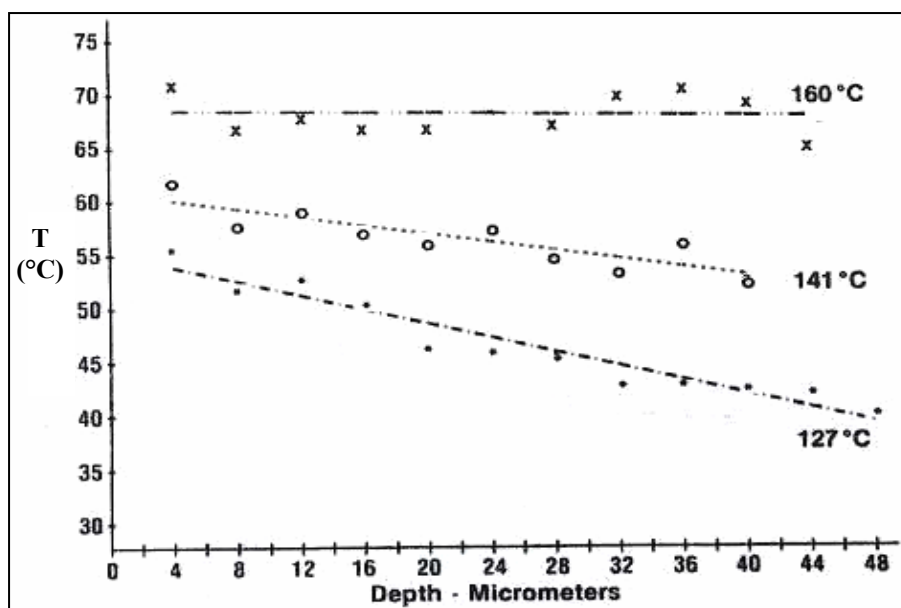


Fig. I.6 [HAA 95] : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la profondeur et en fonction de la température de réticulation du vernis

I.2.2.3 Les additifs

Les additifs susceptibles d'être utilisés dans les vernis sont de deux types : les tensioactifs et les agents de protection. Leurs quantités varient de 0,01 à 2 % (en poids) et ils sont dispersés dans la peinture. Ces espèces chimiques sont utilisées en faible proportion et ne participent pas à la réticulation. Les additifs apportent des propriétés particulières au vernis lors de son application et au cours de sa vie.

I.2.2.3.1 Les agents de protection

Ils se décomposent en deux groupes : les agents anti-UV et les antioxydants. Les agents anti-UV sont utilisés afin de prévenir ou d'arrêter l'oxydation sous l'action du rayonnement ultraviolet. L'industrie des peintures utilise à cet effet [SCH 02] :

- des **absorbeurs UV** comme les substances organiques à base d'hydroxybenzophénone ou de benzotriazole,
- des «**quencher**s» qui sont des composés organiques capables de désactiver les états excités créés par les rayons ultraviolets (ils sont à base de complexes de nickel),
- des **inhibiteurs radicalaires** comme les amines HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) ou des dérivés de S-triazine qui ont en commun le groupement TMP (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl) [HAI 98],
- des **pigments absorbants** ou fortement réfléchissants dans l'ultraviolet, comme le dioxyde de titane [GRO 02],

Les antioxydants inhibent les phénomènes d'oxydation amorcés par les espèces radicalaires et propagés par l'oxygène présent dans l'environnement. Deux classes d'antioxydants existent :

- la classe primaire (composés phénoliques) qui agit sur les étapes de scission radicalaire,
- la classe secondaire (composés à base de phosphites) qui décompose les hydroperoxydes.

I.2.2.3.2 Les tensioactifs siliconés

Ils se divisent en trois familles [ORR 01].

1) La figure I.7 représente une molécule d'éther modifié polysiloxane : cet agent d'étalement diminue la tension superficielle et donne un meilleur lissage (tendu) de la surface du vernis tout en évitant la formation de cratères (*), de craquelures et l'apparition de phénomènes de «peau d'orange». Le rapport x/y (groupements éthers/groupements siloxanes) peut être modifié lors de la synthèse du composé. Les groupements éthers sont hydrophiles et orientés vers l'intérieur du vernis au contraire des groupements siloxanes qui sont hydrophobes et orientés vers l'extérieur (interface vernis/air).

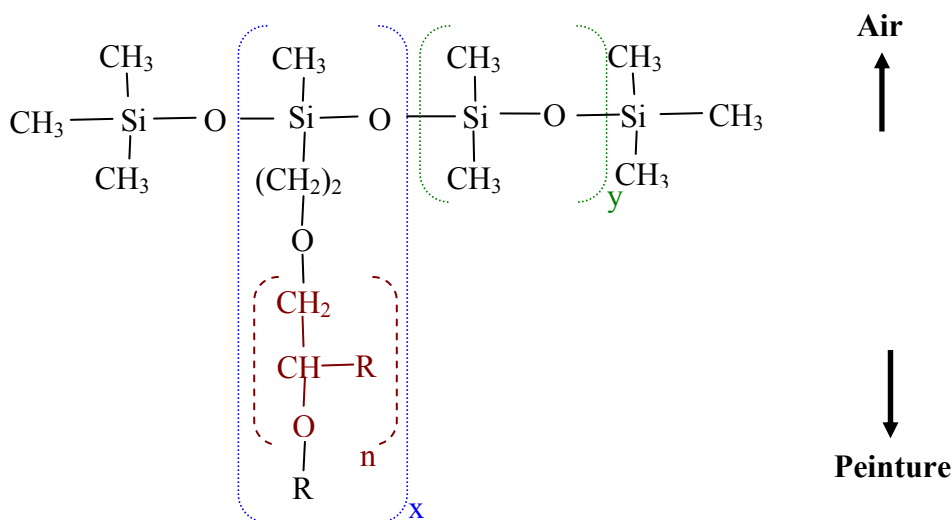


Fig. I.7 [ORR 01] : Polysiloxane (y) modifié polyéther (n)

2) Les composés à base de polyacrylate siloxané sont aussi présents dans les bases et les vernis. Ils augmentent le mouillage du substrat lors de l'application d'une couche sur l'autre.

3) Les molécules à base de copolymères acryliques sont des agents de dégazage/débullage.

Les tensioactifs à base de siloxane peuvent se distinguer selon leur poids moléculaire : les hauts poids moléculaires étant des agents de mouillage et anti-cratère alors que les bas poids moléculaires sont des anti-mousses et des agents d'étalement. Un subtil équilibre dans l'utilisation de ces additifs est nécessaire pour obtenir un rendu suffisant, un bel aspect, un mouillage optimal sur les couches inférieures et enfin une tension de surface du vernis réticulé pas trop basse afin de pouvoir revoiler en atelier peinture ou retoucher en bout d'usine et en après-vente [ABB 04].

Remarque (*) : la fonction anti-cratère des siloxanes. De fines gouttes ou particules (poussières) déposées sur du vernis causent des cratères car leur tension de surface est plus basse que celle de la peinture environnante. La différence de tension de surface amorce un mouvement de matière de la zone de basse tension de surface (particule) vers la zone de haute tension de surface (vernis environnant) et un cratère se forme. Les tensioactifs siloxanés diminuent la tension de surface du film de peinture et réduisent le risque de cratérisation [ORR 01].

La solubilité et la compatibilité des siloxanes dépendent de la longueur de leur squelette et du nombre de groupements polyéthers [HEI 88]. Les chaînes de siloxane, non modifiées par la présence de ces groupements, se décomposent vers 150°C. Elles perdent alors leur mobilité en réagissant avec le réseau. Mais avec les formulations de siloxanes modifiées polyéther, les tensioactifs peuvent être utilisés jusque 200-220°C sans risque de décomposition [GRA 90].

1.2.2.3.3 La migration des additifs

Les propriétés de surface des polymères sont le plus souvent différentes de celles du volume. Ces changements sont dus à la force thermodynamique qui conduit à ce que l'énergie de surface soit la plus faible possible. Une diminution significative de cette énergie de surface tend donc à se produire par la diffusion ou l'adsorption vers la surface de composés chimiques ayant une mobilité suffisante. Cette diminution de l'énergie de surface provoque une migration de molécules de bas poids moléculaires vers l'extrême surface, telles que des additifs [DAR 03a].

Des études ont révélé une migration significative de ces composés vers l'interface film de peinture/air [ORR 01], [PER 02] ou dans le cas d'autres polymères [REI 04]. En effet, une mauvaise compatibilité de polarité entre le réseau polyacrylique/polyuréthane et les tensioactifs siliconés pousserait ces derniers vers la surface où ils recouvrent une partie du réseau de la finition peinture [THO 94], [PER 02]. Les additifs sont incorporés dans un revêtement organique amorphe dont la structure ouverte donne l'espace nécessaire à leur migration. Ils ont la possibilité de migrer vers la surface du revêtement par diffusion et de la quitter par évaporation, dissolution dans un solvant ou réaction chimique, car ils ne sont pas réticulés avec le réseau [GRA 90], [REI 04].

Haacke et al. [HAA 96] ont étudié la migration de deux stabilisants, triazine UV 1164 et HALS S 3058, dans les vernis à base d'acrylate d'alkyle et réticulant à la mélamine. Ils ont détecté la migration de ces additifs contenus dans une couche de vernis recouverte par une autre couche de vernis formulé sans stabilisant. La figure I.8 présente le profil de distribution de ces deux produits à l'intérieur d'une couche de vernis ne contenant pas ces additifs au début de l'expérience. La zone située entre 0 et 50 μm correspond à la seconde couche de vernis (formulé initialement sans stabilisant) et la zone entre 50 et 100 μm représente la première couche de vernis (initialement avec stabilisants).

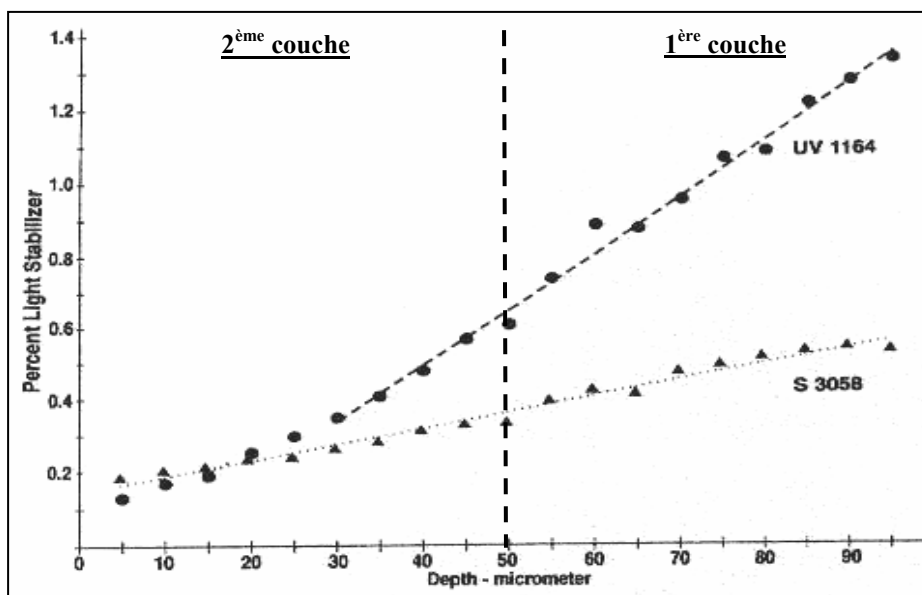


Fig. 1.8 [HAA 96] : Distribution en profondeur de deux stabilisants : la triazine (UV 1164) et le HALS (S 3058) dans une couche de vernis, formulée initialement sans ces produits, et réticulée sur une autre couche contenant ces deux produits

La migration des stabilisants commence pendant la réticulation et peut continuer lors de l'exposition à l'environnement extérieur. Elle est influencée par les propriétés du liant comme la mobilité des chaînes, les double-liaisons, les groupements polaires et le degré de réticulation. La migration de ces additifs d'une couche de vernis (initialement avec stabilisants) vers une autre couche de vernis (initialement sans stabilisant) est observée [HAA 96]. Elle aboutit à des gradients de concentration par diffusion partielle dans les revêtements constitués de plusieurs couches de polymères. La surface du revêtement est anormalement enrichie par ces éléments.

Une autre étude, menée par Hellgren et al. [HEL 99] grâce à des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), a montré qu'un vernis contenant 1 % en masse de tensioactifs pouvait voir la moitié de son extrême surface recouverte par ces additifs après migration lors de la phase de réticulation.

Enfin, Perruchot et al. [PER 02] ont montré, grâce à des analyses élémentaires en ARXPS (Angle-Resolved XPS), que les modifications chimiques engendrées par la ségrégation d'additifs siliconés dans un revêtement polyacrylate-HMMM, affectaient la couche d'extrême surface comprise entre 1 et 2 nm d'épaisseur. Perruchot et al. ont utilisé l'atome d'azote comme marqueur de l'agent réticulant HMMM et l'atome de silicium comme marqueur des additifs siliconés. En calculant le rapport : pourcentage de silicium sur pourcentage d'azote selon la profondeur d'analyse, l'étude a montré que les agents réticulants (HMMM) étaient situés plus profondément (> 2 nm), le rapport : % de silicium / % d'azote étant alors inférieur à 1. Ce rapport s'inverse lorsque la profondeur d'analyse est inférieure à deux nanomètres, ce qui confirme que la ségrégation des additifs siliconés s'effectue vers l'interface revêtement/air et qu'ils recouvrent une couche plus riche en atomes d'azote, constituée par le réseau polyacrylate-HMMM.

1.2.3 Spécificité des bases pigmentées et de la laque blanc banquise

1.2.3.1 Les bases

Le liant principal utilisé dans les bases est sensiblement le même que celui employé dans les vernis mais des différences dans la formulation apparaissent. Les solvants utilisés sont souvent à base d'hydrocarbures (xylène), notamment si ces bases dites «solvant» sont associées à des vernis 1K [TAH 04]. Cependant, des bases hydrodiluable («hydro») sont employées afin de réduire le taux d'émission de composés volatils, et notamment en association avec des vernis 2K. Ces bases ont été développées grâce à une nouvelle génération de polyisocyanates capables de se disperser dans l'eau [MEL 00]. A la différence des vernis, il n'y a pas de groupements styrènes dans la base car il n'y a pas de fonction «brillance» à respecter. La nature des agents dispersants varie selon le fournisseur et suivant la famille de base. Les propriétés rhéologiques des bases sont assurées par des additifs siliconés qui assurent le bon nivellement de la surface [RIN 98]. Enfin, les teintes des bases peuvent être séparées selon leur aspect : métallisé, nacré ou opaque.

1.2.3.1.1 Les bases métallisées

Elles sont généralement composées [RIN 98] :

- de pigments organiques et métalliques (aluminium et/ou chrome), le rapport de concentration entre les pigments et le liant est d'environ 0,2
- d'additifs dispersants et d'anti-sédimentation des pigments,
- d'une résine composée principalement de polyacrylate réticulant à la mélamine [TAH 04],
- de différentes cires (quelques %) qui maintiennent en suspension les particules métalliques et les orientent dans une certaine direction.

1.2.3.1.2 Les bases nacrées

Elles sont de composition et d'aspect proches des bases métallisées. Les pigments métalliques sont remplacés par des composés à base de mica. Ces bases sont utilisées dans le cadre des couleurs sombres «métallisées».

1.2.3.1.3 Les bases opaques

Les différences de composition des bases opaques par rapport à celles des bases métallisées ou nacrées se situent au niveau :

- des pigments (organiques) et des additifs,
- de la résine qui est acrylique,
- du taux de cire qui est très bas car il n'y a pas de particule métallique.

I.2.3.2 La laque blanc banquise

La couche de finition composée par le couple base/vernis peut être remplacée par une couche de laque. Celle-ci s'apparente à une couche de base protégée par des additifs. Actuellement, les laques ne sont plus beaucoup utilisées pour des raisons d'aspect et de coloration. En effet, avant l'avènement des couples base/vernis, une perte de brillant et une érosion intervenaient relativement rapidement dans le cas des laques (environ trois ans après la mise en circulation du véhicule), ce qui a contraint les constructeurs à utiliser le système base/vernis pour toutes les couleurs autres que le blanc. Dans le cas de couleur blanc banquise, la laque a une meilleure durabilité dans le temps par rapport au système base/vernis qui a tendance à jaunir. Seules les laques blanches sont donc encore employées : elles sont chargées d'un pigment blanc inorganique, le dioxyde de titane, qui est très bon marché et protège efficacement la laque de l'action des ultraviolets [HAI 98], [GRO 02]. La laque est notamment constituée :

- de polyacrylate réticulant grâce à de la mélamine et comportant des groupements styrènes qui assurent le brillant,
- de pigments à base de dioxyde de titane : le rapport de concentration entre les pigments et le liant est d'environ 0,4 , soit deux fois supérieures à celui des bases pigmentées,
- de beaucoup de charges (alors qu'elles sont absentes des bases pigmentées),
- des mêmes agents anti-UV que les vernis.

I.2.4 Conclusion

La complexité et les spécificités du revêtement peinture ont été présentées par la description des différentes couches déposées sur la tôle de carrosserie. Les propriétés de surface de la peinture automobile sont liées à celles de la couche de finition qui est composée soit d'un système bi-couche base/vernis ou soit d'une seule couche de laque.

Ces finitions peintures sont principalement composées d'un réseau polyacrylate d'alkyle (avec présence de groupements hydroxyles et styrènes). Deux procédés de réticulation de cette couche de finition (à la mélamine et/ou aux isocyanates) sont employés dans l'industrie. Ils aboutissent à des compositions chimiques du réseau final réticulé différentes mais ce réseau est toujours caractérisé par la formation de liaisons aminées et/ou uréthanes. La migration d'additifs à l'intérieur de la couche de vernis et vers la surface a été démontrée dans la littérature. Elle met en évidence l'importance des paramètres de réticulation (température, durée du palier).

Enfin, certains additifs comme les tensioactifs à base de polysiloxane ont une influence significative sur les propriétés chimiques de la surface de la peinture. Ces tensioactifs étant par définition des composants de l'extrême surface (amélioration de l'aspect tendu de la peinture), ils pourraient engendrer des réactions parasites ou influencer la formation de liaisons avec certains adhésifs.

I.3 Etude des finitions peintures non nettoyées

I.3.1 Présentation des finitions peintures étudiées

Après avoir recueilli les données bibliographiques sur le revêtement de peinture d'une carrosserie automobile et plus précisément celles concernant les couches de finitions qui composent sa surface, nous allons étudier les caractéristiques physico-chimiques des vernis et de la laque qui constitueront les substrats sur lesquels seront collés les adhésifs. Ces analyses vont nous permettre de déterminer si la rugosité de la surface des finitions peintures peut affecter l'ancrage mécanique des PSA ou si leur composition chimique de surface permet de créer des liaisons chimiques avec les adhésifs (cf. § III). Les principales méthodes d'analyse utilisées sont présentées en annexe.

Le tableau I.1 représente les finitions peintures analysées dans le cadre de nos recherches selon le type et l'aspect de la base pigmentée, les familles de vernis (selon leur processus de réticulation) et le fournisseur des produits utilisés. Pour chaque type de base : «solvant» ou «hydro» (hydrodiluable), deux teintes d'aspect différent seront employées : le bleu opaque et le gris métallisé. Elles proviennent chacune d'un fournisseur distinct : A et B pour les deux bases «solvant», A et D pour les deux bases «hydro». Dans le cas des couples base/vernis, les bases «solvant» sont uniquement recouvertes par des vernis 1K alors que les bases «hydro» sont uniquement recouvertes par des vernis 2K. Les propriétés de surface et d'extrême surface de ces bases seront caractérisées plus spécifiquement dans la partie § I.6.

Dans le cadre de l'étude des finitions peintures, les vernis 1K seront essentiellement analysés seuls, sans qu'aucune base «solvant» ne soit utilisée et recouverte. Quatre formulations de vernis 1K, provenant chacune d'un fournisseur différent (A, B, C et D), seront analysées. Les vernis 2K seront toujours analysés alors qu'ils recouvrent une base «hydro» sous-jacente. Cette différence par rapport à la caractérisation des vernis 1K est due à l'approvisionnement des échantillons lors de nos travaux. Les vernis 2K utilisés sont issus de deux fournisseurs déjà cités : A et B.

Toutes les analyses des finitions peintures seront effectuées après réticulation et sur des surfaces non nettoyées. Sauf indication contraire, la réticulation des couches de finition sera réalisée à 140°C pendant 17 minutes. La morphologie, la composition chimique générale et la composition d'extrême surface de ces finitions peintures seront analysées et comparées aux informations données par la littérature pour mettre en évidence de possibles différences entre ces revêtements.

Finition peinture n°1		Finition peinture n°2		Finition peinture n°3	
Base «solvant»	Bleu opaque Fournisseur A	Base «hydro»	Bleu opaque Fournisseur A	Laque	Blanc banquise Fournisseur E
	Gris métallisé Fournisseur B		Gris métallisé Fournisseur D		
Vernis 1K	Fournisseur A	Vernis 2K	Fournisseur A		
	Fournisseur B		Fournisseur B		
	Fournisseur C				
	Fournisseur D				

Tab. I.1 : Présentation des finitions peintures étudiées

Dans un premier temps, c'est la rugosité qui sera observée et mesurée à l'aide de microscopes optique, électronique (MEB) et à champ proche (AFM) et d'un profilomètre. La composition générale sera ensuite étudiée par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par microanalyse X (EDS). Enfin, nous caractériserons l'extrême surface des finitions peintures dont la composition élémentaire et moléculaire sera déterminée, à chaque fois, par l'analyse d'au moins cinq échantillons (par XPS et par ToF-SIMS). Ces données nous permettront de schématiser l'organisation et la composition de l'extrême surface des finitions peintures.

1.3.2 Caractérisation des finitions peintures non nettoyées

1.3.2.1 Etude morphologique

1.3.2.1.1 Observations microscopiques des couches de finition

Le microscope optique permet d'observer les irrégularités macroscopiques du matériau. C'est un outil intéressant car il respecte l'intégrité de celui-ci. Lors de cette étude, un microscope Olympus PMG3 a été utilisé en mode réflexion. La figure I.9 présente l'observation au microscope optique de la surface d'un couple : base «solvant» gris métallisé/vernis 1KA. Le vernis étant transparent à la lumière visible, on aperçoit sur cette image les pigments métallisés répartis en amas de façon homogène à la surface de la base.

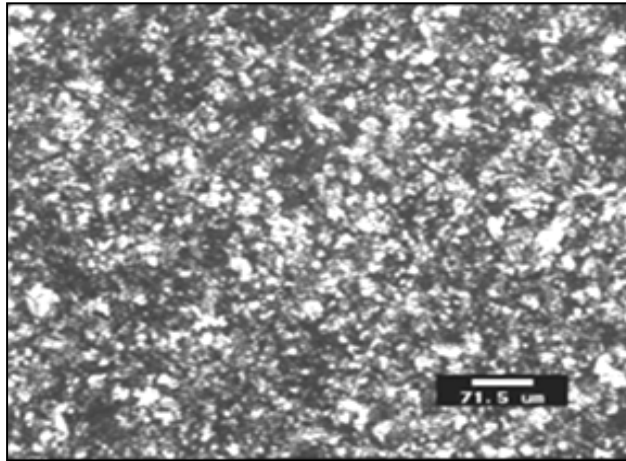


Fig. I.9 : Observation au microscope optique de la surface de la base «solvant» gris métallisé à travers le vernis

La surface du vernis a été observée au MEB (cf. annexe). Comme le montre la figure I.10, la surface du vernis semble avoir une faible rugosité car aucune irrégularité n'est détectée à la surface des vernis 1K, mis à part quelques défauts apparus lors de la réticulation. Les observations des surfaces des vernis 2K et de la laque E ont donné des images identiques à la figure I.10, c'est-à-dire sans rugosité apparente.

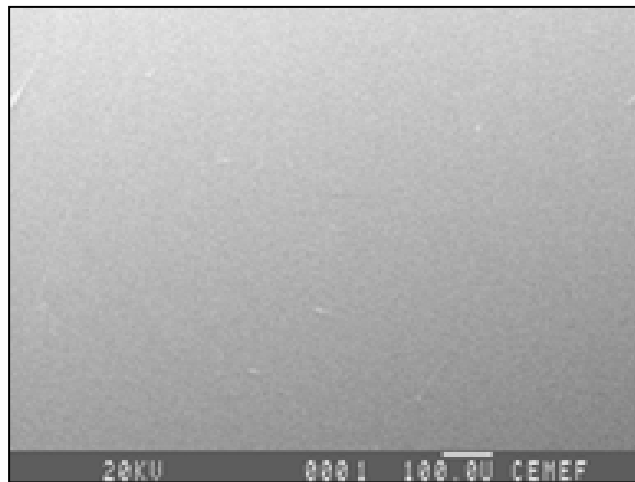


Fig. I.10 : Observation au MEB de la surface du vernis 1KA

I.3.2.1.2 Comparaison des rugosités de la laque E et des vernis 1K

La microscopie à champ proche (AFM en mode «tapping», cf. annexe) a été utilisée pour mesurer la rugosité des échantillons de vernis 1KA et de laque E sur de petites plages de mesure (surface étudiée de 5 µm x 5 µm). Les figures I.11 et I.12 montrent que ces deux rugosités semblent très faibles, confirmant les observations effectuées au MEB. Les échantillons de vernis et de laque présentent très peu d'irrégularités en dehors de quelques rayures dues à la manipulation des échantillons précédant l'observation. La rugosité moyenne (Ra) est de l'ordre de 0,3 nm pour le vernis 1KA et de 1,6 nm pour la laque E.

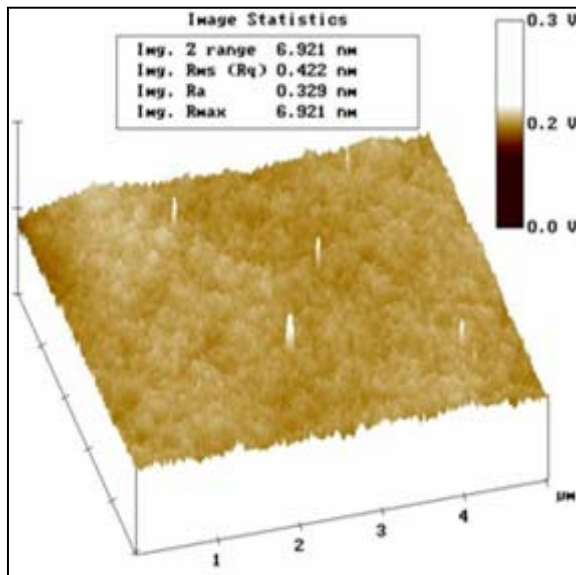


Fig. I.11 : Détermination de la rugosité moyenne de la surface du vernis 1K par AFM

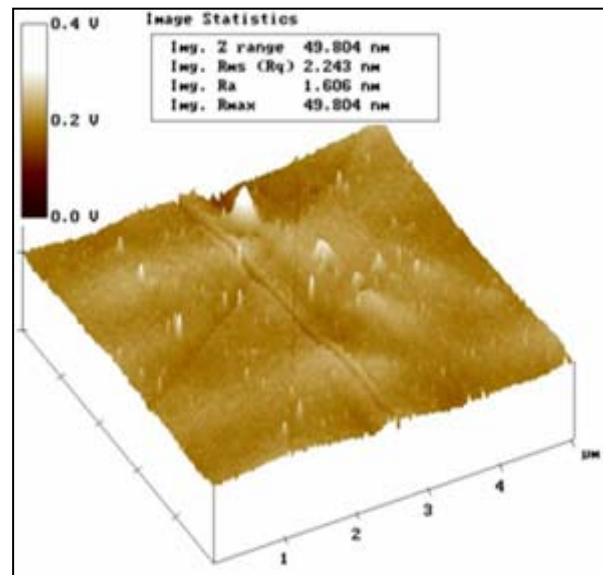


Fig. I.12 : Détermination de la rugosité moyenne de la surface de la laque E par AFM

L'étude de la rugosité des finitions peintures sur un millimètre de long à l'aide du profilomètre (cf. annexe), met en évidence une rugosité plus importante. La figure I.13 présente les mesures obtenues sur différents substrats : laque E, vernis 1K et vernis 2K. Les rugosités moyennes (R_a) s'échelonnent entre 30 et 110 nm et sont relativement faibles, ce qui explique les images sans aspérité apparente obtenue grâce au MEB. La laque E est légèrement plus lisse que les deux familles de vernis et parmi ces derniers, la rugosité moyenne des vernis 2K est inférieure ou égale à celle des vernis 1K.

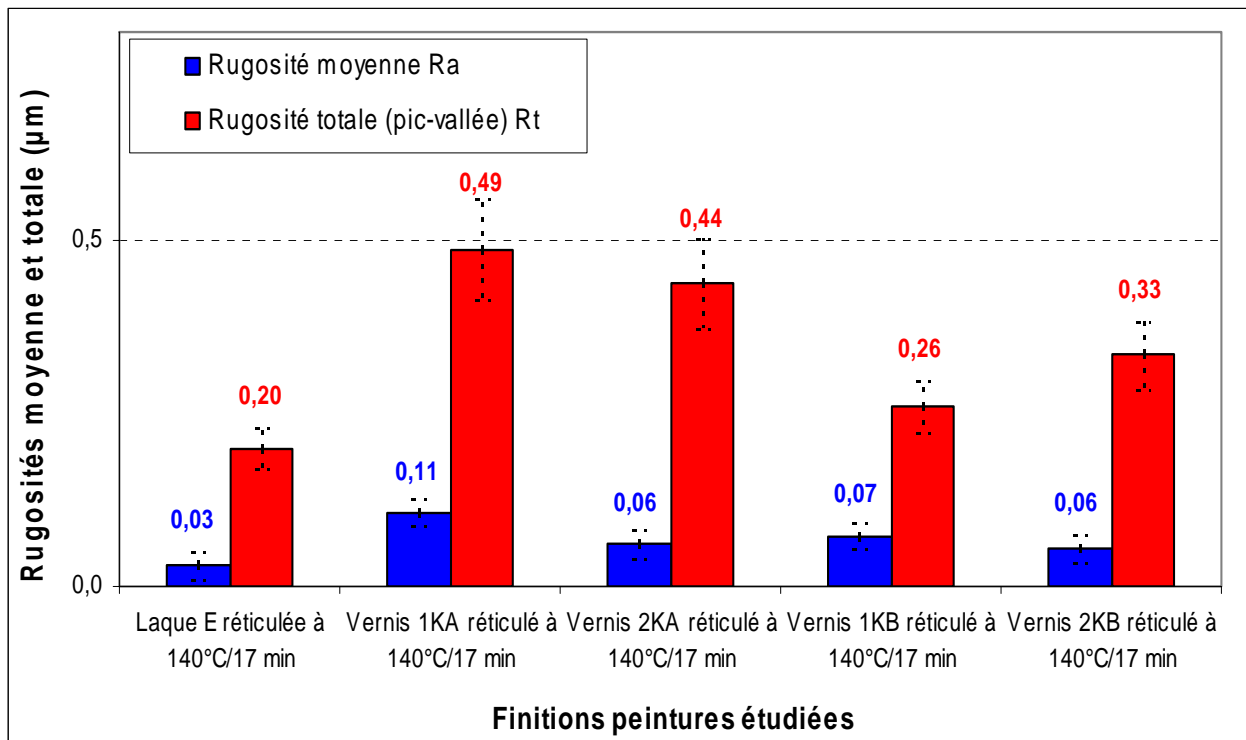


Fig. I.13 : Comparaison des rugosités moyennes et totales de différentes finitions peintures. Mesures effectuées par un profilomètre sur des échantillons de laque E, de vernis 1K et de vernis 2K

Ce résultat pourrait être expliqué par la meilleure réticulation attribuée au vernis 2K selon la littérature et donc à une densité du réseau polymère plus importante que dans le cas des vernis 1K (cf. § I.2.2.2). Les mesures de rugosité totale (Rt) donnent une tendance similaire aux résultats concernant le Ra. Les différences de rugosité entre vernis pourraient provenir de la formulation employée par chaque fournisseur, les vernis (1K et 2K) du fournisseur B étant légèrement plus lisses que ceux du fournisseur A. Cependant, la mesure de la rugosité totale est sensible aux conditions opératoires (formation de bulles et de cratères lors de la réticulation par exemple).

I.3.2.2 Etude de la composition chimique générale

I.3.2.2.1 Etude des vernis 1K

Après avoir observé la surface des finitions peintures et mesuré leur rugosité, nous allons déterminer leur composition chimique générale en étudiant les échantillons par spectroscopie infrarouge et par microanalyse X (cf. annexe).

La figure I.14 permet de comparer les spectres infrarouges obtenus sur des vernis 1KA réticulés à 135°C/15 min, à 140°C/17 min ou à 155°C/30 min. La température et la durée de réticulation ne semblent pas influencer la composition générale car aucune différence n'a été détectée. La composition chimique générale a été déterminée en identifiant les pics relevés sur les spectres FTIR (décrits dans le tableau I.2). On peut difficilement analyser la zone située entre 1000 et 1300 cm^{-1} à cause d'une superposition importante de pics infrarouges.

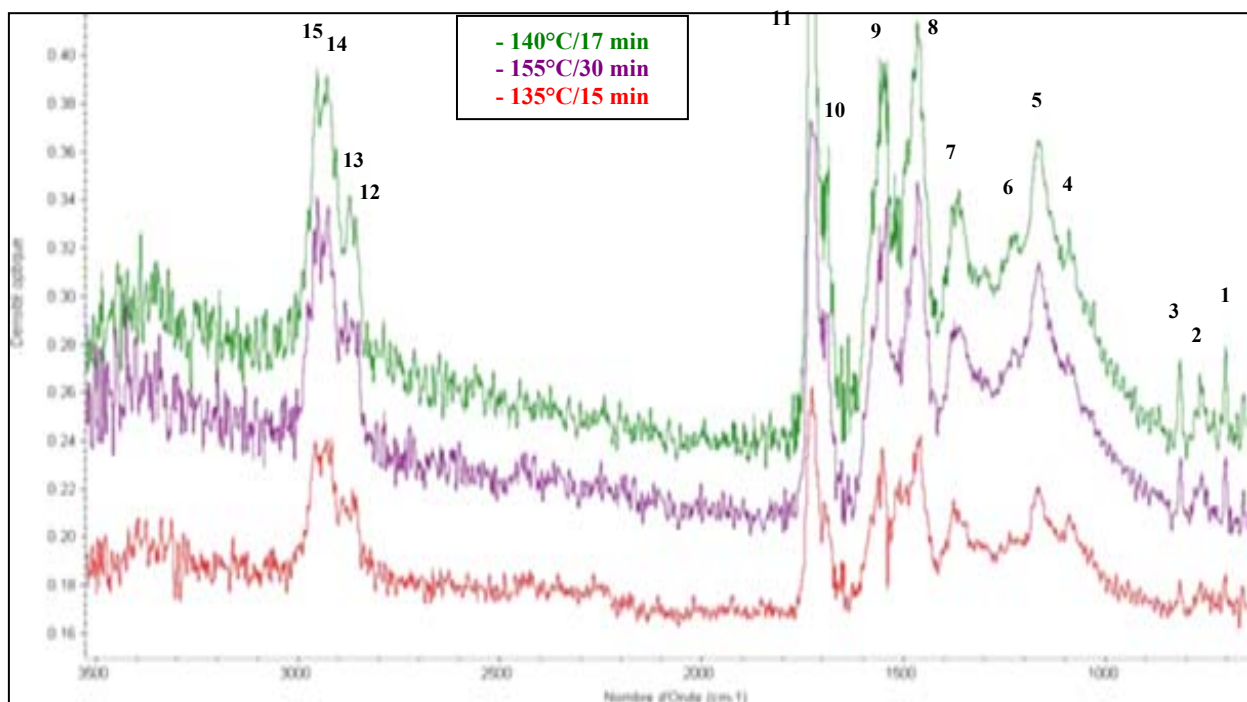


Fig. I.14 : Spectres FTIR (ATR) de vernis 1KA réticulés à 135°C/15 min, à 140°C/17 min, à 155°C/30 min

N°	Nombres d'onde $1/\lambda$ (cm^{-1})	Groupements chimiques associés
1 / 2 / 3	720 / 760 / 810	C—H (cycle aromatique)
4 / 5	1090 / 1170	C-O (uréthane -NH-COO- et ester -COO-C-)
6	1250	C—N (uréthane -NH-COO-)
7	1360	C—H (cycle aromatique)
8	1450	C—H (groupement $-\text{CH}_3$)
9	1560	C—H (cycle aromatique)
10	1670	C=O (uréthane -NH-COO-)
11	1720	C=O (ester -COO-C-)
12 / 14	2850 / 2920	C—H (groupement $-\text{CH}_2$)
13 / 15	2870 / 2950	C—H (groupement $-\text{CH}_3$)

Tab. I.2 : Attribution des pics relevés sur le spectre FTIR (ATR) d'un vernis 1KA réticulé à 140°C/17 min

Sur une épaisseur comprise entre 0,22 et 0,66 μm (cf. tab. A.1, annexe), le vernis 1KA est principalement composé de poly(styrène/acrylate d'alkyle) caractérisé en FTIR par les pics des groupements esters -COO-C- et carbonyles C=O (cf. pics n°4 et n°11, tab. I.2). Cette formulation est proche de celles trouvées dans la littérature (cf. § I.2.2.1). Ces chaînes de polyacrylate d'alkyle sont reliées entre elles par des liaisons amines (réticulation par la mélamine) et/ou uréthanes (réticulation par des isocyanates) caractérisées par les pics des liaisons C—N et C=O (cf. pics n°6 et n°10, tab. I.2). La même signature a été trouvée pour tous les autres spectres de vernis 1K provenant de quatre fournisseurs différents, comme le montre la figure I.15.

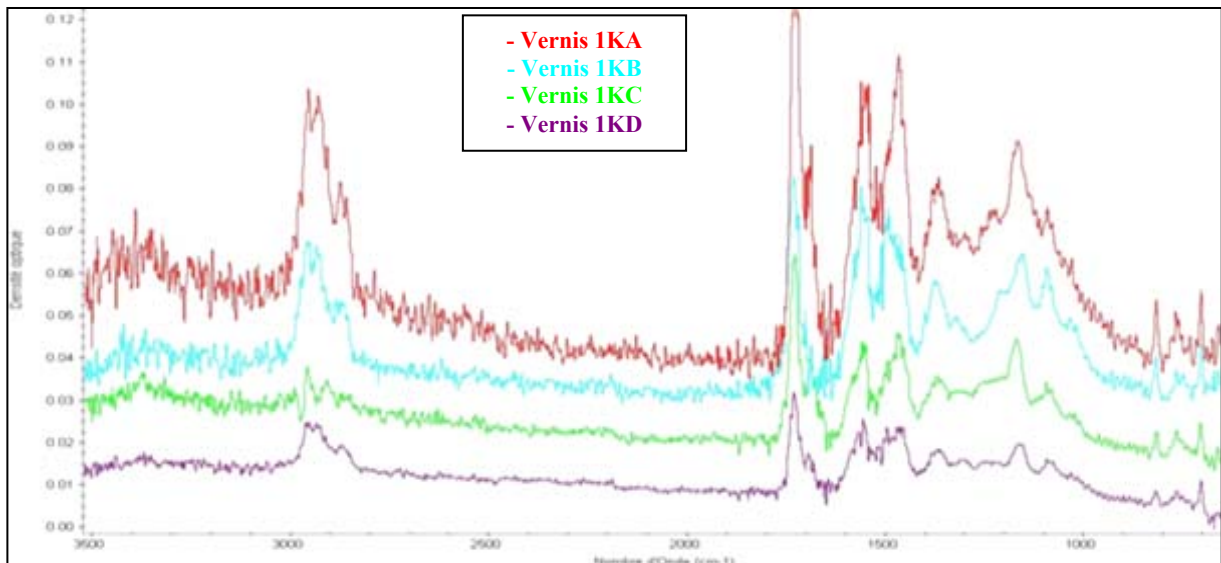


Fig. I.15 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de vernis 1K provenant de quatre fournisseurs différents A, B, C et D réticulés à 140°C/17 min

I.3.2.2.2 Etude des vernis 2K

La figure I.16 permet de comparer la composition générale du vernis 1KA avec celles des vernis 2KA et 2KB (recouvrant une base «hydro» bleu opaque). Les principales différences entre ces deux familles du vernis proviennent des pics des liaisons C=O des fonctions uréthanes (cf. pic n°10, tab. I.2) et des liaisons C=O des fonctions ester (cf. pic n°11, tab. I.2). Dans le cas des vernis 2K, le pic des liaisons uréthanes est beaucoup plus intense que sur le spectre du vernis 1K. Le pic de la liaison C=O est plus intense sur le spectre des vernis 1K que pour les vernis 2K.

Ces résultats montrent que les vernis 2K comportent beaucoup plus de liaisons uréthanes que le vernis 1K, ce qui confirme les données bibliographiques selon lesquelles les vernis 2K réticulent uniquement grâce à des isocyanates et sont constitués essentiellement par un réseau polyacrylate-polyuréthane beaucoup plus dense que celui des vernis 1K (cf. § I.2.2.2).

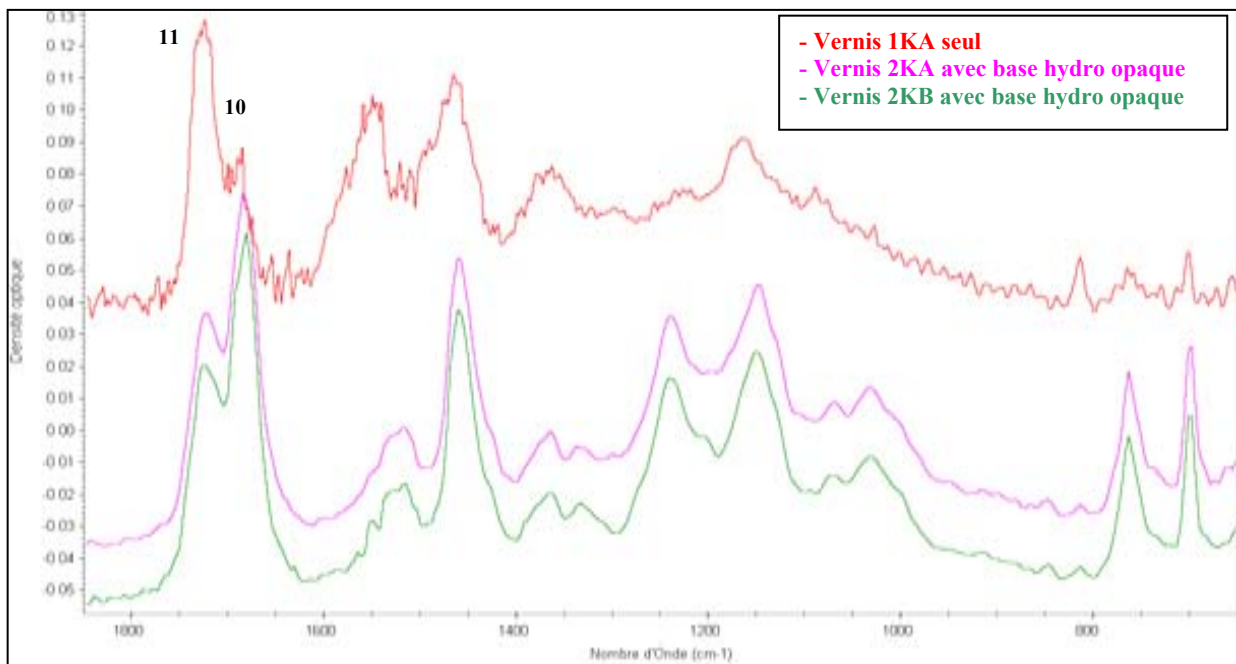


Fig. I.16 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de vernis 1K et 2K réticulés à 140°C/17 min

I.3.2.2.3 Etude de la laque E (et comparaison avec les vernis)

La figure I.17 présente les spectres infrarouges de la laque E et du vernis 1KA. L'analyse des pics montre que la laque E a des pics caractéristiques des liaisons C=O (cf. pic n°10, tab. I.2, § I.3.2.2.1) et des liaisons C—O (cf. pic n°5, tab. I.2) beaucoup moins intenses que dans le cas du vernis 1K. La comparaison avec des spectres de référence [JUL 91] nous montre que la laque E est principalement constituée de composés tels que le polyacrylate d'alkyle et le polyméthacrylate d'alkyle.

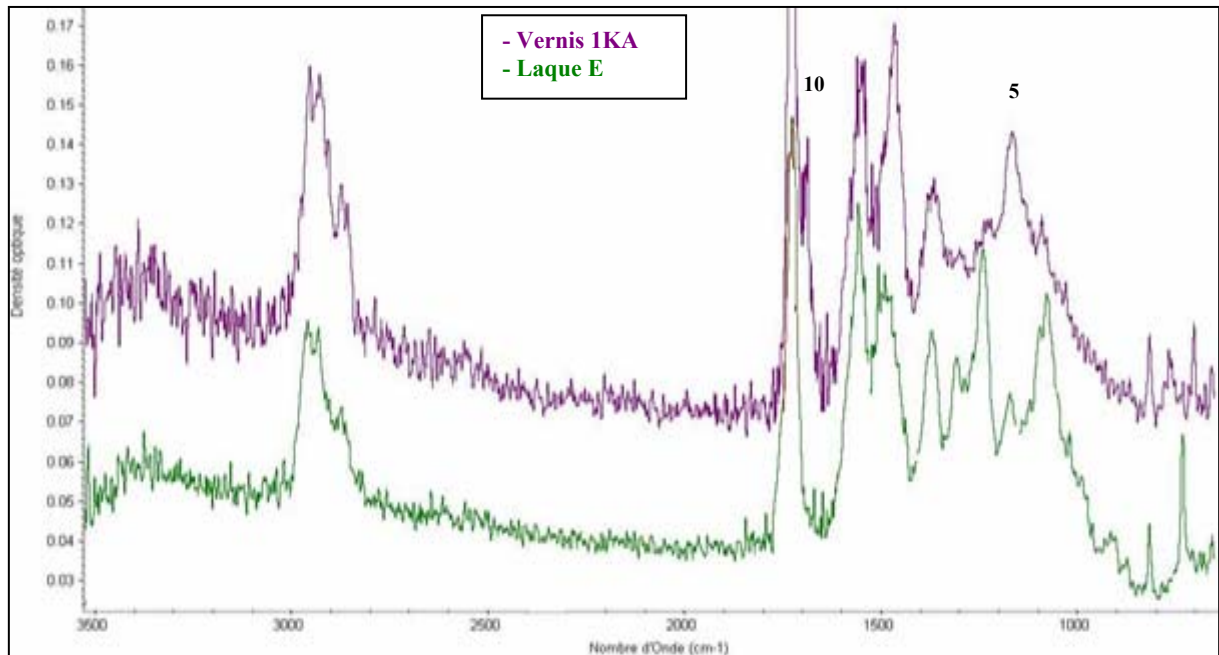


Fig. I.17 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) d'un vernis 1KA et d'une laque E réticulés à 140°C/17 min

La composition générale du premier micromètre de surface de la laque E a aussi été caractérisée par microanalyse X afin de mettre en évidence certains pigments utilisés pour donner sa couleur blanc banquise. Les analyses semi-quantitatives par EDS ont permis de détecter 6,6 %_{at} de titane dans le premier micromètre d'épaisseur de la surface. Cette détection confirme que le pigment principal utilisé pour cette laque est bien le dioxyde de titane comme l'indiquent les données bibliographiques (cf. § I.2.3.2).

I.3.2.3 Etude de la composition d'extrême surface

I.3.2.3.1 Etude des vernis 1K

La figure I.18 représente un exemple de spectre XPS (cf. annexe) d'un vernis 1KA où les pics respectifs de l'oxygène, de l'azote, du carbone et du silicium sont clairement identifiés. Les trois premiers éléments cités sont caractéristiques du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis 1K, ce qui confirme la composition chimique générale trouvée dans la littérature. Par contre, la détection du silicium est intéressante car elle peut provenir de la présence de composés siliconés qui sont utilisés en tant que tensioactifs dans la formulation des peintures selon la littérature (cf. § I.2.2.3.2).

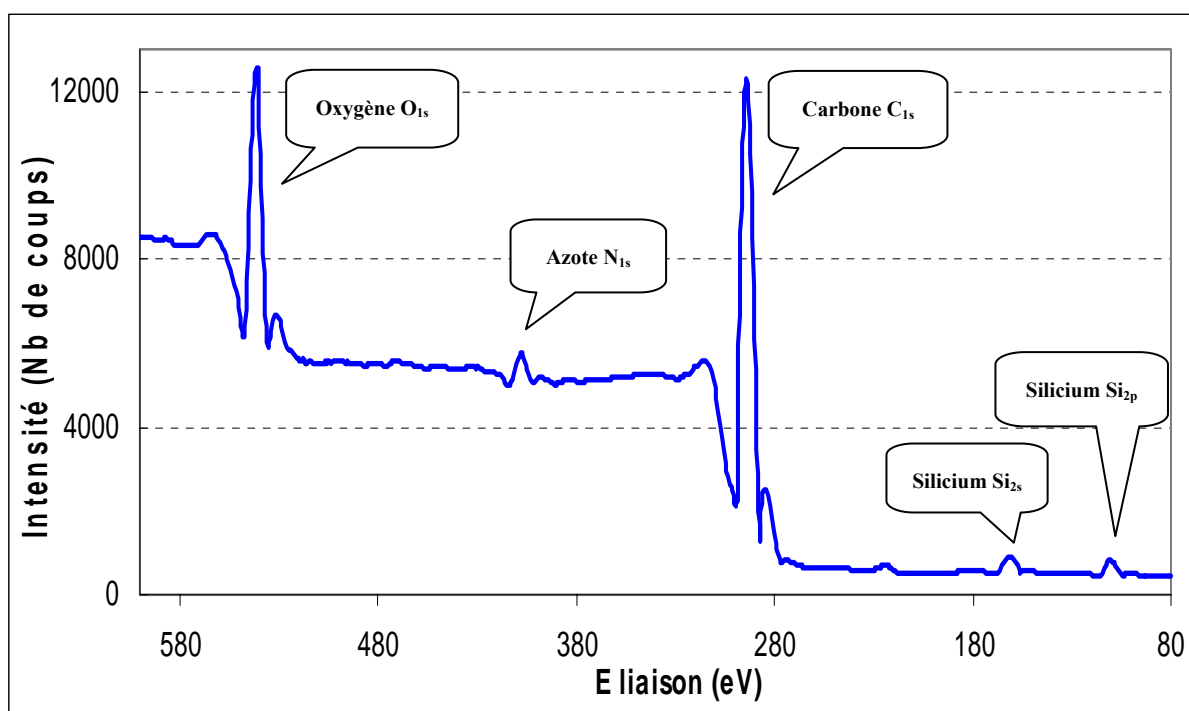


Fig. I.18 : Attribution des pics relevés sur un spectre XPS d'un vernis 1KA

Afin de caractériser précisément les molécules présentes à l'extrême surface du vernis, les fragments moléculaires issus de la monocouche de surface ont été analysés par ToF-SIMS (cf. annexe). Cette méthode d'analyse a confirmé les résultats XPS : les pics caractéristiques des fragments moléculaires siliconés (28 Si^+ , $43 \text{ CH}_3\text{Si}^+$, $73 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OSi}^+$, $113 \text{ C}_4\text{H}_{13}\text{OSi}_2^+$, $221 \text{ C}_7\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}_3^+$, $43 \text{ CH}_3\text{Si}^-$, 45 SiOH^- , $73 \text{ CHO}_2\text{Si}^-$) sont détectés avec une grande intensité. De plus, des fragments moléculaires azotés (tel que 26 CN^-) sont détectés et confirment que les liaisons amines et/ou uréthanes du réseau sont présentes à l'extrême surface.

Approximation de la concentration minimale en polysiloxane de l'extrême surface

Les tensioactifs utilisés dans les finitions peintures sont des molécules d'éther modifié polysiloxane (cf. fig. I.7, § I.2.2.3.2), qui surnagent à l'interface entre le film de peinture et l'air. Ces molécules sont séparées en deux parties : la chaîne de polysiloxane et le polyéther greffé. En ne tenant pas compte des atomes d'hydrogène (indétectables en XPS), un calcul montre que l'atome de silicium représente quatre des dix-sept atomes (de silicium, de carbone et d'oxygène) de la chaîne de polysiloxane soit 23,5 %. Le pourcentage de silicium détecté doit donc être multiplié par 4,25 (soit $100/23,5$) pour trouver la concentration en molécules de tensioactifs siliconés présentes à l'extrême surface du vernis. Ce taux est une approximation de la concentration minimale en surface des composés siliconés car ceux-ci sont surtout présents à l'interface film/air alors que le taux de silicium détecté en XPS est une moyenne effectuée sur les cinq premiers nanomètres. Sur la monocouche d'extrême surface, la concentration en polysiloxane est susceptible d'être très supérieure à ces valeurs (calculées d'après les analyses XPS), comme l'ont déjà montré certaines études [HEL 99].

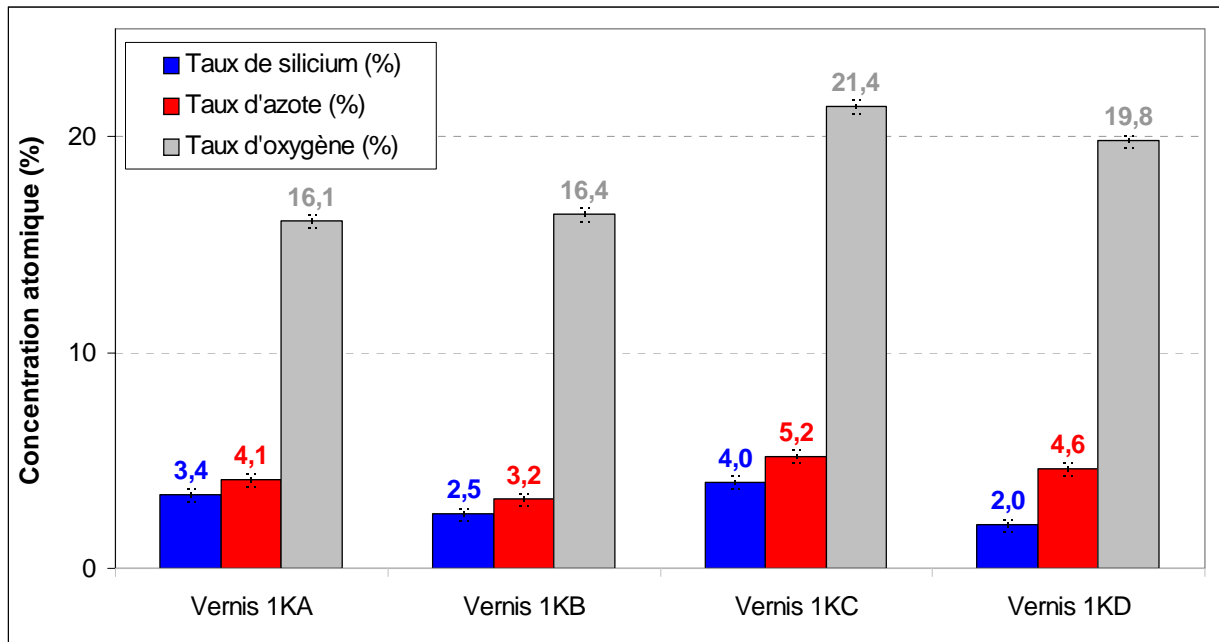


Fig. I.19 : Composition d'extrême surface des vernis 1K provenant de quatre fournisseurs différents

La figure I.19 présentent les fractions atomiques des éléments détectés à l'extrême surface de plusieurs vernis 1K étudiés (sans base et sans nettoyage) provenant de quatre fournisseurs différents (A, B, C et D). Sur cette figure et sur tous les autres graphiques qui vont suivre, présentant les compositions atomiques détectées par XPS, tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone (qui n'est pas représentée sur la figure I.19). L'oxygène, l'azote, le carbone et le silicium sont détectés sur tous les vernis mais les résultats des analyses semi-quantitatives diffèrent selon le fournisseur. Le taux de silicium, caractéristique des tensioactifs siliconés, varie pratiquement du simple au double selon le vernis étudié.

En utilisant le calcul présenté précédemment, les concentrations minimales de polysiloxane à l'extrême surface des vernis 1K sont respectivement de 8 % pour le vernis 1KD, de 10 % pour le vernis 1KB, de 15 % pour le vernis 1KA et de 17 % pour le vernis 1KC. Les composés siliconés recouvrent le réseau azoté à base polyacrylate-mélatamine-polyuréthane en quantité variable. Ces taux de silicium peuvent aussi s'expliquer par la formulation des additifs siliconés employés par les fournisseurs. En effet, si la chaîne du polysiloxane est assez semblable d'un tensioactif siliconé à l'autre, les groupements polyéthers ou polyesters greffés peuvent se distinguer tant par leur longueur que par leur ramification.

Enfin, l'évolution du taux d'oxygène n'est pas reliée à un phénomène particulier. Cet élément étant présent à la fois dans le réseau, dans les stabilisants, dans les agents anti-UV et dans les tensioactifs, la variation des proportions entre ces composés ne permet pas d'expliquer les différents taux d'oxygène mesurés.

1.3.2.3.2 Etude des vernis 2K

Les vernis 2K réticulent seulement à l'aide d'isocyanates et non pas grâce à un mélange d'isocyanates et de mélatamine comme dans le cas des vernis 1K (cf. § 1.2.2.2.2). La composition de l'extrême surface de deux vernis (2KA et 2KB) a été étudiée et comparée à celle d'un vernis 1K. Précisons que cette étude concerne uniquement des systèmes : base «hydro» recouverte par un vernis 2K car il n'a pas été possible d'obtenir de la part des fournisseurs des échantillons de vernis 2K seuls (sans base «hydro» sous-jacente). Les résultats présentés dans la figure I.20 concernent :

- un vernis 1KA seul,
- deux vernis 2KA (avec base «hydro» gris métallisé ou bleu opaque),
- deux vernis 2KB (avec base «hydro» gris métallisé ou bleu opaque).

D'après les analyses XPS, les taux de silicium et d'azote mesurés en surface des vernis 2K et 1K sont proches et se situent dans un intervalle compris entre 3,4 et 4,8 %_{at} pour le silicium et entre 3,1 et 4,6 %_{at} pour l'azote. Les quantités de silicium présentes à l'extrême surface des vernis 2K sont similaires à celles mesurées en surface des vernis 1K. En utilisant le calcul présenté § 1.3.2.3.1, les concentrations minimales en polysiloxane à l'extrême surface des vernis 2K sont comprises entre 15 % et 20 % selon le fournisseur de vernis et l'aspect de la base «hydro». Cependant, un accroissement du taux d'oxygène des vernis 2K a été mesuré par rapport aux vernis 1K. Le taux d'oxygène en surface des vernis 2K est compris entre 23,1 et 24,1 %_{at} alors qu'il est compris entre 16,1 et 21,4 %_{at} pour les vernis 1K.

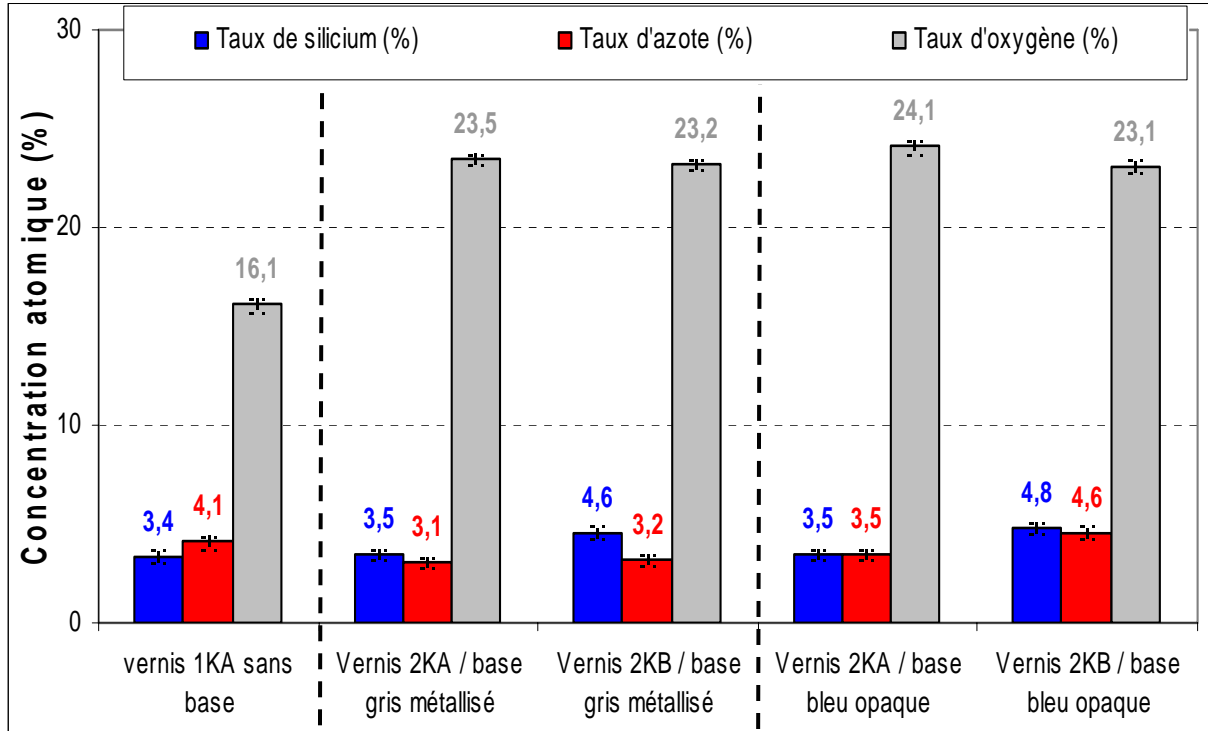


Fig. I.20 : Comparaison des compositions atomiques de l'extrême surface des vernis 2K avec celle d'un vernis 1K

Vernis	Base «hydro»	Taux de silicium en surface du vernis (% _{at}) - XPS	Résultats des analyses ToF-SIMS – Intensité des pics étudiés par rapport à la somme des intensités de tous les pics détectés (sauf celui de l'hydrogène)
2KA	Bleu opaque (Fournisseur A)	3,5 ± 0,2	Forte intensité des pics des composés carbonés et oxygénés (*1)
	Gris métallisé (Fournisseur D)	3,5 ± 0,3	Intensité moyenne des pics des composés à base de polysiloxane (*2)
2KB	Bleu opaque (Fournisseur A)	4,8 ± 0,3	Intensité moyenne des pics des composés carbonés et oxygénés (*1)
	Gris métallisé (Fournisseur D)	4,6 ± 0,3	Forte intensité des pics des composés à base de polysiloxane (*2)

(*1) : 29 C₂H₅⁺; 31 CHO⁺; 43,01 C₃H₇⁺; 59 C₄H₉⁺

(*2) : 28 Si⁺; 43,06 CH₃Si⁺; 73 C₂H₅OSi⁺; 113 C₄H₁₃OSi₂⁺; 221 C₇H₂₁O₂Si₃⁺

Tab. I.3 : Etude des compositions d'extrême surface des vernis 1K et 2K, analysés par XPS et ToF-SIMS

L'étude des vernis 2K a été poursuivie en utilisant le ToF-SIMS pour caractériser les fragments moléculaires présents sur la monocouche d'extrême surface. Le tableau I.3 récapitule les résultats obtenus en XPS et en ToF-SIMS sur ces vernis. Leur composition d'extrême surface ne semble pas être influencée par la nature et l'aspect de la base «hydro». En effet, la concentration en silicium (en analyse XPS) et l'intensité des pics caractéristiques du polysiloxane (en analyse ToF-SIMS et par rapport à l'intensité totale de la somme de tous les pics sauf celui de l'hydrogène) ne varient pas, pour un même vernis donné, quelle que soit la base sous-jacente.

Les taux de silicium et l'intensité des pics caractéristiques du polysiloxane dépendent du fournisseur. Le vernis 2KB a un pourcentage de silicium supérieur à celui du vernis 2KA et les pics représentatifs des fragments de polysiloxane sont beaucoup plus intenses dans le cas du vernis 2KB que pour le vernis 2KA. Les composés siliconés détectés sur les vernis 2K sont similaires à ceux relevés à la surface des vernis 1K.

I.3.2.3.3 Etude de la laque E (et comparaison avec les vernis)

Les résultats des analyses par XPS et par ToF-SIMS, effectuées sur les vernis et la laque, ont été comparés. La figure I.21 présente la superposition des spectres XPS d'un vernis 1KA et d'une laque E blanc banquise. Les pics respectifs du carbone et de l'oxygène sont facilement détectés sur la laque comme sur le vernis, mais à la différence des vernis 1K, les deux pics caractéristiques du silicium ne sont pas détectés sur la laque E et l'azote n'y est présent qu'en faible quantité.

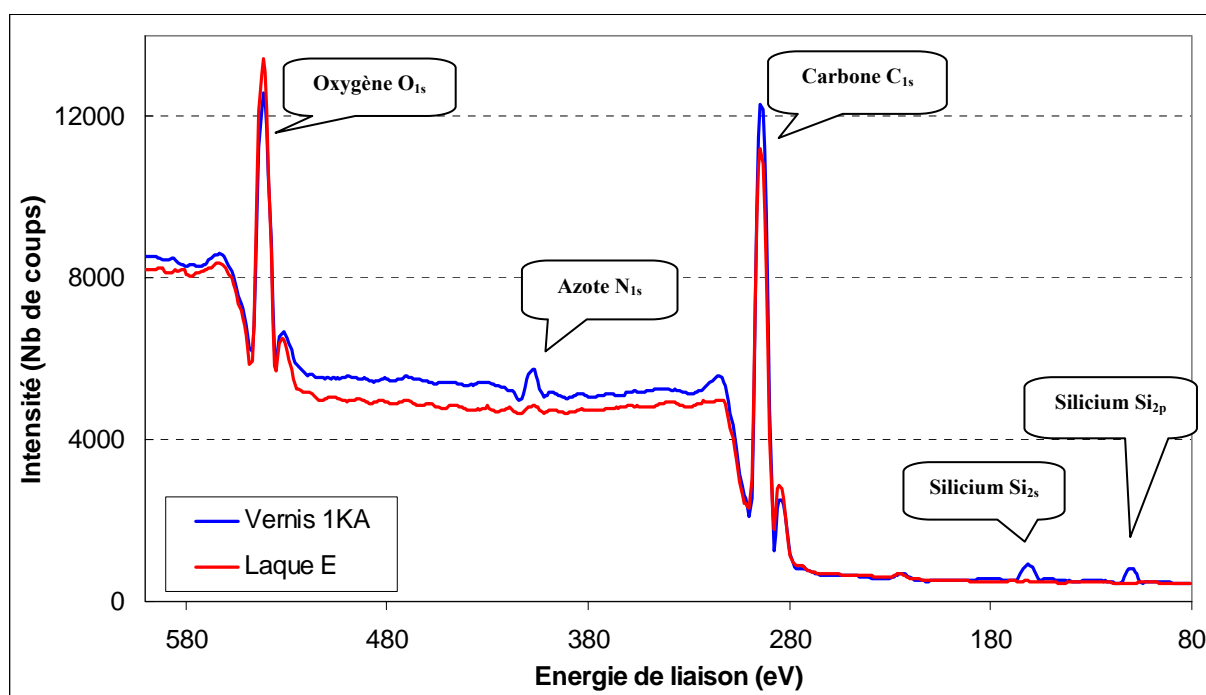


Fig. I.21 : Comparaison des spectres XPS du vernis 1KA et de la laque E

La laque E a une composition chimique d'extrême surface différente de celle des vernis 1K. Le tableau I.4 compare les résultats des analyses semi-quantitatives des vernis (1K et 2K) et de la laque, tous les pourcentages étant normés à 100 % grâce à la concentration en carbone. La laque E est caractérisée par une absence de silicium et un taux d'azote ($1,4 \text{ \%}_{\text{at}} \pm 0,2$) qui est deux à trois fois plus faible qu'en surface des vernis.

De plus, le titane n'est pas détecté sur les cinq premiers nanomètres de surface. Les pigments blancs, composés de dioxyde de titane, ne sont donc pas présents à l'extrême surface de la laque et sont recouverts par le réseau polyacrylate-mélatamine et des additifs.

Finitions peintures (non nettoyées)	Vernis 1K	Vernis 2K	Laque E
Silicium (\%_{at})	de 2,0 à 4,0	de 3,5 à 4,8	0,0
Azote (\%_{at})	de 3,2 à 5,2	de 3,1 à 4,6	1,4 \pm 0,2
Oxygène (\%_{at})	de 16,1 à 21,4	de 23,1 à 24,1	20,9 \pm 0,3

Tab. I.4 : Comparaison de la composition d'extrême surface des vernis 1K, 2K et de la laque E

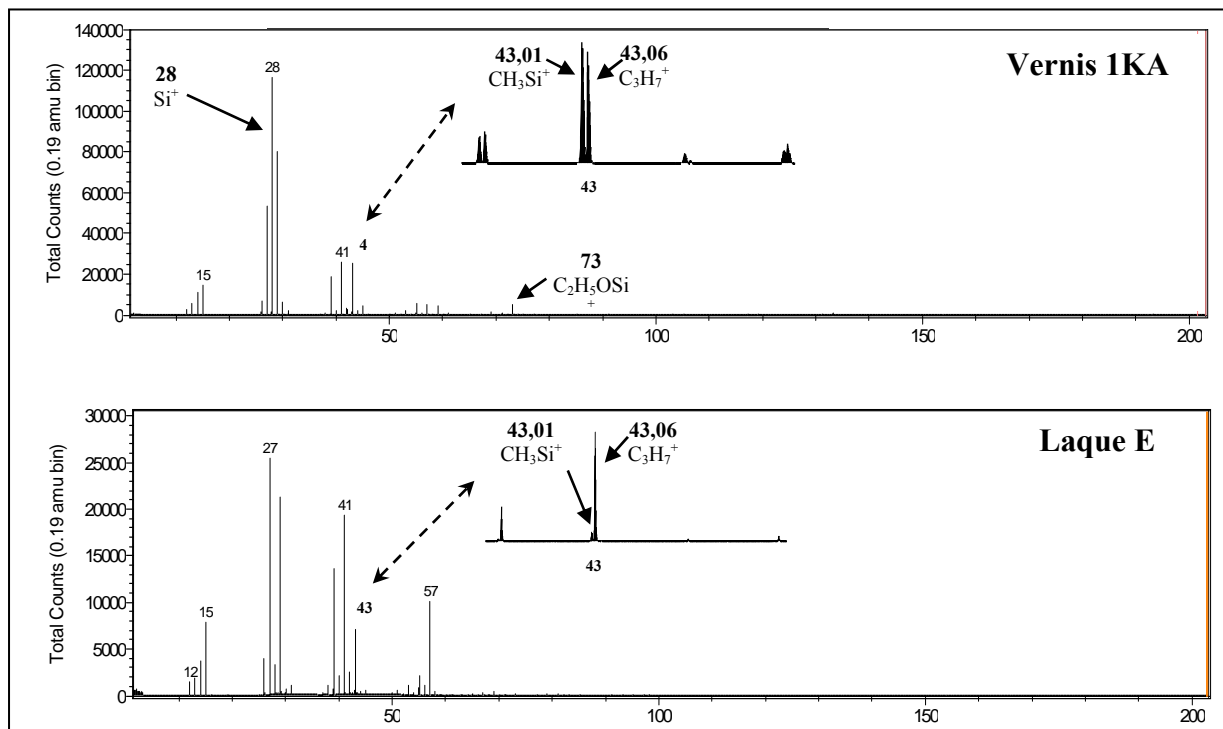


Fig. I.22 : Comparaison des spectres ToF-SIMS (ions positifs) du vernis 1KA et de la laque E (m/z de 0 à 200 Da)

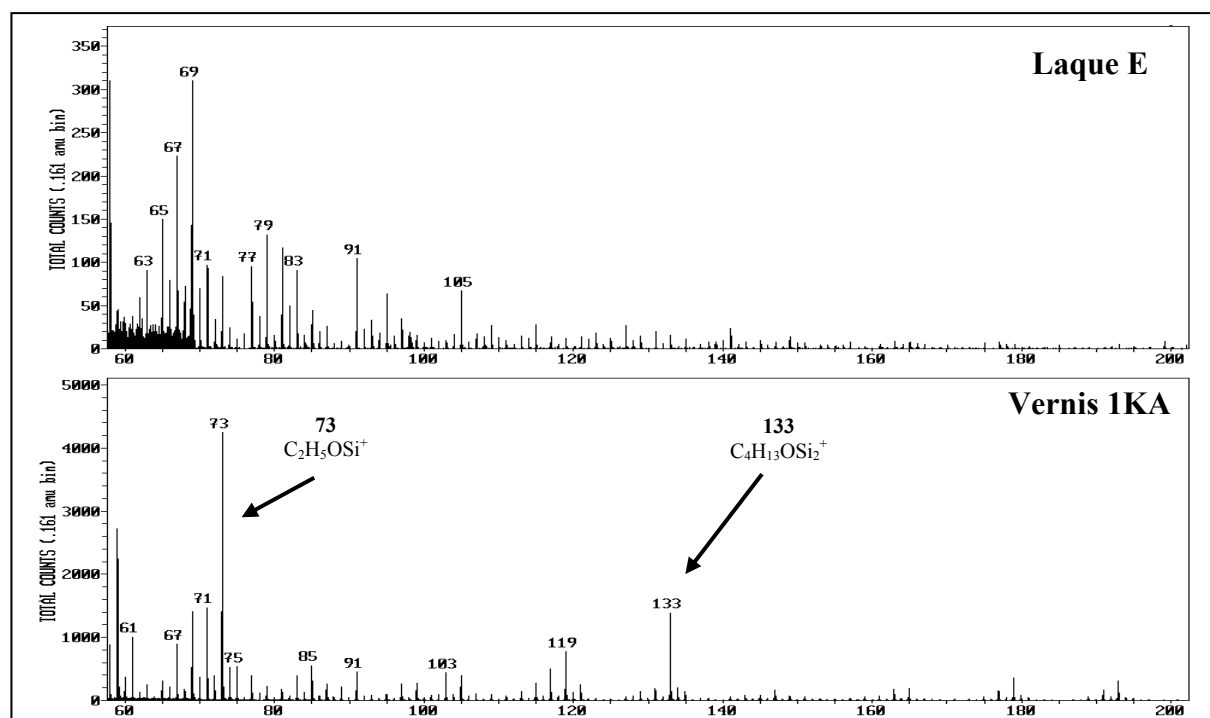


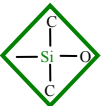
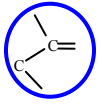
Fig. I.23 : Comparaison des spectres ToF-SIMS (ions positifs) du vernis 1KA et de la laque E (m/z de 60 à 200 Da)

L'analyse des échantillons de laque E par ToF-SIMS confirme les études par XPS en montrant une nette différenciation entre la laque et le vernis. Les figures I.22 et I.23 présentent deux exemples de spectres (en ions positifs) qui permettent de comparer les fragments moléculaires obtenus après bombardement ionique du vernis 1KA et de la laque E. Les pics des fragments moléculaires siliconés positifs et négatifs ($28 Si^+$, $43 CH_3Si^+$, $73 C_2H_5OSi^+$, $133 C_4H_{13}OSi_2^+$, $221 C_7H_{21}O_2Si_3^+$, $43 CH_3Si^-$, $45 SiOH^-$, $73 CHO_2Si^-$) sont absents de la laque alors que leurs intensités sont importantes dans le cas des vernis.

Le pic à $m/z = 43$ Da correspond à deux pics distincts : le premier caractérisant un fragment siliconé ($43,01 CH_3Si^+$) et le second caractérisant un fragment de chaîne carbonée ($43,06 C_3H_7^+$). Ce dernier est nettement plus intense que le pic du CH_3Si^+ dans le cas de la laque E. Au contraire, les deux pics ont une intensité similaire dans le cas du vernis 1KA, ce qui confirme que les chaînes de polysiloxane recouvrent une grande partie de l'extrême surface du vernis alors qu'elles sont inexistantes (ou présentes à l'état de trace) en surface de la laque.

I.3.3 Schémas de l'extrême surface des finitions peintures

Les données recueillies lors des analyses des finitions peintures ont permis de définir un schéma d'organisation de l'extrême surface des vernis (1K et 2K) et de la laque E (après réticulation et sans nettoyage). Le tableau I.5 présente la légende des composés chimiques, utilisée dans les schémas des finitions peintures. Les composés sont représentés par des icônes où sont présents les éléments servant de «marqueurs» lors des analyses XPS et ToF-SIMS. La présence de silicium et d'azote caractérise respectivement les tensioactifs siliconés et le réseau [PER 02] (cf. § I.2.2.3).

Tensioactifs à base de polysiloxane présents dans les vernis	
Stabilisants et agents anti-UV présents dans les finitions peintures	
Réseau azoté des finitions peintures (polyacrylate/mélatamine/polyuréthane)	C--N--C

Tab. I.5 : Légende des composés chimiques, utilisée dans les schémas d'extrême surface

La figure I.24 décrit l'extrême surface des vernis avec les stabilisants et les agents anti-UV qui se répartissent dans le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane dans le cas des vernis 1K et à base de polyacrylate-polyuréthane dans le cas des vernis 2K. Des tensioactifs siliconés sont présents à l'extrême surface du vernis où ils forment une couche de quelques nanomètres d'épaisseur. En effet, ces composés siliconés n'ont été détectés qu'à l'extrême surface des vernis (5 nm d'épaisseur) par XPS mais pas en profondeur par spectroscopie infrarouge.

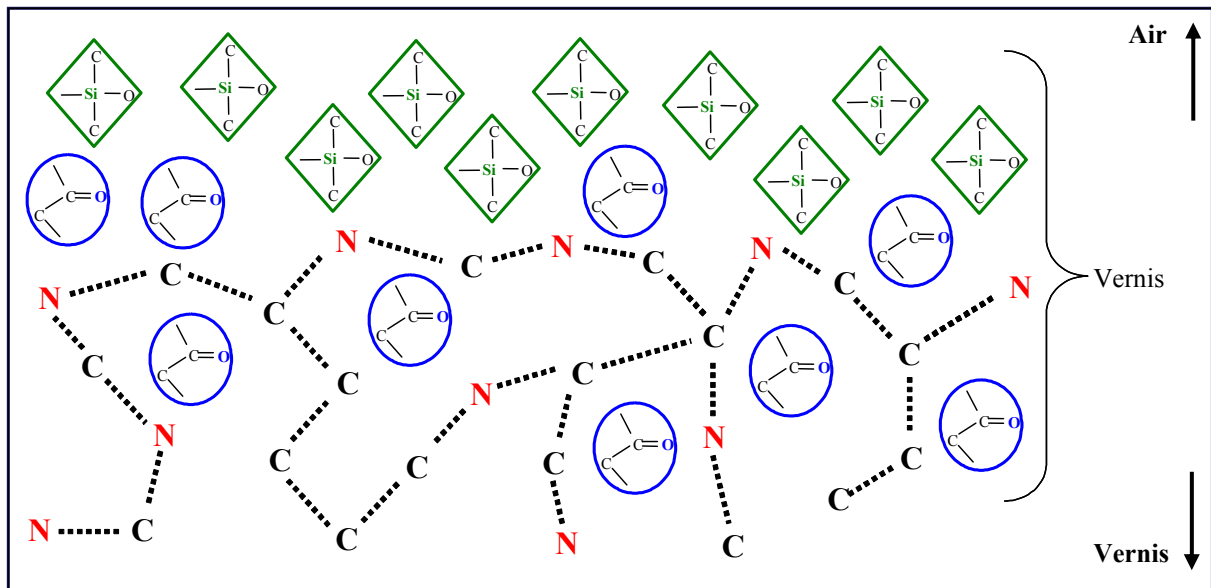


Fig. I.24 : Schéma de l'extrême surface d'un vernis

La figure I.25 représente l'extrême surface de la laque E où les composés siliconés sont absents. La laque est recouverte par des stabilisants et des agents anti-UV qui masquent le réseau azoté à base de chaînes de polyacrylate-mélatamine. Les pigments de dioxyde de titane sont présents en profondeur (> 10 nm) car ils ne sont pas détectés par XPS mais observés en microanalyse X (1 μm de profondeur d'analyse).

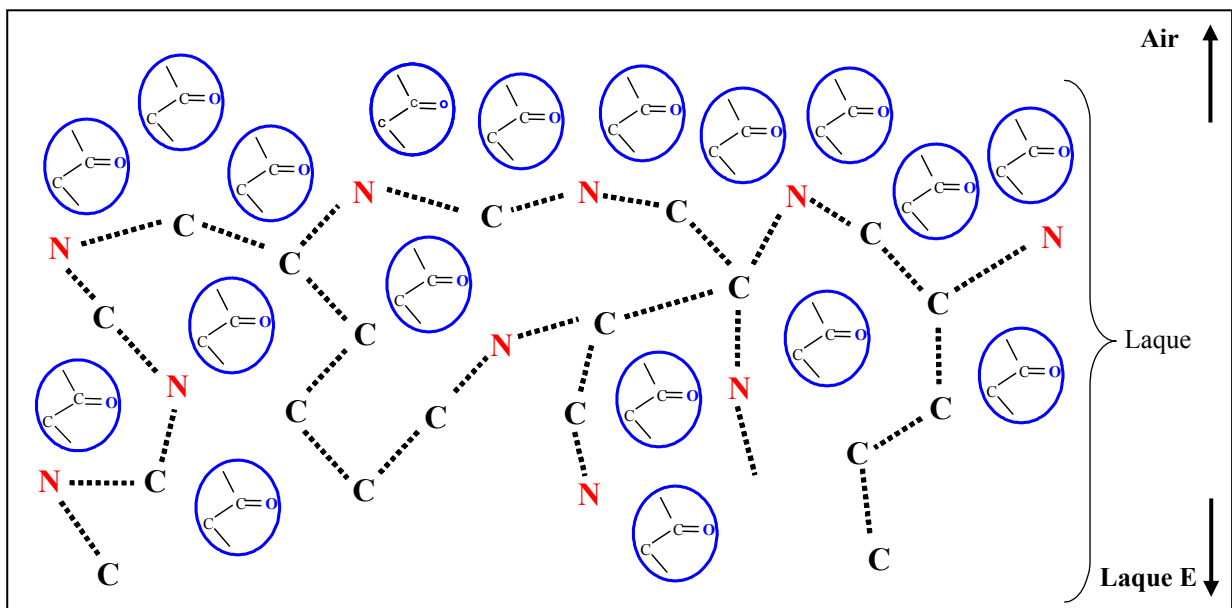


Fig. I.25 : Schéma de l'extrême surface de la laque E

1.3.4 Conclusion

Les finitions peintures : base «solvant»/vernis 1K, base «hydro»/vernis 2K et laque E blanc banquise ont été caractérisées par diverses techniques d'analyses morphologiques et physico-chimiques. Les rugosités moyennes des vernis (1K et 2K) et de la laque E sont très faibles et comprises entre 30 et 110 nm selon le fournisseur et le type de peinture étudiée. Cependant, sur des plages d'analyse de 5 μm x 5 μm , la rugosité des finitions peintures peut être inférieure à 1 nm.

Les compositions chimiques générales des couches de finition ont été déterminées par spectroscopie infrarouge et par microanalyse X. Ces analyses ont permis de confirmer les données issues de la littérature. Les vernis 1K et 2K sont composés de chaînes de poly(styrène/acrylate d'alkyle) réticulées par des liaisons amines et/ou uréthanes pour former un réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. Les vernis 2K sont composés uniquement par un réseau polyacrylate-polyuréthane car ils ne réticulent qu'avec des isocyanates (les mélamines étant absentes de la formulation initiale). Peu de différences dans la signature des spectres ont été détectées en comparant des vernis réticulés à divers paliers de températures ou provenant de fournisseurs différents.

La laque E blanc banquise est constituée par un réseau à base de polyacrylate d'alkyle réticulé par des liaisons amines provenant de la mélatamine. Les pigments blancs de dioxyde de titane ont été détectés par microanalyse X.

Enfin, la composition de l'extrême surface des trois types de finitions peintures a été analysée. Quatre éléments ont été détectés par XPS en surface des vernis. L'oxygène, l'azote et la carbone sont caractéristiques des stabilisants, des agents anti-UV et du réseau azoté polyacrylate-polyuréthane mais la détection du silicium met en évidence la présence de composés siliconés. En effet, l'analyse par ToF-SIMS confirme qu'il existe une quantité importante de tensioactifs à base de polysiloxane à l'extrême surface des vernis. Ces composés recouvrent au minimum 8 à 17 % de l'extrême surface des vernis 1K et de 15 à 20 % de celle des vernis 2K.

La laque E possède une composition d'extrême surface différente de celle des vernis car elle ne contient pas de composés siliconés. De plus, peu d'azote y a été détecté, ce qui semblerait montrer qu'une couche d'additif non siliconé recouvre le réseau polyacrylate-mélatamine de la laque. Les pigments à base de dioxyde de titane ne sont pas détectés par XPS, ce qui prouve qu'ils sont répartis à une profondeur supérieure à cinq nanomètres et qu'ils sont recouverts par le réseau [HOR 03a], [HOR 03b].

I.4 Influence du nettoyage solvanté sur les finitions peintures

I.4.1 Bibliographie concernant le nettoyage des surfaces avant collage

I.4.1.1 Utilité du nettoyage avant collage

Les paramètres, relatifs aux substrats et intervenant dans les problèmes d'adhésion, concernent : la composition chimique, l'arrangement moléculaire et la morphologie des surfaces. La modification de ceux-ci peut être due à l'apparition d'une couche chimique caractéristique d'une pollution [DAR 03a]. Selon la nature des polluants, la contamination des substrats est capable de :

- diminuer la mouillabilité des surfaces,
- perturber les liaisons à l'interface substrat/adhésif,
- former une couche de faible cohésion.

Dans le milieu industriel, la résolution des problèmes de pollution de surface passe par l'identification de la nature et de l'origine du contaminant, par le déploiement d'un plan d'actions afin de corriger le problème, par la prévention et enfin par la vérification de l'état de propreté des substrats avant collage si cela est possible. Souvent, une très faible quantité de contaminant suffit à dégrader la qualité de l'assemblage de façon critique. Les contaminations peuvent avoir pour origine [SCH 00] :

- la migration des additifs en surface : agents de durcissement, lubrifiants, stabilisants,
- les produits annexes : gants, huiles, graisses, solvants,
- l'opérateur : sueur, produits cosmétiques,
- les équipements : produits de maintenance, huile siliconées,
- l'atmosphère de travail : poussières, vapeurs.

L'utilisation du nettoyage est indispensable afin d'enlever les impuretés de la surface, de faciliter le mouillage de l'adhésif et d'obtenir une surface de composition reproductible et contrôlée [PAU 96]. Une surface nettoyée est définie comme ne possédant pas de substances susceptibles d'affecter l'établissement de forces d'adhésion physiques et chimiques. Le contaminant à l'interface substrat/adhésif a un impact sur l'adhérence mais sa migration dans l'adhésif peut dans certains cas diminuer son effet sur le collage. La rupture de l'assemblage peut alors se produire de façon cohésive dans l'adhésif.

Différentes méthodes sont employées afin de nettoyer les surfaces métalliques et plastiques [ALM 01] :

- le nettoyage solvanté manuel ou par vaporisation,
- le nettoyage par ultrasons,
- le nettoyage haute pression par des détergents,
- le brossage,
- l'immersion en phase aqueuse,
- le nettoyage par vapeur d'eau sous pression,
- le flammage,
- le traitement couronne,
- le traitement plasma,
- la photoablation ou la vaporisation par laser...

I.4.1.2 Le nettoyage solvanté

I.4.1.2.1 Effet du solvant sur la pollution de surface

L'action d'un liquide sur des particules peut se décrire par la dissolution du soluté dans le solvant puis par le lavage du solide avec du solvant propre. Différents facteurs influencent le nettoyage [LEY 86] :

- la **nature du solvant** : une faible viscosité facilite la diffusion et les affinités chimiques changent selon le liquide. Les solvants polaires sont ainsi capables de rompre les liaisons hydrogènes [TOU 89],
- l'**agitation / la séparation mécanique**,
- l'**état du solide et du soluté**,
- la **température** : une haute température augmente la solubilité et la diffusion du soluté tout en diminuant la viscosité du solvant,
- la **concentration résiduelle en soluté** : la vitesse d'extraction est inversement proportionnelle au taux de saturation du solvant.

I.4.1.2.2 Les différents solvants de nettoyage

Ils existent de nombreux solvants de nettoyage dont les propriétés, les principes d'utilisation et les performances sont variables. Ils se répartissent en trois groupes distincts : les émulsions à base d'eau, les solvants oxygénés et les hydrocarbures. Le choix de ce solvant dépend [MIM 00] :

- du matériau constituant le substrat,
- des contaminations possibles,
- du critère de propreté,
- de la fréquence de nettoyage,
- de la quantité de pièces à traiter,
- de l'ordonnement de la chaîne de montage.

Les émulsions à base d'eau sont efficaces sur presque tous les types de pollutions et de supports mais elles sont susceptibles d'engendrer des problèmes de corrosion. Le traitement de cette eau avant et après nettoyage augmente les coûts d'utilisation et il est nécessaire d'avoir un temps de séchage beaucoup plus long qu'avec les autres types de solvants. Ce dégraissage s'effectue à l'aide d'une base minérale mélangée à des tensioactifs dans de l'eau. Une partie de ces additifs (agents mouillants) décolle les graisses du substrat pour former une émulsion instable. D'autres tensioactifs fractionnent ensuite les particules graisseuses en gouttes très petites pour donner une émulsion stable. La base minérale alcaline attaque alors les graisses en les transformant en savon par une réaction de saponification. La solution obtenue est facilement rincée par de l'eau.

Les solvants oxygénés se composent de divers produits tels que :

- les **alcools** (isopropanol, éthanol) : ils solvantent un grand nombre de produits tout en s'évaporant très vite,
- les **cétones** (méthyléthyl cétone) : elles sont compatibles avec un plus petit nombre de polymères et peuvent provoquer, par effet de rosée, une condensation de l'humidité de l'air par refroidissement du substrat lors de l'évaporation. De plus, les cétones sont agressives sur certains polymères (dissolution et altération de surface) [MIM 00],
- les **glycols**, les **éthers** et les **esters** : ce sont d'excellents solvants de corps gras. Ils sont faiblement inflammables, peu toxiques mais sèchent lentement.

Les hydrocarbures sont de bons solvants pour enlever les graisses, l'huile et tout autre corps gras. Ils ne sont pas miscibles à l'eau et sont pour la plupart d'origine pétrolière (heptane, cyclohexane...) : leur capacité de dissolution des graisses augmente avec leur poids moléculaire tandis que leur vitesse de séchage décroît. Cependant, ces solvants hydrocarbonés n'éliminent pratiquement pas les pollutions minérales comme les sels minéraux [FOR 99]. Il existe aussi des hydrocarbures halogénés comme le trichloéthylène qui ont une bonne capacité de dégraissage mais ils sont actuellement d'un emploi très limité du fait de leur action sur l'environnement (destruction de la couche d'ozone).

1.4.2 Le nettoyage des finitions peintures de carrosserie

Avant l'application de certains adhésifs sur la peinture de carrosserie, les constructeurs automobiles nettoient celle-ci avec des solvants oxygénés (éthanol ou isopropanol-IPA) ou des hydrocarbures s'évaporant très rapidement (cyclohexane ou heptane). La formulation de ces solvants est importante car elle peut modifier la chimie d'extrême surface du revêtement et influence les liaisons entre l'adhésif et le substrat.

Dans le cadre de cette étude, l'action de deux types de solvants sur la surface des finitions peintures sera testée. Ces couches de finitions sont nettoyées manuellement à l'aide d'un papier (type essuie-tout non pelucheux) imbibé d'un solvant polaire (l'éthanol) ou d'un solvant apolaire (l'heptane). L'opération de dégraissage solvanté est toujours suivie par une opération d'essuyage à l'aide d'un papier sec.

Après avoir caractérisé les trois types de finitions peintures (cf. tab. I.1, § I.3.1) après réticulation et sans nettoyage, nous allons étudier l'influence du nettoyage solvanté sur leur morphologie de surface, leur composition chimique générale et enfin sur leur composition d'extrême surface. Les surfaces des vernis 1K, des vernis 2K et de la laque E nettoyées à l'éthanol seront caractérisées par AFM, par spectroscopie infrarouge, par XPS et par ToF-SIMS afin de mettre en évidence les modifications liées au nettoyage avec un solvant polaire. L'influence d'un solvant apolaire comme l'heptane sera ensuite étudiée et comparée à celle de l'éthanol afin de déterminer l'importance de la nature du solvant. Ces résultats nous permettront ensuite de schématiser l'organisation et la composition de l'extrême surface des finitions peintures nettoyées.

1.4.3 Influence du nettoyage à l'éthanol sur les finitions peintures

1.4.3.1 Influence sur la morphologie

La microscopie à champ proche (AFM) a été utilisée afin de mesurer la rugosité des échantillons de vernis 1K et de laque E nettoyés à l'éthanol et sur de petites plages de mesure (5 μm de long). Les figures I.26 et I.27 montrent que la rugosité de ces deux finitions peintures est très faible, comme dans le cas des couches de finitions étudiées sans nettoyage (cf. § I.3.2.1). Les échantillons de vernis et de laque ont très peu d'irrégularités de surface en dehors de quelques rayures dues à leur manipulation. Comme le présentent les figures I.26 et I.27, le vernis et la laque ont une rugosité moyenne très faible : de l'ordre de 0,3 nm pour le vernis 1KA et de 1,9 nm pour la laque E, soit sensiblement les mêmes valeurs que dans le cas du vernis et de la laque non nettoyés (cf. § I.3.2.1.2).

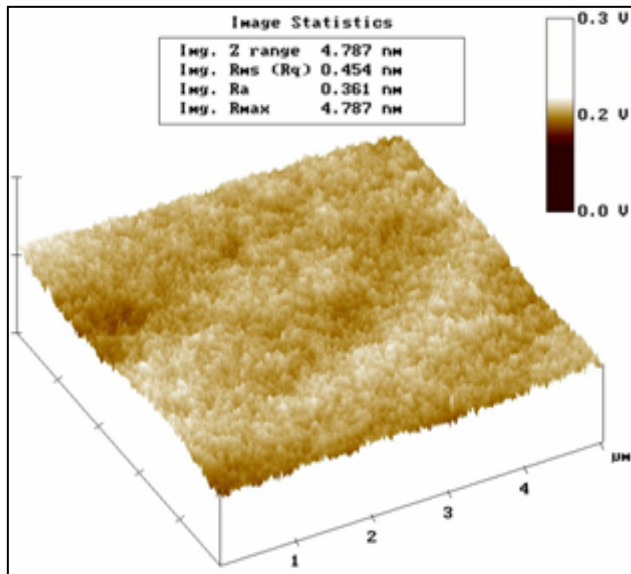


Fig. I.26 : Détermination de la rugosité moyenne du vernis 1K nettoyé à l'éthanol par AFM

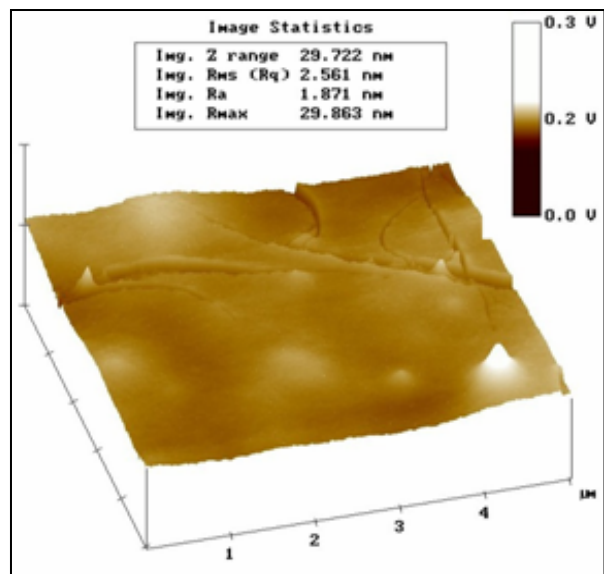


Fig. I.27 : Détermination de la rugosité moyenne de la laque E nettoyée à l'éthanol par AFM

I.4.3.2 Influence sur la composition chimique générale

I.4.3.2.1 Etude des vernis 1K nettoyés à l'éthanol

Nous avons caractérisé la composition chimique générale des couches de finition nettoyées à l'éthanol par spectroscopie infrarouge. La figure I.28 permet de comparer les analyses des vernis 1KA réticulés à 140°C avant et après nettoyage à l'éthanol, bien que l'on puisse difficilement analyser la zone située entre 1000 et 1300 cm^{-1} de part la grande superposition des pics.

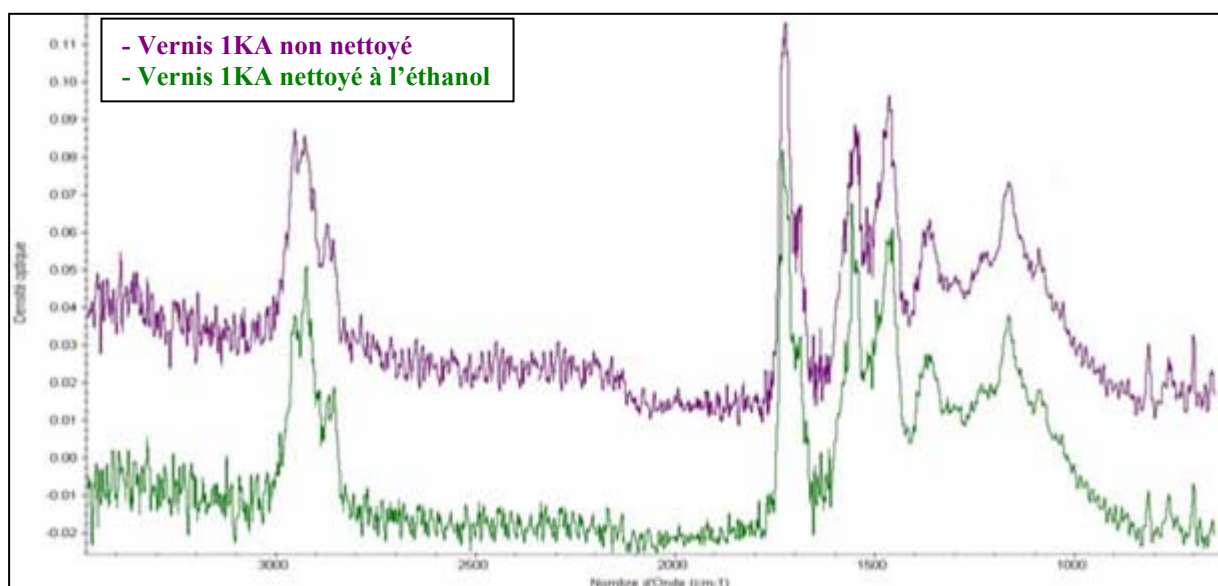


Fig. I.28 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) d'un vernis 1KA avant ou sans nettoyage à l'éthanol

Les spectres obtenus semblent identiques et montrent que la composition chimique générale reste très proche du poly(styrène/acrylate d'alkyle), réticulé par des liaisons amines et uréthanes (cf. § I.3.2.2.1). Le nettoyage solvanté n'affecte pas la composition chimique générale, mesurée entre 0,22 et 0,66 μm d'épaisseur. Cette même composition générale a d'ailleurs été retrouvée pour l'ensemble des vernis 1K provenant de divers fournisseurs et nettoyés à l'éthanol.

I.4.3.2.2 Etude des vernis 2K nettoyés à l'éthanol

Les compositions chimiques générales de plusieurs couples base «hydro»/vernis 2K ont été étudiées après nettoyage à l'éthanol (la caractérisation des vernis 2K seuls n'ayant pas été possible). La figure I.29 permet de comparer la composition générale de plusieurs systèmes composés de base «hydro» (bleu opaque A ou gris métallisé D) et de vernis 2K (fournisseur A ou B). Les spectres infrarouges obtenus sont identiques d'un couple à l'autre et sont similaires aux spectres des couples base «hydro»/vernis 2K non nettoyés (cf. fig. I.16, § I.3.2.2.2). Comme pour les vernis 1K, le nettoyage solvanté n'a pas d'impact sur la signature des spectres de vernis 2K.

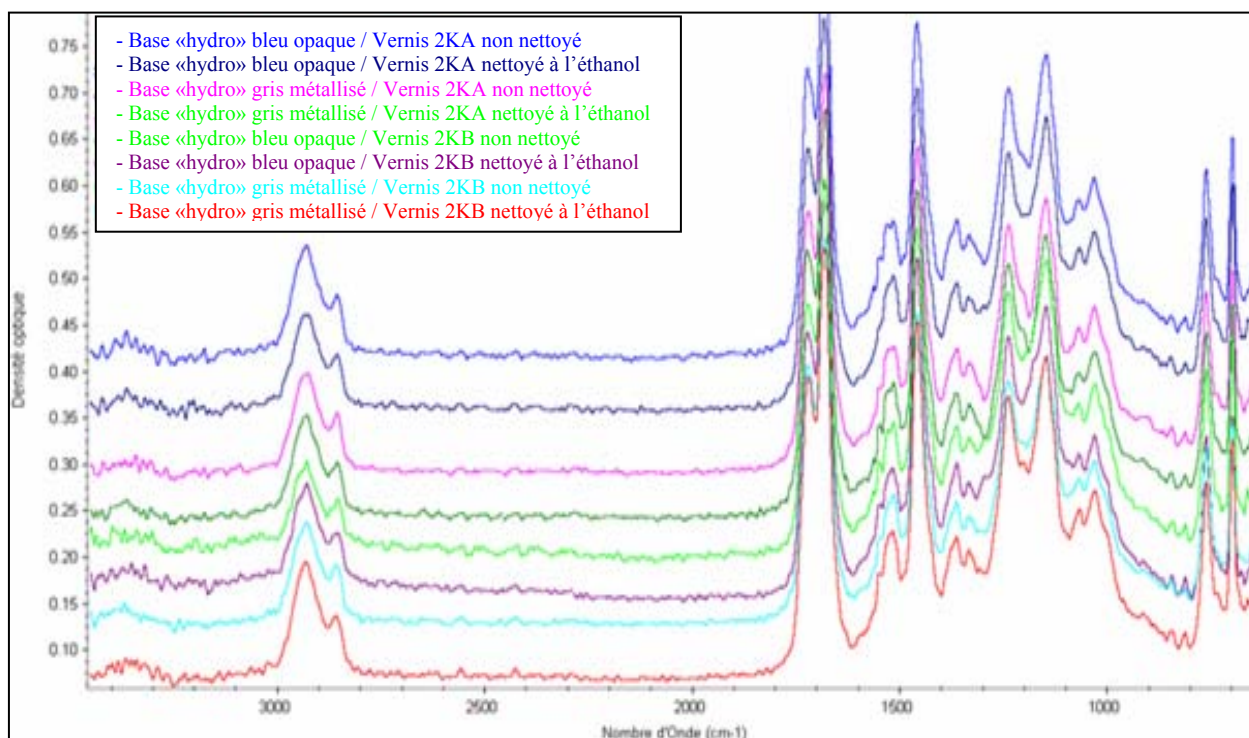


Fig. I.29 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de différents couples base hydro/vernis 2K avec ou sans nettoyage à l'éthanol

I.4.3.2.3 Etude de la laque E nettoyée à l'éthanol (et comparaison avec les vernis)

La figure I.30 présente les spectres infrarouges de la laque E avant et après nettoyage à l'éthanol (l'intensité générale du spectre de la laque nettoyée a été abaissée afin de comparer les deux spectres sur un même graphe). L'analyse des pics montre que ces deux spectres sont identiques et que la composition chimique générale de la laque E nettoyée à l'éthanol est proche de composés à base de polyacrylate d'alkyle. Comme dans le cas des vernis 1K et 2K, le nettoyage à l'éthanol n'affecte pas la composition générale étudiée entre 0,22 et 0,66 μm d'épaisseur.

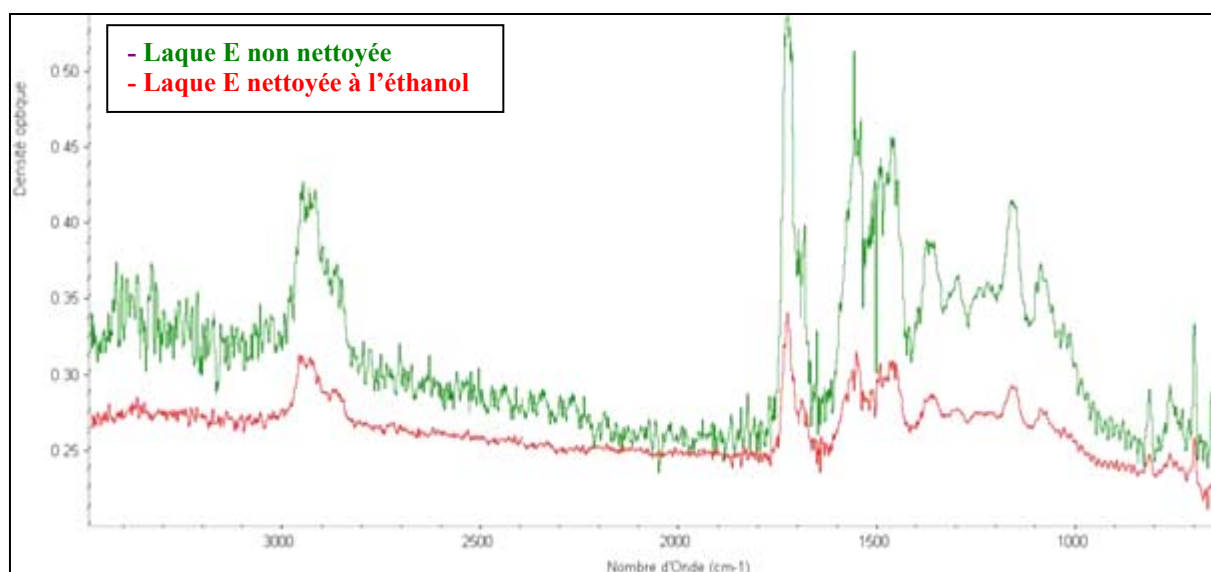


Fig. I.30 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) d'une laque E avec ou sans nettoyage à l'éthanol

I.4.3.3 Influence sur la composition d'extrême surface

I.4.3.3.1 Etude des vernis 1K nettoyés à l'éthanol

Les finitions peintures nettoyées à l'éthanol ont été caractérisées par XPS afin de déterminer l'influence du nettoyage sur la composition atomique des cinq premiers nanomètres de surface. Contrairement aux vernis non nettoyés, le silicium n'est plus détecté sur les vernis 1K alors que les pics respectifs de l'oxygène, de l'azote et du carbone sont toujours facilement identifiés. Les mêmes résultats ont été obtenus sur l'ensemble des vernis 1K provenant de quatre fournisseurs différents. Le tableau I.6 permet de comparer les compositions chimiques d'extrême surface pour chacun des vernis 1K avant et après nettoyage à l'éthanol (les pourcentages sont normés à 100 % grâce aux concentrations en carbone et en oxygène). Le silicium disparaît presque totalement de l'extrême surface des vernis après nettoyage, ce qui indique que la quasi-totalité des tensioactifs siliconés est enlevée par le papier imbibé d'éthanol suivi d'un essuyage avec un papier sec.

Composition atomique	Silicium (% _{at})		Azote (% _{at})	
	Sans nettoyage	Ethanol	Sans nettoyage	Ethanol
Vernis 1KA	3.4 ± 0.3	0.0 ± 0.1	4.1 ± 0.3	6.8 ± 0.3
Vernis 1KB	2.5 ± 0.3	0.2 ± 0.1	3.2 ± 0.3	5.9 ± 0.3
Vernis 1KC	4.0 ± 0.3	0.0 ± 0.1	5.2 ± 0.3	8.1 ± 0.3
Vernis 1KD	2.0 ± 0.2	0.2 ± 0.1	4.6 ± 0.3	7.3 ± 0.3

Tab. I.6 : Evolution de la composition d'extrême surface des vernis 1K avec ou sans nettoyage à l'éthanol

Le taux d'azote s'accroît de 55 à 85 % selon le fournisseur de vernis 1K après nettoyage à l'éthanol. Cette variation est liée à une augmentation (légère) du taux d'oxygène alors que le taux de carbone reste stable. Le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane est plus facilement détectable en analyse XPS après nettoyage car les additifs siliconés qui recouvraient l'extrême surface du vernis ont été enlevés par le papier imbibé d'éthanol. Le nettoyage solvanté modifie fortement la composition chimique de l'extrême surface des vernis 1K. Afin de caractériser plus précisément cette influence, les fragments de la monocouche moléculaire présente à la surface des vernis nettoyés ont été analysés par ToF-SIMS. Les pics des fragments siliconés (28 Si⁺, 43 CH₃Si⁺, 73 C₂H₅OSi⁺, 113 C₄H₁₃OSi₂⁺, 221 C₇H₂₁O₂Si₃⁺...) ne sont pratiquement plus détectés après nettoyage à l'éthanol du vernis 1K. Les fragments carbonés et azotés, caractéristiques du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane, sont détectés en abondance à l'extrême surface des vernis nettoyés quel que soit le fournisseur.

La figure I.31 présente les rapports entre les surfaces de certains pics carbonés (C₂H₃⁺), azotés (C₃H₈N⁺ et C₇H₇N⁺) et siliconés (CH₃-Si⁺) selon que le vernis 1K est nettoyé à l'éthanol ou non. Les fragments carbonés et azotés, caractéristiques du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane, sont nettement plus présents en extrême surface que les fragments des tensioactifs siliconés quand le vernis a été nettoyé à l'éthanol. Les analyses par ToF-SIMS confirment les résultats XPS, c'est-à-dire que le réseau azoté est recouvert par des tensioactifs à base de polysiloxane après la réticulation et que ceux-ci sont enlevés après nettoyage à l'éthanol.

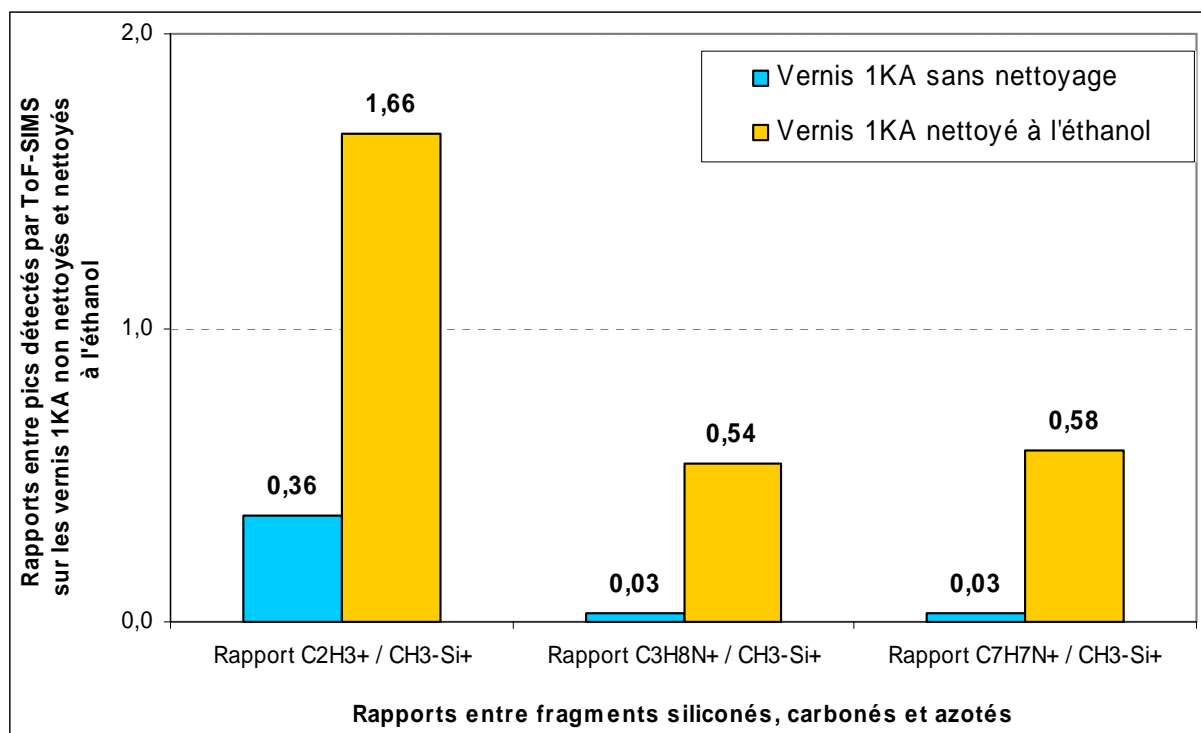


Fig. I.31 : Rapports entre les pics caractéristiques des fragments moléculaires détectés sur le vernis 1KA avec ou sans nettoyage à l'éthanol

I.4.3.3.2 Etude des vernis 2K nettoyés à l'éthanol

Les vernis 2K couplés à deux aspects de bases «hydro» (bleu opaque et gris métallisé) ont été analysés par XPS après nettoyage. Le tableau I.7 présente les résultats pour différents couples, les pourcentages étant normés à 100 % grâce aux concentrations en carbone et en oxygène. Comme pour l'ensemble des vernis 1K nettoyés, les composés siliconés ont disparu de l'extrême surface des vernis 2K après l'action d'un papier imbibé d'éthanol. Après nettoyage, les taux de silicium détectés deviennent pratiquement nuls alors que les taux d'azote s'accroissent de 40 à 80 % selon le couple base «hydro»/verniss 2K considéré. Le réseau polyacrylate-polyuréthane des vernis 2K est plus apparent après nettoyage à l'éthanol.

L'étude par ToF-SIMS des vernis 2K nettoyés à l'éthanol a donné les mêmes résultats que ceux obtenus précédemment sur les vernis 1K nettoyés (cf. § I.4.3.3.1). Les fragments de chaînes de polysiloxane caractéristiques des tensioactifs ont disparu de l'extrême surface des vernis 2K alors qu'au contraire, les pics des fragments carbonés et azotés du réseau polyacrylate-polyuréthane sont beaucoup plus intenses après nettoyage à l'éthanol.

Composition atomique		Silicium (% _{at})		Azote (% _{at})	
Type de nettoyage		Sans nettoyage	Ethanol	Sans nettoyage	Ethanol
Vernis 2KA	Base «hydro» bleu opaque (A)	3,5 ± 0,3	0,0 ± 0,1	3,5 ± 0,3	4,9 ± 0,3
	Base «hydro» gris métallisé (D)	3,5 ± 0,3	0,0 ± 0,1	3,1 ± 0,3	4,5 ± 0,3
Vernis 2KB	Base «hydro» bleu opaque (A)	4,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	4,6 ± 0,3	6,9 ± 0,3
	Base «hydro» gris métallisé (D)	4,6 ± 0,3	0,2 ± 0,1	3,2 ± 0,3	5,8 ± 0,3

Tab. I.7 : Evolution de la composition d'extrême surface des vernis 2K avec ou sans nettoyage à l'éthanol

I.4.3.3 Etude de la laque E nettoyée à l'éthanol (et comparaison avec les vernis)

La figure I.32 représente les compositions chimiques élémentaires, obtenues par analyse XPS de l'extrême surface d'une laque non nettoyée et d'une laque et d'un vernis 1K nettoyés à l'éthanol, les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone.

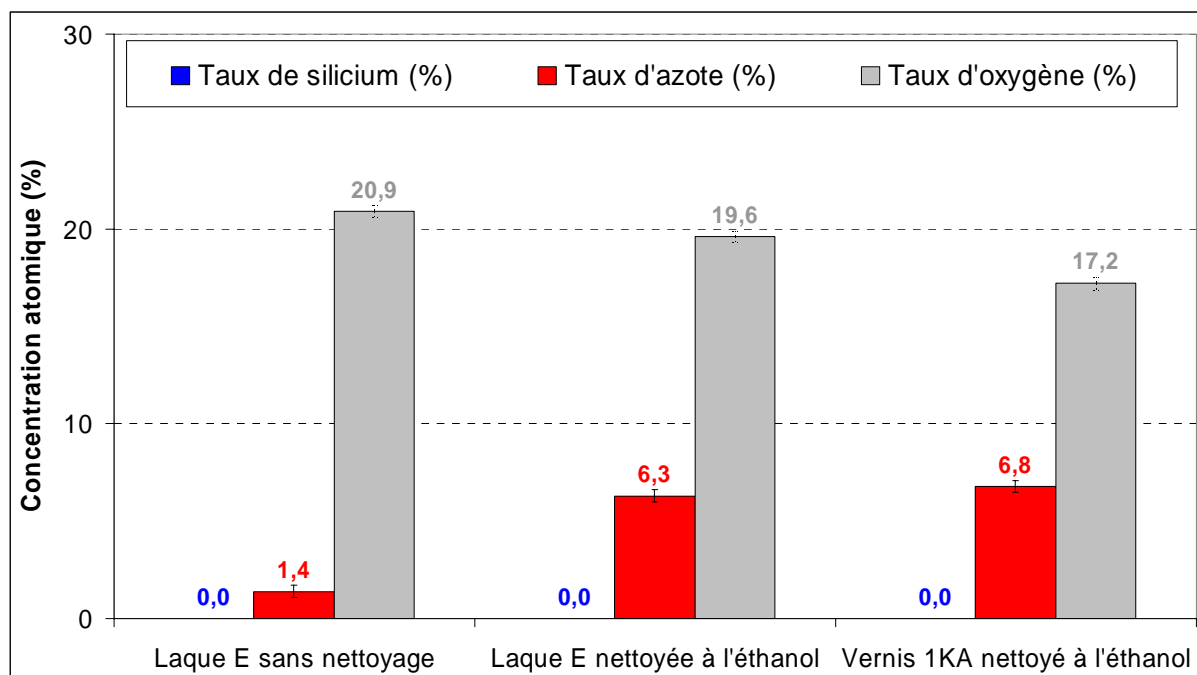


Fig. I.32 : Comparaison de la composition d'extrême surface d'une laque E (avec ou sans nettoyage à l'éthanol) avec la composition d'un vernis 1KA nettoyé à l'éthanol

La laque E ne possédant pas initialement de tensioactifs siliconés à sa surface, le pic du silicium n'est toujours pas détecté après nettoyage. Par contre, le taux d'azote de la laque augmente fortement après nettoyage (+ 350 %) alors que le taux d'oxygène diminue. Le taux d'azote de la laque E nettoyé devient identique à celui du vernis 1KA nettoyé à l'éthanol. Des composés non siliconés recouvrant le réseau azoté polyacrylate-mélatamine à l'extrême surface de la laque E ont été enlevés par le nettoyage solvanté.

L'analyse par ToF-SIMS des échantillons de laque nettoyée confirme les résultats XPS. La figure I.33 présente les rapports entre les surfaces de certains pics oxygénés (CHO^+), carbonés (C_3H_7^+) et azotés ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ et $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^+$) selon que la laque E est nettoyée à l'éthanol ou non. Des fragments moléculaires carbonés et azotés du réseau sont détectés en grandes quantités après nettoyage alors que les quantités de fragments oxygénés sont plus faibles qu'avant nettoyage. Les analyses par ToF-SIMS confirment que le réseau polyacrylate-mélatamine de la laque E est recouvert par des composés non siliconés après la réticulation et qu'ils peuvent être enlevés par le nettoyage à l'éthanol. Les composés présents en surface de la laque sont relativement plus oxygénés que le réseau sous-jacent.

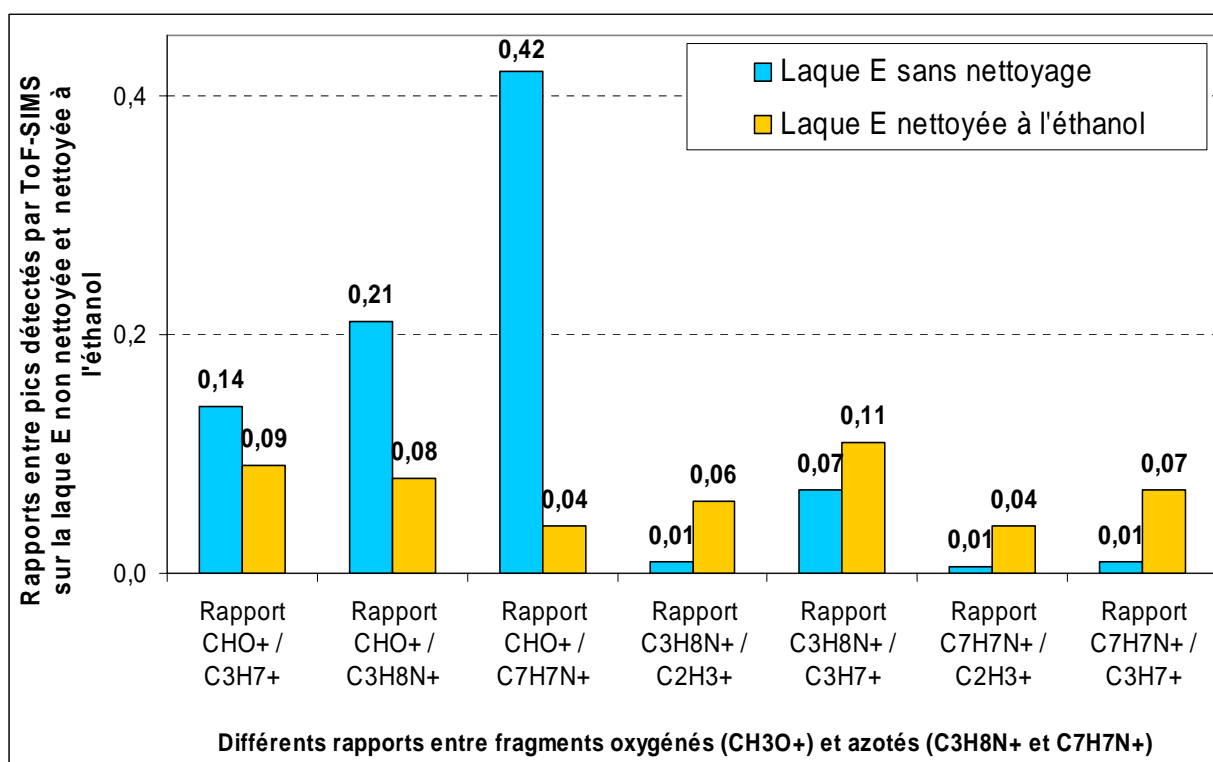


Fig. I.33 : Rapport entre les pics caractéristiques des fragments moléculaires détectés sur la laque E avec ou sans nettoyage à l'éthanol

I.4.4 Influence de la nature du solvant sur la composition d'extrême surface

La comparaison des spectres infrarouges, obtenus sur des finitions peintures nettoyées à l'heptane ou à l'éthanol, n'a montré aucune différence particulière. Le nettoyage solvanté n'a donc aucune influence sur la composition générale (entre 0,22 et 0,66 μm d'épaisseur). L'influence de la nature du solvant a ensuite été étudiée au niveau de l'extrême surface des finitions peintures.

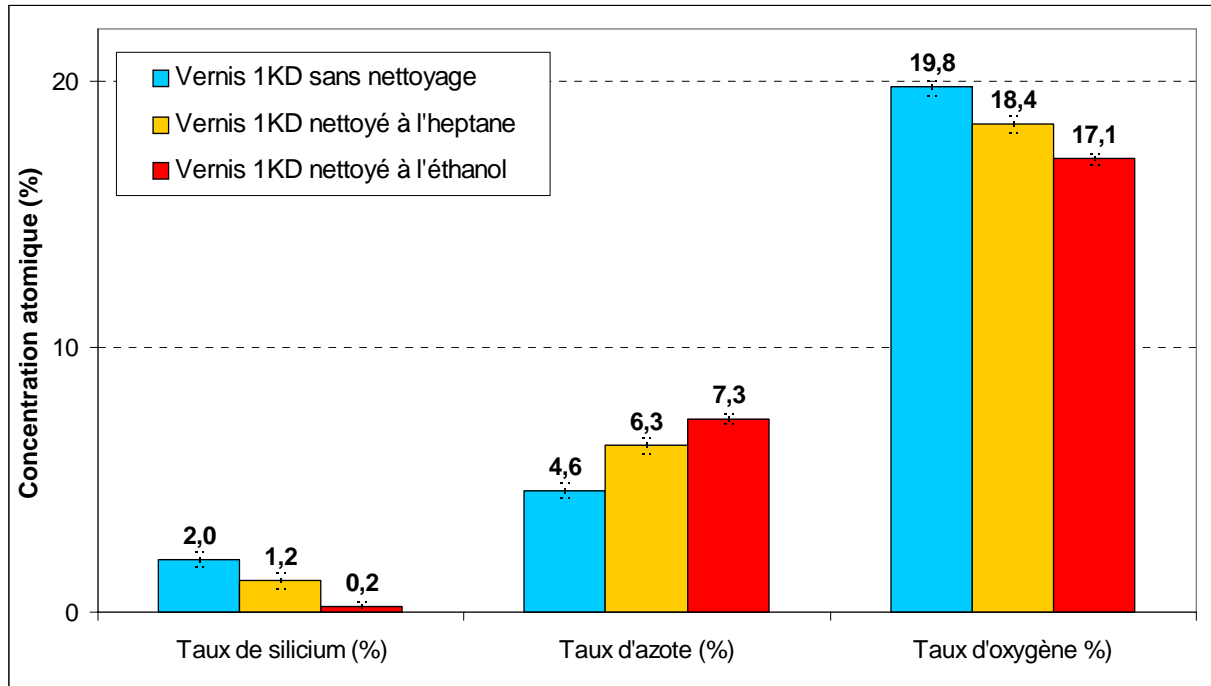


Fig. I.34 : Influence du choix du «solvant» de nettoyage sur la composition d'extrême surface d'un vernis 1K (réticulé à 140°C pendant 17 min)

La figure I.34 représente la comparaison des compositions, obtenues par XPS de vernis 1KD non nettoyé, nettoyé à l'heptane et nettoyé à l'éthanol (les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone). Le taux de silicium est plus important après un nettoyage à l'heptane qu'après un nettoyage à l'éthanol. Le taux d'azote détecté à la surface du vernis augmente plus faiblement après un nettoyage à l'heptane qu'après un nettoyage à l'éthanol, ce qui montre que le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane est plus apparent après un nettoyage à l'éthanol.

Ce phénomène, lié à la nature du solvant, a été observé sur tous les vernis quel que soit le fournisseur. Le nettoyage des vernis est plus efficace avec l'éthanol qu'avec l'heptane. Pour les systèmes étudiés, seul l'éthanol enlève la majorité des tensioactifs siliconés présents à l'extrême surface et recouvrant le réseau azoté du vernis.

Les analyses en ToF-SIMS des surfaces des vernis nettoyés à l'éthanol et à l'heptane ont été comparées entre elles mais aussi par rapport à la composition de surface sans nettoyage. Le nettoyage à l'heptane diminue l'intensité des pics correspondant aux additifs à base de polysiloxane alors que le nettoyage à l'éthanol permet de rendre les fragments de polysiloxane pratiquement indétectables. Les pics des fragments siliconés (28 Si^+ et $43 \text{ CH}_3\text{Si}^+$) sont plus intenses après un nettoyage à l'heptane qu'après un nettoyage à l'éthanol.

Au contraire, les pics des fragments carbonés et azotés ($27 \text{ C}_2\text{H}_3^+$, $43 \text{ C}_3\text{H}_7^+$, $55 \text{ C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ et $57 \text{ C}_3\text{H}_5\text{O}^+$) sont plus intenses après un nettoyage à l'éthanol qu'après un nettoyage à l'heptane. La quantité résiduelle de produits siliconés est donc plus importante après nettoyage avec des solvants apolaires qu'après nettoyage avec des solvants polaires.

I.4.5 Schémas de l'extrême surface des finitions peintures nettoyées

Les analyses des finitions peintures qui viennent d'être présentées ont permis de définir des schémas d'organisation de l'extrême surface des vernis (1K et 2K) et de la laque E après un nettoyage à l'éthanol. Les composés chimiques du vernis et de la laque sont représentés par différentes icônes (cf. tab. I.5, § I.3.3). La figure I.35 décrit l'extrême surface des vernis nettoyés où sont représentés les stabilisants et les agents anti-UV qui se répartissent seulement dans le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane (cas des vernis 1K) ou à base de polyacrylate-polyuréthane (cas des vernis 2K). Les tensioactifs siliconés et les autres additifs (agents anti-UV et stabilisants) ont disparu de l'extrême surface après nettoyage avec un papier imbibé de solvant sans que cela ait changé la composition générale, caractéristique d'un réseau azoté.

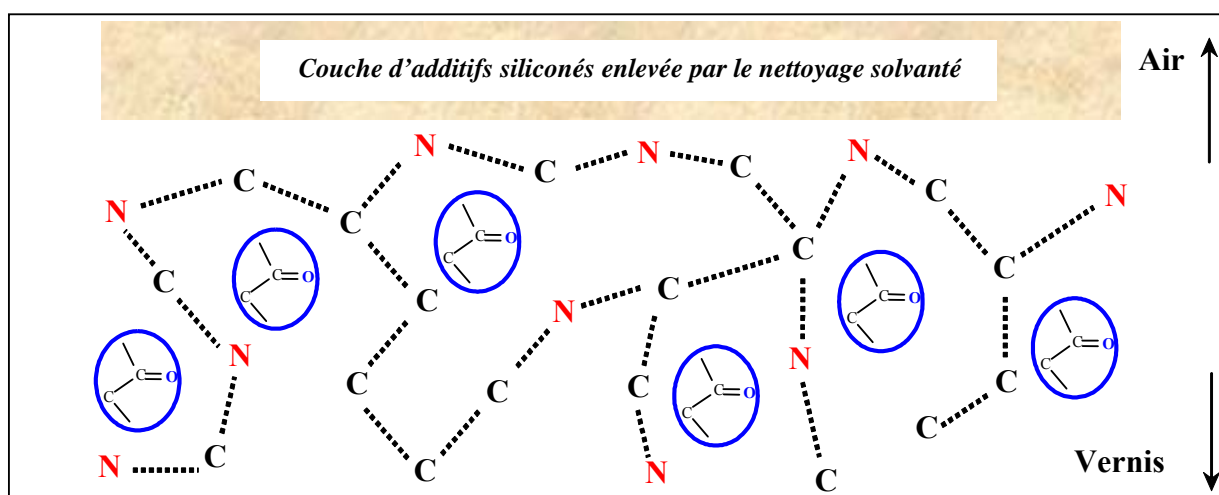


Fig. I.35 : Schéma de l'extrême surface d'un vernis nettoyé à l'éthanol

La figure I.36 décrit l'extrême surface de la laque E nettoyée à l'éthanol où le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine est beaucoup plus apparent qu'avec la laque non nettoyée. Des composés relativement plus oxygénés que le réseau ont été enlevés par le solvant. Seuls les stabilisants et les agents anti-UV, répartis à l'intérieur du réseau, restent présents. Le schéma d'extrême surface de la laque nettoyée est proche de celui du vernis nettoyé.

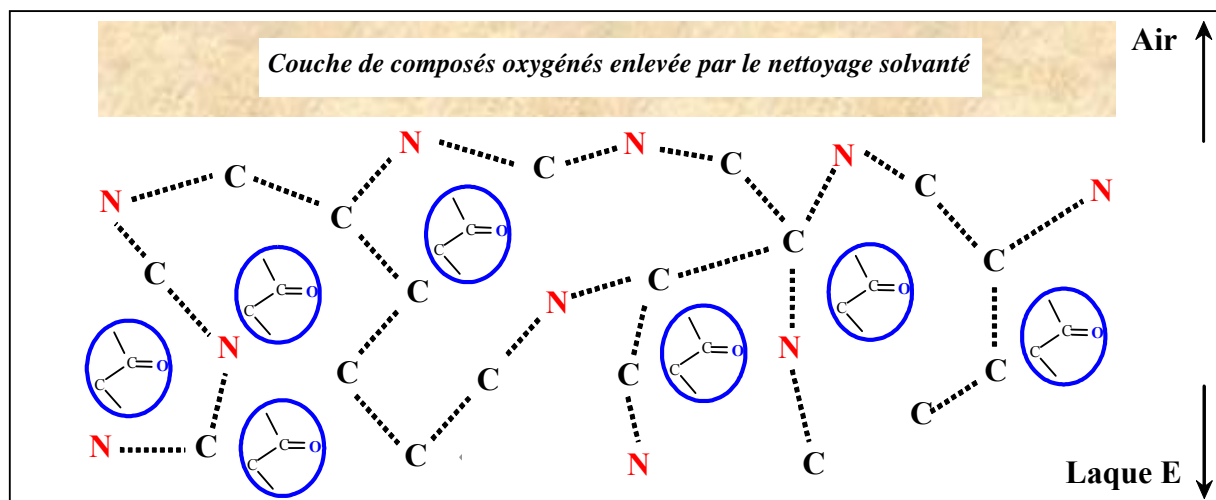


Fig. I.36 : Schéma de l'extrême surface d'une laque nettoyée à l'éthanol

I.4.6 Conclusion

Les trois finitions peintures, précédemment étudiées sans nettoyage, ont été caractérisées après avoir été nettoyées à l'éthanol. Les mesures par AFM ont montré que les rugosités moyennes des vernis et de la laque nettoyés étaient très faibles et comparables à celles des finitions peintures sans nettoyage.

De même, les compositions chimiques générales des vernis et de la laque nettoyés à l'éthanol ont été déterminées par spectroscopie infrarouge et sont identiques aux compositions des finitions peintures non nettoyées. Ce nettoyage n'influence pas la composition chimique générale des vernis (quel que soit le fournisseur) et de la laque. Les vernis nettoyés sont composés de chaînes de poly(styrène/acrylate d'alkyle) réticulées par des liaisons amines et/ou uréthanes pour former un réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane dans le cas des vernis 1K et un réseau polyacrylate-polyuréthane dans le cas des vernis 2K. La laque E blanc banquise nettoyée est toujours constituée par un réseau polyacrylate-mélatamine à base de polyacrylate d'alkyle réticulé par des liaisons amines.

L'analyse de l'extrême surface des finitions peintures nettoyées à l'éthanol, montre que leur composition est très différente de celles des finitions peintures non nettoyées. Sur les vernis nettoyés à l'éthanol, le silicium n'est plus détecté en XPS et l'intensité des fragments de polysiloxane en ToF-SIMS devient négligeable. La couche de tensioactifs siliconés présente à l'extrême surface des vernis 1K et 2K est enlevée par le papier imbibé d'éthanol.

La disparition de ces composés siliconés découvre le réseau azoté polyacrylate-polyuréthane sous-jacent, ce qui se traduit par l'augmentation du taux d'azote en XPS et de l'intensité des pics caractéristiques des fragments azotés en ToF-SIMS. Dans le cas de la laque E blanc banquise, le nettoyage à l'éthanol enlève une couche de composés relativement plus oxygénés que le réseau azoté. L'analyse de la laque nettoyée montre une augmentation du taux d'azote en XPS et de l'intensité des pics caractéristiques des fragments azotés en ToF-SIMS alors que l'intensité des pics correspondant aux fragments oxygénés diminue.

Le nettoyage solvanté influence de manière importante la composition de l'extrême surface des finitions peintures. Les vernis et la laque se composent principalement d'un réseau à base de polyacrylate et comportant des liaisons amines (provenant de la réticulation avec la mélamine) et /ou uréthanes (provenant de la réticulation avec les isocyanates). Ce réseau est recouvert respectivement par une couche d'additifs siliconés et par une couche des composés oxygénés après réticulation, qui peuvent être enlevés par le nettoyage à l'éthanol. L'action d'un solvant apolaire (heptane) a été comparée à celle d'un solvant polaire (éthanol). Le solvant apolaire n'enlève pas tous les tensioactifs siliconés présents en surface des vernis alors que le solvant polaire fait disparaître la totalité des additifs à base de polysiloxane. La nature du solvant influence l'efficacité du nettoyage et par conséquent l'état de l'extrême surface des finitions peintures [HOR 03b].

I.5 Influence des familles d'additifs sur la composition de surface des vernis 1K

I.5.1 Introduction

Les études précédentes (cf. § I.3) ont montré que des composés à base de polysiloxane étaient présents à l'extrême surface des vernis 1K et 2K, nous avons donc décidé d'étudier précisément l'influence de certaines familles d'additifs sur les compositions générales et d'extrême surface des vernis. D'après la littérature (cf. § I.2.2.3), deux des principales familles utilisées dans la formulation des vernis sont les agents de protection anti-UV et les tensioactifs siliconés (agents d'étalement, de dégazage et de mouillage du substrat). Afin d'effectuer cette étude, nous avons pu obtenir quatre formulations de vernis 1KA :

- vernis complet, c'est-à-dire la formulation couramment utilisée,
- vernis formulé sans agent anti-UV,
- vernis formulé sans additif siliconé,
- vernis formulé sans aucun additif, c'est-à-dire sans agent anti-UV ni additif siliconé.

Ces formulations seront analysées par FTIR, XPS et ToF-SIMS afin de déterminer l'impact des familles d'additifs sur la surface des vernis. Un vernis formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé sera ensuite étudié après avoir été nettoyé à l'éthanol pour comprendre l'influence du nettoyage sur le réseau polyacrylate-mélamine-polyuréthane. L'ensemble des résultats nous permettra de schématiser l'extrême surface d'un vernis 1K formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé.

I.5.2 Caractérisation des vernis 1K formulés sans additif

I.5.2.1 Etude de la composition chimique générale

Les mesures de rugosité des formulations de vernis 1K sans additif n'ayant montré aucune différence par rapport à la rugosité du vernis complet, nous avons caractérisé la composition générale de ces formulations de vernis par FTIR. La figure I.37 permet de comparer le spectre infrarouge d'un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé avec deux spectres de vernis complets (avec ou sans nettoyage). Les signatures de ces trois spectres sont identiques car aucun pic particulier n'est observé sur le spectre du vernis formulé sans aucun additif. La composition chimique générale de celui-ci est proche d'un poly(styrène/acrylate d'alkyle), réticulé par des liaisons amines et uréthanes, comme dans le cas du vernis 1K nettoyé ou non à l'éthanol (cf. § I.4.3.2.1 et § I.3.2.2.1).

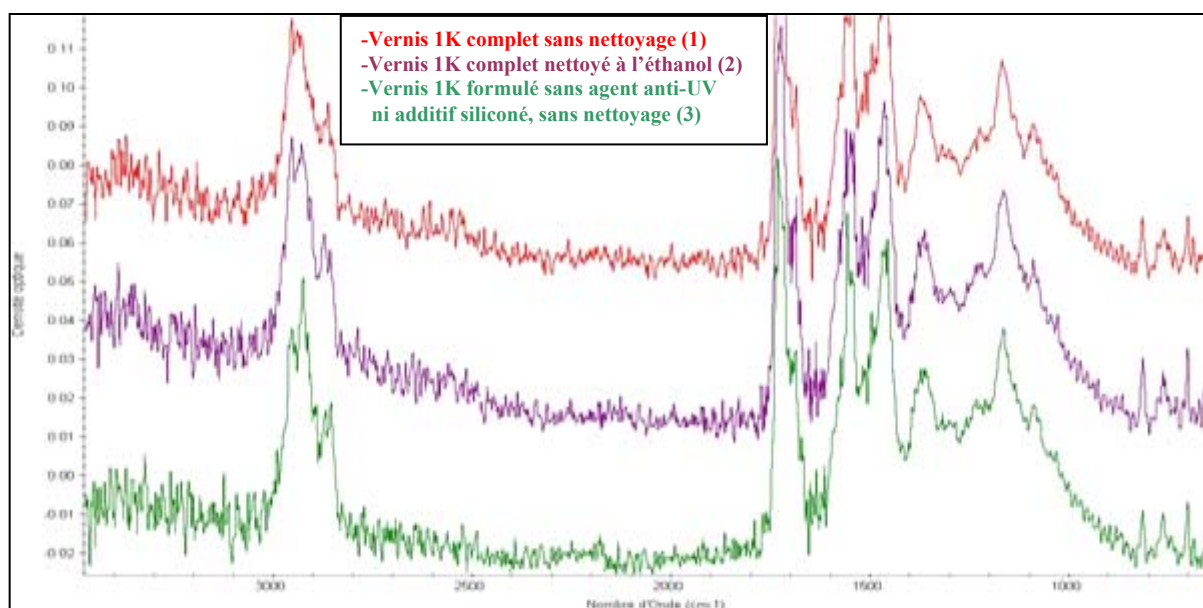


Fig. I.37 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de vernis 1KA : complet sans nettoyage (1), complet nettoyé à l'éthanol (2) et formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé et sans nettoyage (3)

I.5.2.2 Etude de la composition d'extrême surface

Le tableau I.8 présente les résultats des analyses XPS effectuées sur les quatre formulations de vernis 1KA (complet, sans agent anti-UV, sans tensioactif siliconé et sans agent anti-UV ni tensioactif siliconé) afin de déterminer l'influence de ces familles d'additifs sur la composition d'extrême surface (les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone). Contrairement au taux d'oxygène qui reste stable, les taux d'azote et de silicium varient beaucoup en fonction de la formulation des vernis.

On distingue deux groupes : le premier est formé par les vernis complets et ceux formulés sans agent anti-UV et le second est formé par les vernis formulés sans additif siliconé et ceux formulés sans agent anti-UV ni additif siliconé. L'extrême surface des deux vernis du premier groupe est composée de 3,3 à 3,4 %_{at} de silicium et de 4,1 à 4,5 %_{at} d'azote alors que les deux vernis du second groupe ne présentent aucune trace de silicium mais un taux d'azote important (environ 7,5 %_{at}).

Formulation du vernis 1KA	Silicium (% _{at})	Azote (% _{at})	Oxygène (% _{at})
Vernis complet	3,4 ± 0,2	4,1 ± 0,2	16,1 ± 0,3
Vernis formulé sans agent anti-UV	3,3 ± 0,2	4,5 ± 0,3	16,5 ± 0,3
Vernis formulé sans additif siliconé	0,0	7,2 ± 0,2	16,7 ± 0,2
Vernis formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé	0,0	7,6 ± 0,1	16,1 ± 0,2

Tab. I.8 : Composition d'extrême surface (déterminée par XPS) d'un vernis 1KA selon les familles d'additifs utilisées dans sa formulation

L'influence des agents anti-UV sur la composition élémentaire d'extrême surface est faible. Cette famille d'additifs semble recouvrir en partie le réseau car le taux d'azote de l'extrême surface du vernis complet est légèrement inférieur à celui du vernis formulé sans agent anti-UV. Ces résultats montrent aussi que les agents anti-UV sont proportionnellement moins azotés que le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. Afin de confirmer cette information, nous avons procédé à l'analyse par ToF-SIMS de la monocouche moléculaire d'extrême surface d'un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV pour la comparer à l'analyse d'un vernis 1KA complet.

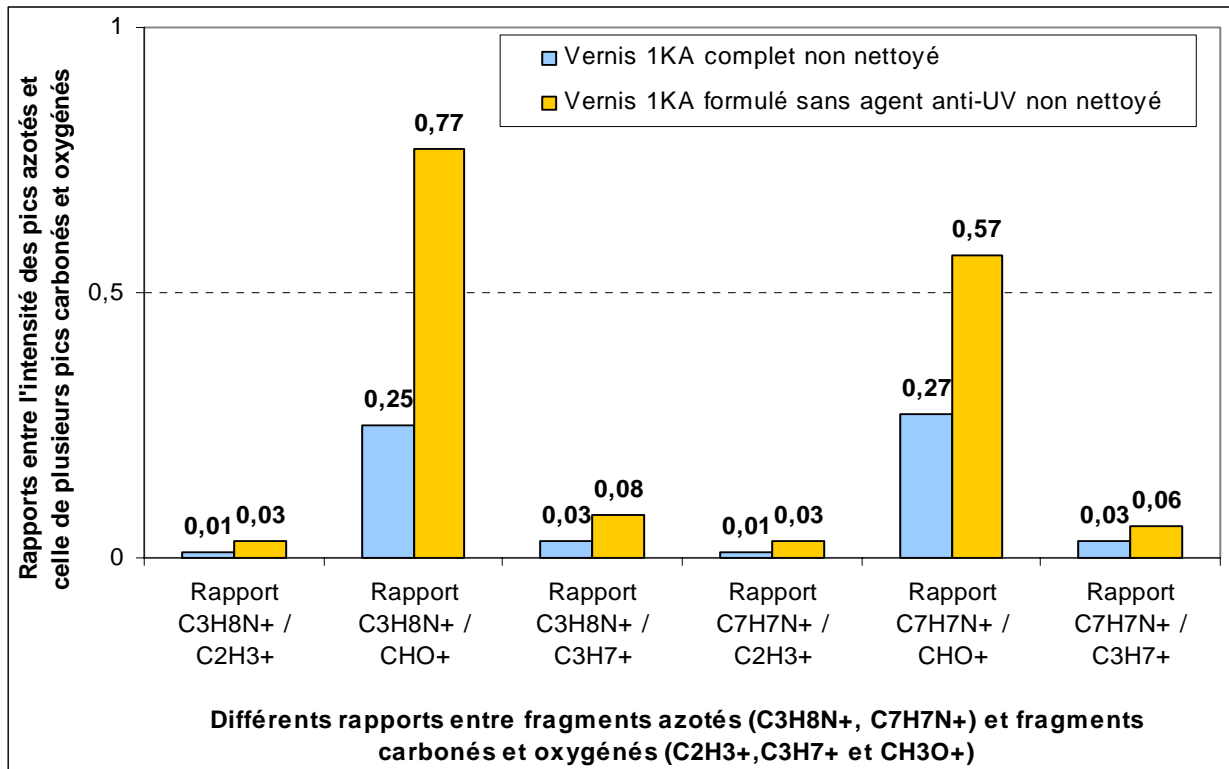


Fig. I.38 : Rapports entre les pics caractéristiques des fragments moléculaires détectés sur un vernis 1KA complet et un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV (sans nettoyage)

La figure I.38 représente pour ces deux formulations de vernis plusieurs rapports entre d'une part, les intensités des pics caractéristiques des composés azotés (fragments $C_3H_8N^+$ et $C_7H_7N^+$) et d'autre part, les intensités des pics caractéristiques des composés carbonés et oxygénés ($C_2H_3^+$, $C_3H_7^+$ et CH_3O^+).

La comparaison entre ces rapports montre clairement que les intensités des pics des fragments moléculaires azotés sont beaucoup plus importantes que celles des fragments carbonés et oxygénés lorsque le vernis a été formulé sans agent anti-UV. On peut en déduire que ces agents anti-UV comportent proportionnellement beaucoup moins d'atomes d'azote que le réseau polyacrylate-mélamine-polyuréthane du vernis 1K, confirmant les études d'extrême surface effectuées par XPS. Ces résultats confirment que le taux d'azote détecté à l'extrême surface des vernis provient majoritairement du réseau polyacrylate-polyuréthane des vernis (1K et 2K) et que l'on peut se servir de cet élément comme marqueur de la présence plus ou moins forte du réseau à l'extrême surface des vernis.

D'après le tableau I.8, aucune trace de silicium n'est détectée à l'extrême surface des deux vernis formulés sans additif siliconé (avec ou sans agents anti-UV). Les analyses montrent que les surfaces de ces deux vernis formulés sans tensioactif siliconé contiennent environ 7,5 %_{at} d'azote. Le réseau azoté du vernis est beaucoup plus apparent si aucun tensioactif siliconé n'est utilisé dans la formulation initiale.

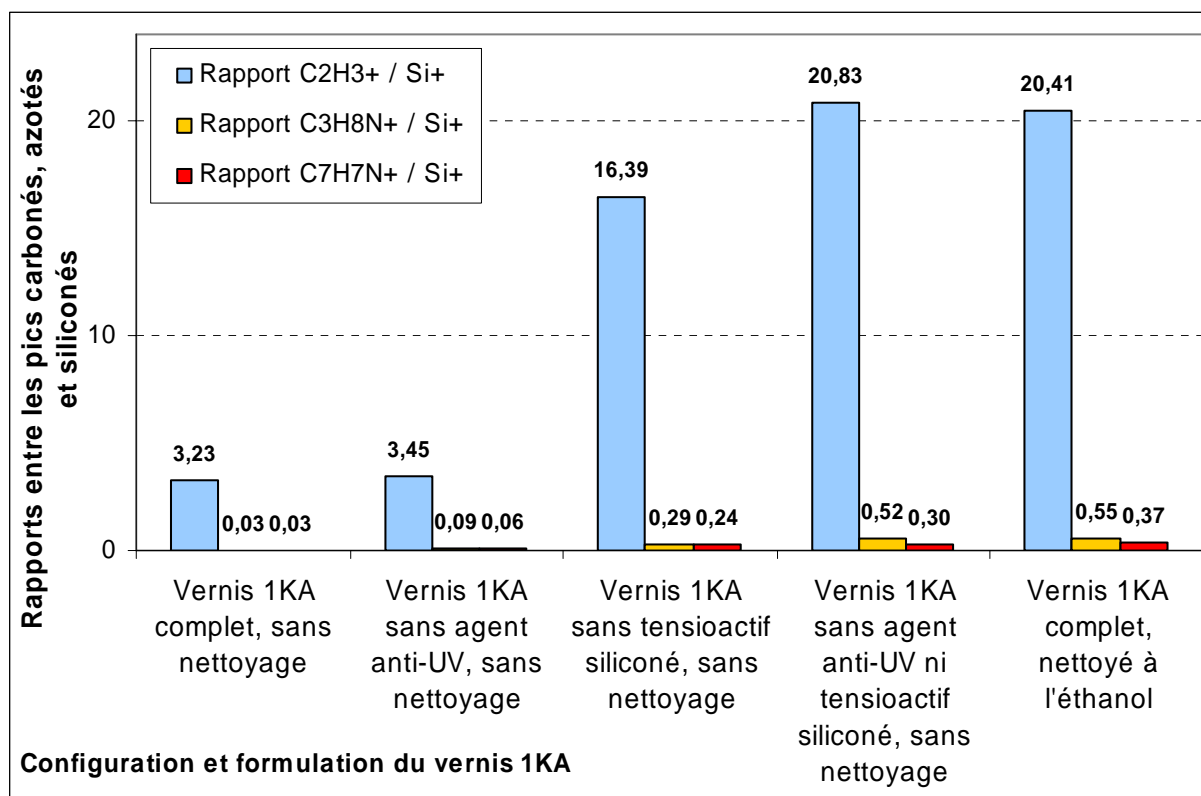


Fig. I.39 : Intensités des pics des fragments carbonés ou azotés mesurées par ToF-SIMS et normalisées par rapport à l'intensité d'un pic siliconé Si^+ (calculs effectués pour différentes formulations de vernis 1K)

La composition de l'extrême surface des quatre formulations de vernis a été étudiée par ToF-SIMS. La figure I.39 présente les intensités de certains pics carbonés ($C_2H_3^+$) et azotés ($C_3H_8N^+$ et $C_7H_7N^+$) normalisées par rapport à l'intensité d'un pic siliconé (Si^+). Ces rapports ont été calculés en fonction de la formulation du vernis et ont été comparés à ceux calculés pour un vernis nettoyé à l'éthanol. Les rapports entre les pics des fragments carbonés ou azotés et les pics des fragments siliconés obtenus sur les vernis formulés sans additif siliconé sont similaires à ceux obtenus sur le vernis 1KA nettoyé à l'éthanol. Si le vernis est formulé sans tensioactif siliconé ou s'il est nettoyé à l'éthanol, les intensités des pics carbonés et azotés du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane sont très importantes alors que les intensités des pics des tensioactifs siliconés sont très faibles.

La comparaison entre les compositions des quatre formulations de vernis confirme les analyses antérieures effectuées par XPS et par ToF-SIMS (cf. § I.3.2.3) en démontrant que les tensioactifs siliconés forment une couche de faible épaisseur à l'extrême surface des vernis (complets) et qu'ils recouvrent le réseau azoté, à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. La composition de l'extrême surface des vernis nettoyés à l'éthanol est identique à celle d'un vernis formulé sans tensioactif siliconé, ce qui confirme l'influence importante du nettoyage solvanté sur l'extrême surface des vernis (cf. § I.4.3.3).

1.5.3 Influence du nettoyage solvanté sur un vernis 1K formulé sans additif

Le vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé a été caractérisé après nettoyage à l'éthanol afin de déterminer son impact sur la composition d'extrême surface et notamment sur le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. La figure I.40 présente l'évolution de la composition de l'extrême surface d'un vernis 1KA en fonction des familles d'additifs utilisées dans sa formulation et de l'utilisation ou non d'un nettoyage solvanté (les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone).

Ces compositions ont été comparées à celle d'un vernis complet nettoyé à l'éthanol et à celle d'un vernis formulé sans additif nettoyé à l'éthanol. Les taux d'oxygène, d'azote et de silicium sont identiques dans le cas des vernis formulés sans additif siliconé et/ou nettoyés à l'éthanol. Leur surface est uniquement constituée par le réseau azoté dont la composition n'est pas modifiée par le solvant. L'éthanol permet d'éliminer les additifs siliconés présents en surface d'un vernis complet mais s'il n'existe pas d'additif dans la formulation initiale du vernis, le nettoyage solvanté n'a aucune action détectable sur la composition du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane.

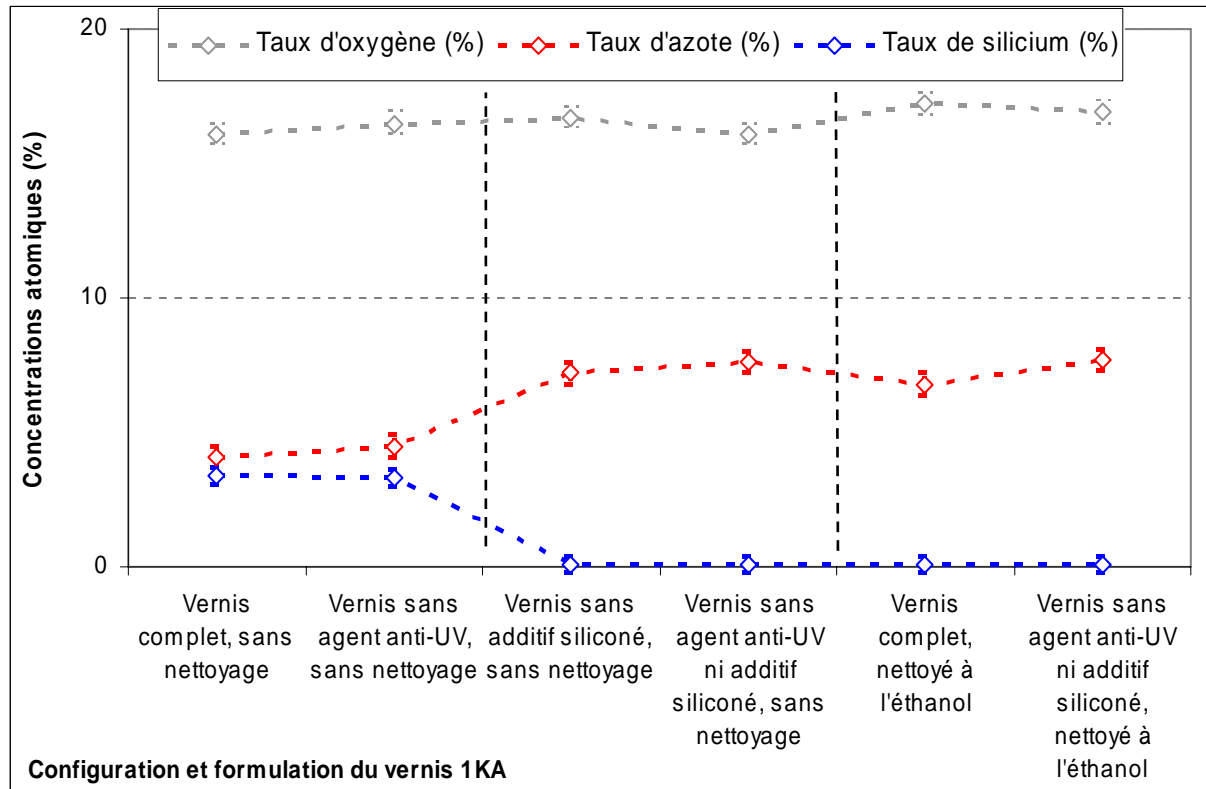


Fig. I.40 : Comparaison des compositions atomiques (déterminées par XPS) de l'extrême surface d'un vernis 1KA selon sa formulation, avec ou sans nettoyage solvanté

I.5.4 Schéma de l'extrême surface d'un vernis 1K formulé sans additif

Les analyses par XPS et ToF-SIMS ont permis de définir un schéma d'organisation de l'extrême surface des vernis 1K formulés sans agent anti-UV ni additif siliconé, qui est représenté en figure I.41. Les composés chimiques du vernis sont représentés par différentes icônes (cf. tab. I.5, § I.3.3). Seul le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane (cas des vernis 1K) ou à base de polyacrylate-polyuréthane (cas des vernis 2K) est détecté à l'extrême surface de ce vernis. Par rapport au schéma concernant le vernis 1K complet (cf. fig. I.24, § I.3.3), il n'existe pas de tensioactif siliconé ou d'autre additif (agent anti-UV et stabilisant) en extrême surface. La monocouche de surface du vernis formulé sans additif est comparable à celle d'un vernis nettoyé à l'éthanol (cf. fig. I.35, § I.4.5).

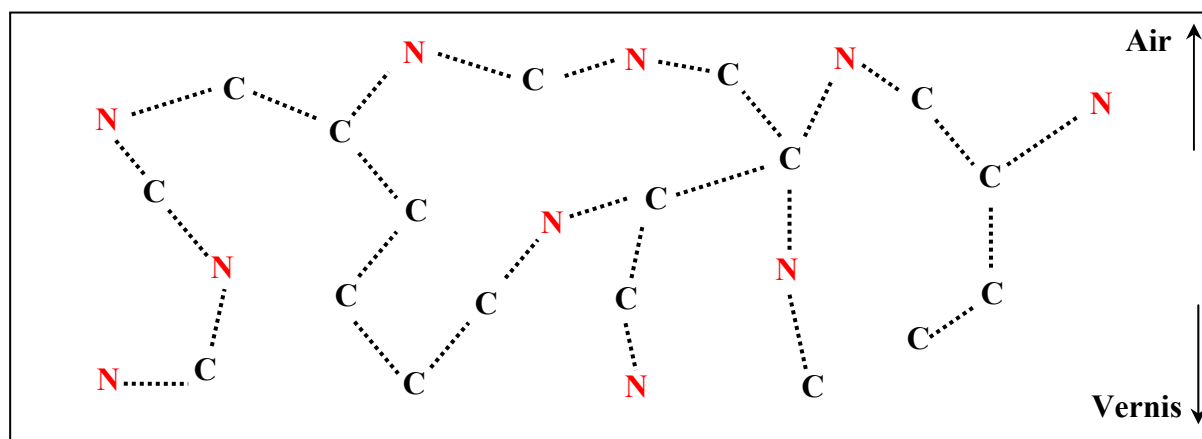


Fig. I.41 : Schéma de l'extrême surface d'un vernis formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé et sans nettoyage

1.5.5 Conclusion

L'étude de vernis 1KA formulés avec/sans agent anti-UV et avec/sans additif siliconé par XPS et par ToF-SIMS a montré que les compositions d'extrême surface des vernis complets et des vernis formulés sans agent anti-UV sont pratiquement similaires. De plus, les compositions élémentaires des surfaces des vernis formulés sans additif siliconé et des vernis complets nettoyés à l'éthanol sont identiques. Enfin, le nettoyage solvanté n'a aucune influence détectable sur la composition chimique d'un vernis formulé sans aucun additif.

Ces résultats confirment que l'extrême surface d'un vernis 1K complet est constituée par un réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane dans lequel sont répartis des stabilisants et des agents anti-UV et sur lequel surnagent des tensioactifs siliconés qui peuvent être enlevés par nettoyage à l'éthanol [HOR 03a], [HOR 03b].

I.6 Etude des bases et de la migration d'additifs de la base vers le vernis

I.6.1 Introduction

Les bases «solvant» et «hydro» réticulées seules (sans vernis) vont être étudiées par spectroscopie infrarouge et par microanalyse X afin d'obtenir leur composition générale et de corréler ces résultats avec les informations données par la littérature. La composition élémentaire de l'extrême surface des bases pourrait être différente de la composition générale comme nous l'avons déjà démontré dans les cas des vernis (1K et 2K) et de la laque E. Dans un premier temps, nous analyserons donc l'extrême surface des bases «solvant» et «hydro», pour deux aspects : bleu opaque et gris métallisé, afin de détecter d'éventuelles différences par rapport à la composition générale. Nous allons déterminer ensuite si le nettoyage solvanté modifie la composition d'extrême surface, notamment sur la présence de certaines familles d'additifs et du réseau azoté. Enfin, nous allons étudier l'impact des composés présents dans la base sur l'extrême surface du vernis afin de savoir si la migration de composés intercouche est possible dans le système base/vernis où la réticulation des deux couches se produit en même temps. Des bases «solvant» seront recouvertes par un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé afin d'analyser son extrême surface après la réticulation et pour la comparer à la composition de surface des bases «solvant» seules.

I.6.2 Caractérisation des bases «solvant» et «hydro»

I.6.2.1 Etude morphologique

La figure I.42 présente l'observation au microscope optique des pigments métallisés utilisés dans une base «solvant» et visualisés par transparence à travers un vernis 1KA. Ces pigments métallisés semblent recouvrir partiellement la surface de la base comme nous l'a déjà montré la figure I.9 (cf. § I.3.2.1.1).

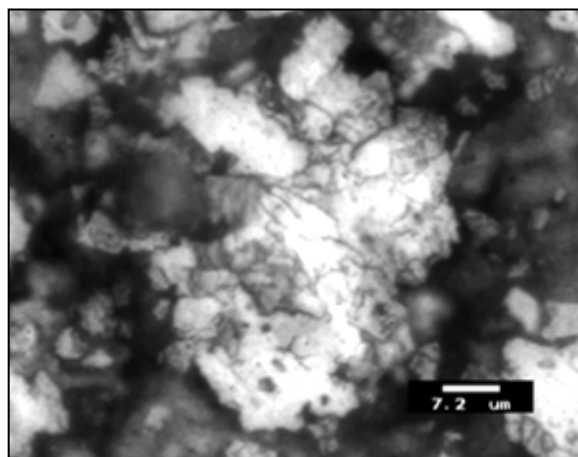


Fig. I.42 : Observation au microscope optique des pigments de la base «solvant» gris métallisé à travers le vernis 1K

La figure I.42 permet d'observer plus précisément le regroupement des pigments sous forme d'amas dont les dimensions sont de l'ordre de 20 μm . Les surfaces des bases «solvant» (bleu opaque et gris métallisé), non recouvertes de vernis, ont ensuite été observées au MEB. Les figures I.43 et I.44 montrent que la rugosité de ces bases est beaucoup plus importante que celle des vernis. Les pigments se répartissent de manière homogène à la surface bien que l'aspect des deux bases soit différent : les pigments gris métallisé ont une taille plus importante que celle des pigments organiques bleu opaque. L'étude au MEB de la surface des bases «hydro», non recouvertes de vernis, a donnée des images sensiblement identiques aux figures I.43 et I.44.

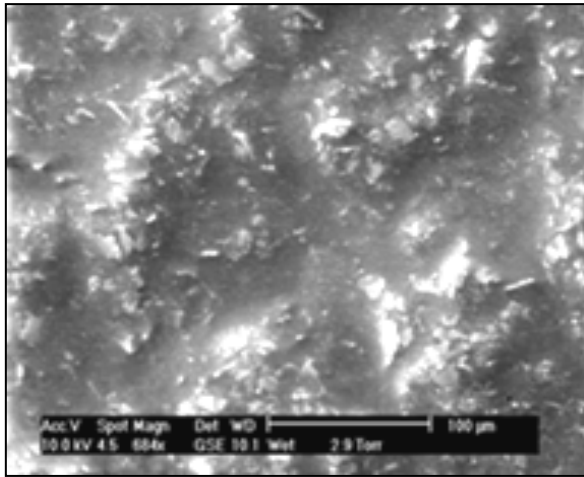


Fig. I.43 : Observation au MEB de la surface de la base «solvant» gris métallisé

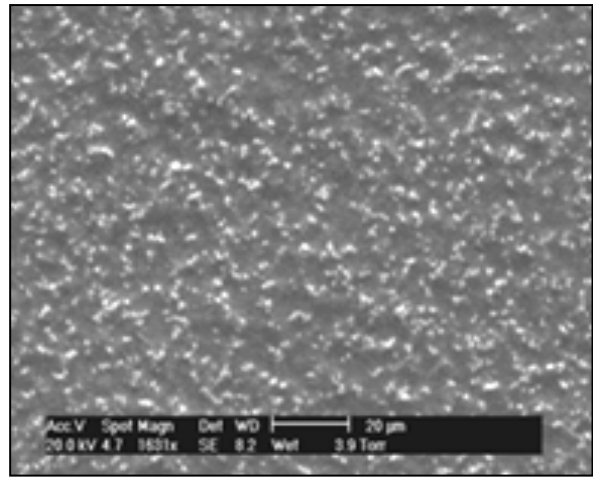


Fig. I.44 : Observation au MEB de la surface de la base «solvant» bleu opaque

I.6.2.2 Etude de la composition générale

I.6.2.2.1 Cas des bases «solvant» opaque et métallisé

Les deux bases «solvant» gris métallisé du fournisseur A et bleu opaque du fournisseur B (cf. tab. I.1, § I.3.1), non recouvertes de vernis, ont été étudiées par spectroscopie infrarouge en mode ATR. La figure I.45 montre qu'il n'y a pas de différences entre les spectres de ces deux bases. Quelle que soit la couleur et l'aspect de la base, les spectres FTIR (ATR), obtenus par l'analyse de la composition sur 0,22 à 0,66 μm d'épaisseur, sont très proches.

De plus, l'analyse des pics relevés sur les deux spectres montre une similitude importante avec le spectre de la laque E. Par rapport au spectre des vernis, on notera comme pour la laque, l'absence du pic caractéristique des liaisons C=O des fonctions uréthanes (cf. pic n°10, tab. I.2, § I.3.2.2.1). La composition générale des deux bases «solvant» est proche d'un polyacrylate d'alkyle mais la zone située entre 1000 et 1300 cm^{-1} est difficilement analysable à cause d'une superposition trop importante de pics infrarouges.

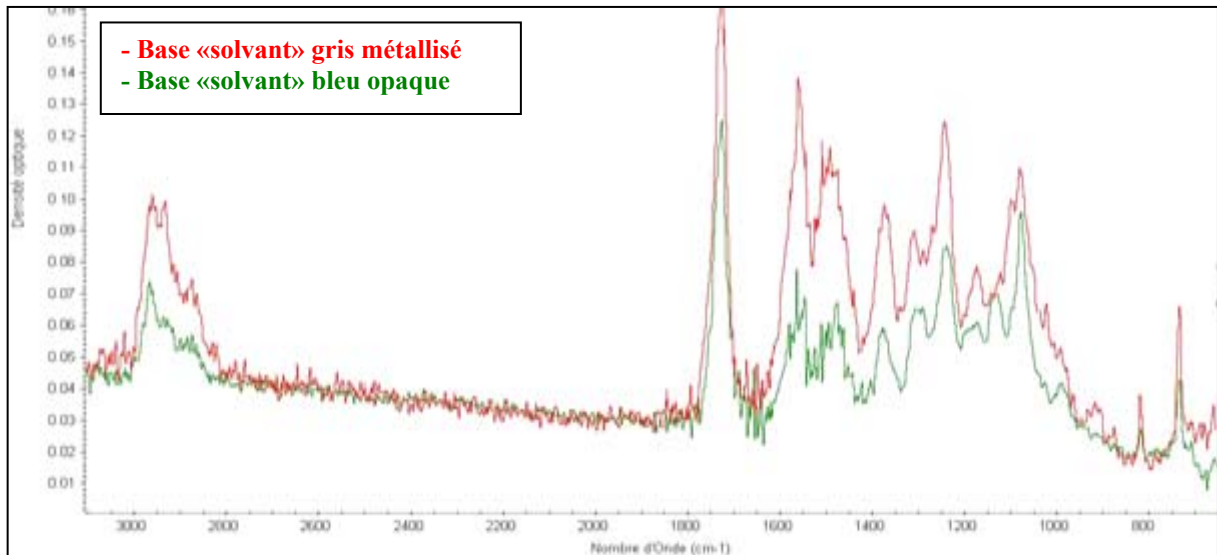


Fig. I.45 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de deux bases «solvant» : bleu opaque (A) et gris métallisé (B), réticulées à 140°C/17 min

La composition générale des bases «solvant» a été analysée en utilisant la microanalyse X pour mettre en évidence la présence de pigments métalliques. L'analyse des échantillons de base «solvant» bleu opaque et gris métallisé a confirmé la présence d'aluminium seulement dans la composition des bases métallisées. Les analyses montrent qu'il y existe environ 2 %_{at} d'aluminium dans le premier micromètre de surface. Ces pigments métalliques se concentrent au niveau des zones brillantes présentes sur la figure I.43. La cartographie de rayons X (Al K α) présentée sur la figure I.46, montre que la signature de l'aluminium est très importante dans les zones correspondantes à des amas de pigments. Ce métal n'est donc pas réparti de manière homogène mais sous la forme de zones de 20 à 50 μm de large environ. Aucun pigment métallique n'a été détecté dans la base bleu opaque, ce qui confirme les données bibliographiques (cf. § I.2.3.1). De plus, le même type d'image de cartographie X est obtenu sur les bases «hydro» d'aspect gris métallisé.

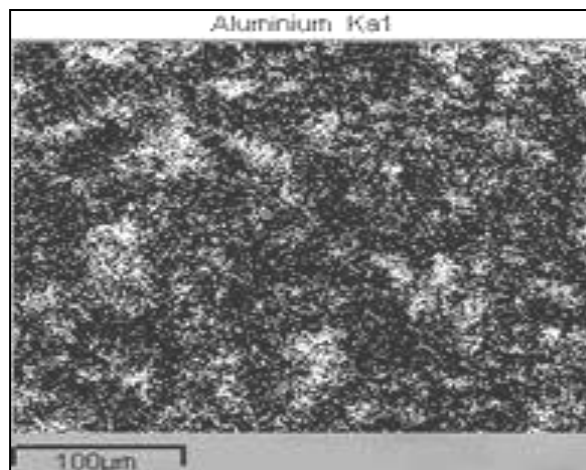


Fig. I.46 : Répartition de l'aluminium à la surface de la base «solvant» gris

I.6.2.2.2 Cas des bases «hydro» opaque et métallisé

La figure I.47 permet de comparer le spectre infrarouge en mode ATR d'une base «hydro» gris métallisé (non recouverte de vernis 2K) avec celui d'une base «hydro» bleu opaque. Quel que soit l'aspect de la base «hydro», la composition générale entre 0,22 et 0,66 μm d'épaisseur est pratiquement identique. Ce résultat est partiellement confirmé par la figure I.29 (cf. § I.4.3.2.2) qui montre une similitude des spectres FTIR de divers couples base «hydro»/vernis 2K analysés avant et après nettoyage à l'éthanol.

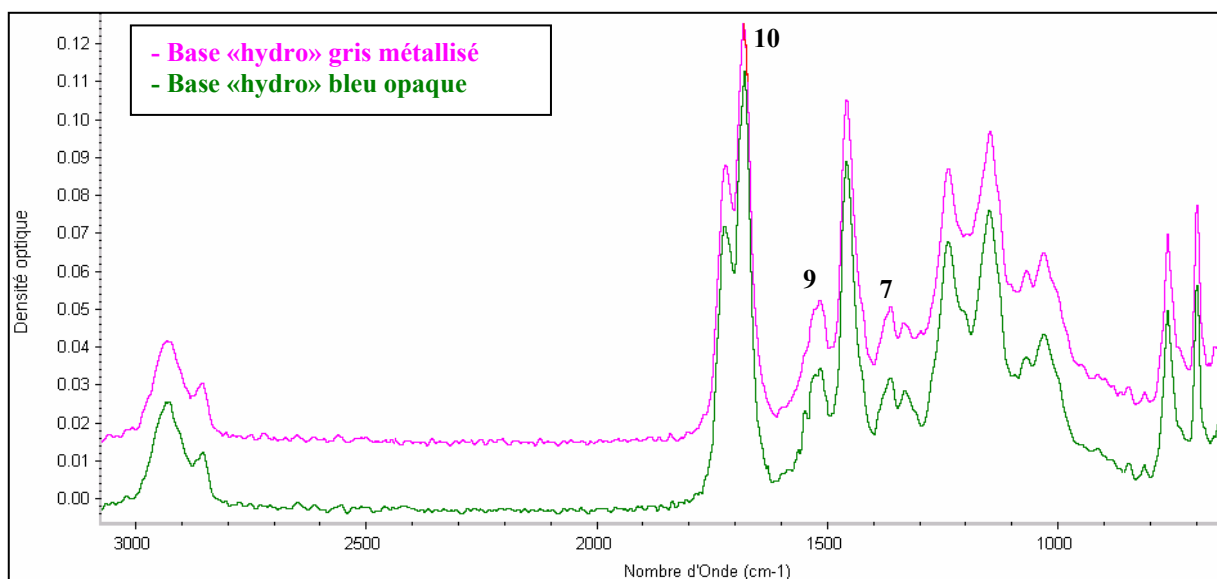


Fig. I.47 : Comparaison des spectres FTIR (ATR) de deux bases «hydro» : bleu opaque (A) et gris métallisé (D), réticulées à 140°C/17 min

La comparaison entre les figures I.45 et I.47 montre des différences entre les spectres des bases «hydro» et des bases «solvant». Le spectre FTIR de la base «hydro» se rapproche du spectre des vernis 2K (cf. fig. 16, § I.3.2.2.2) et non pas de ceux des bases «solvant». On remarque que le pic de la liaison C=O caractérisant les fonctions uréthanes à 1670 cm^{-1} (cf. pic n°10, tab I.2, § I.3.2.2.1) est beaucoup plus intense en surface des bases «hydro» qu'en surface des bases «solvant». Les pics représentatifs des cycles aromatiques à 1360 cm^{-1} et à 1560 cm^{-1} (cf. pics 7 et 9, tab. I.2, § I.3.2.2.1) sont beaucoup moins intenses dans la base «hydro» que dans la base «solvant». La composition générale des bases «hydro» est proche d'un polyacrylate d'alkyle réticulant avec des isocyanates pour former un réseau polyacrylate-polyuréthane, ce qui confirme les données issues de la littérature (cf. § I.2.3.1).

L'étude par microanalyse X des bases «hydro» gris métallisé a mis en évidence, comme dans le cas de la base «solvant» de même aspect, la présence de pigments composés d'aluminium qui sont détectables dans le premier micromètre de la surface de ces bases.

I.6.2.3 Etude de la composition d'extrême surface

I.6.2.3.1 Cas des bases «solvant» opaque et métallisé

Les extrêmes surfaces des deux bases «solvant», d'aspect bleu opaque et gris métallisé, ont été analysées par XPS après avoir été réticulées à 140°C pendant 17 minutes. La figure I.48 permet de comparer les compositions élémentaires d'extrême surface de ces bases avec celle d'un vernis 1KA (complet) sans base ni nettoyage, les pourcentages étant normés à 100 % grâce à la concentration en carbone, qui n'est pas représentée.

Le taux de silicium est variable selon l'aspect de la base mais il est toujours supérieur à celui mesuré à la surface du vernis 1K. Des additifs siliconés recouvrent donc en partie l'extrême surface des bases. En utilisant le calcul présenté § I.3.2.3.1, les concentrations minimales en polysiloxane à l'extrême surface des bases «solvant» sont respectivement de 18 % pour la base gris métallisé et de 23 % pour la base bleu opaque. De plus, le taux de d'azote est plus important à la surface des deux bases «solvant» qu'à la surface du vernis. Les surfaces des bases «solvant» semblent comporter de plus grandes quantités de composés azotés (mélamine, isocyanates) que les vernis 1K.

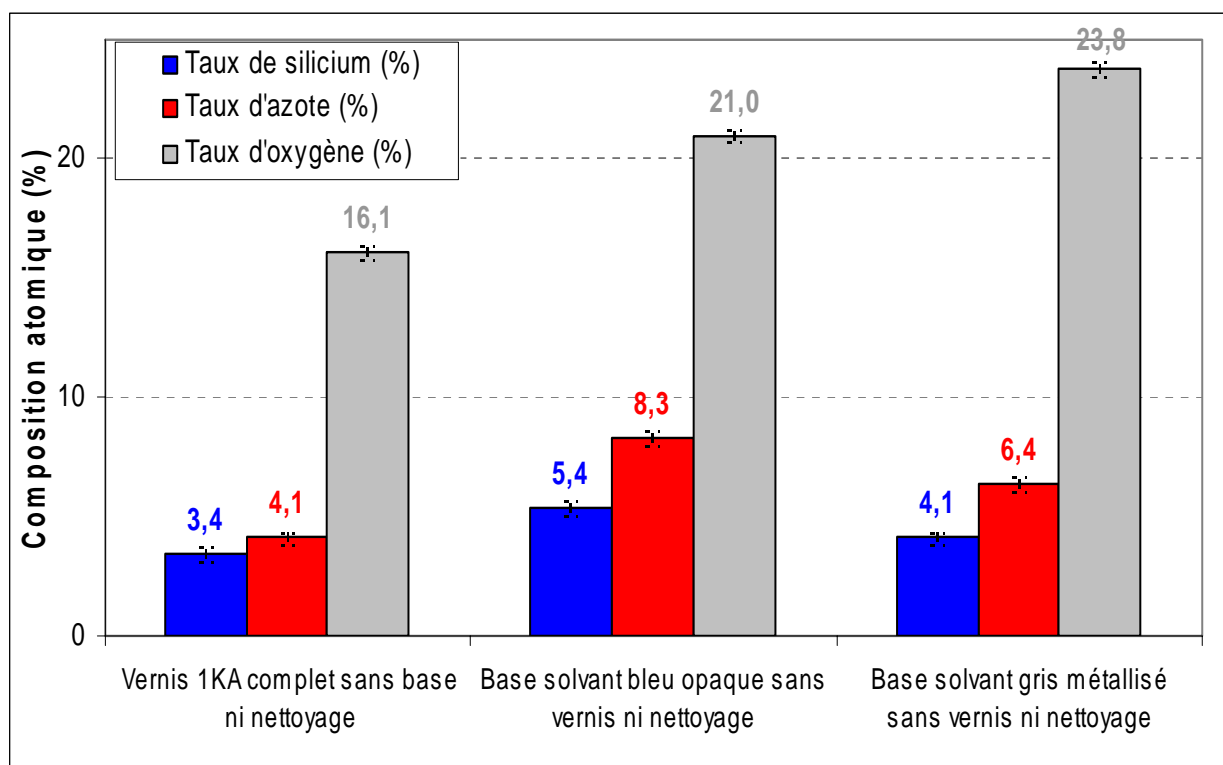


Fig. I.48 : Comparaison des compositions élémentaires des surfaces des bases «solvant» bleu opaque et gris métallisé (déterminées par XPS) avec celle d'un vernis 1KA complet et sans nettoyage

La comparaison entre ces deux bases «solvant» montre que les taux de silicium et d'azote sont environ 30 % plus importants dans le cas de l'aspect bleu opaque que pour l'aspect gris métallisé. Aucune explication, tant expérimentale que bibliographique, n'a été trouvée à ce résultat. De plus, aucun élément métallique n'a été détecté à l'extrême surface de la base «solvant» gris métallisé alors que l'aluminium avait été mis en évidence dans le premier micromètre d'épaisseur (cf. fig. I.46, § I.6.2.2.1). Une couche de composés organiques recouvre les pigments sur les premiers nanomètres de surface de cette base.

I.6.2.3.2 Cas des bases «hydro» opaque et métallisé

Le tableau I.9 permet de comparer les analyses XPS des bases «solvant» et «hydro» selon leur aspect, les pourcentages étant normés à 100 % grâce à la concentration en carbone. La variabilité des compositions d'extrême surface est importante selon que la base est de type «solvant» ou «hydro» mais il ne semble pas exister de relation entre cette composition élémentaire et l'aspect de la base. De 0,8 à 2,9 %_{at} de silicium sont détectés à l'extrême surface des bases «hydro», respectivement pour les aspects gris métallisé et bleu opaque. La détection du silicium sur les échantillons montre que des additifs siliconés recouvrent l'extrême surface des bases «hydro» mais en moindre quantité que dans le cas des bases «solvant». En utilisant le calcul présenté § I.3.2.3.1, la concentration minimale en polysiloxane à la surface des bases «solvant» varie de 3,5 à 12 %.

Aspect de la base	Bleu opaque		Gris métallisé	
	«Solvant» (A)	«Hydro» (A)	«Solvant» (B)	«Hydro» (D)
Silicium (% _{at})	5,4 ± 0,3	2,9 ± 0,2	4,1 ± 0,1	0,8 ± 0,2
Azote (% _{at})	8,3 ± 0,3	4,3 ± 0,3	6,4 ± 0,3	7,7 ± 0,2
Oxygène (% _{at})	21,0 ± 0,4	23,0 ± 0,5	23,8 ± 0,2	19,0 ± 0,4

Tab. I.9 : Comparaison des compositions élémentaires d'extrême surface (déterminées par XPS) des bases «solvant» et «hydro» avec plusieurs aspects (bleu opaque et gris métallisé)

L'étude par ToF-SIMS de l'extrême surface des bases a montré que les spectres des bases «solvant» bleu opaque et gris métallisé ainsi que de la base «hydro» bleu opaque sont pratiquement identiques : on détecte pour chacune de ces trois bases les mêmes pics de fragments moléculaires carbonés, azotés, oxygénés et siliconés.

Le spectre de la base «hydro» gris métallisé est cependant différent : les pics caractéristiques des fragments des additifs à base de polysiloxane (28 Si^+ , $43 \text{ CH}_3\text{Si}^+$, $117 \text{ C}_3\text{H}_9\text{OSi}_2^+$ et $133 \text{ C}_4\text{H}_{13}\text{OSi}_2^+$) ont une intensité beaucoup plus faible que l'intensité des pics détectés sur les trois autres bases. Au contraire, les pics des fragments des chaînes carbonés et oxygénés ($29 \text{ C}_2\text{H}_5^+$, $39 \text{ C}_3\text{H}_3^+$, $41 \text{ C}_3\text{H}_5^+$, $81 \text{ C}_5\text{H}_5\text{O}^+$, $85 \text{ C}_5\text{H}_7\text{O}^+$, $87 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{O}^+$) sont détectés avec une intensité très forte à l'extrême surface de la base «hydro» gris métallisé. Ces résultats confirment les analyses XPS des bases «hydro» d'aspect gris métallisé où le taux de silicium était très bas ($0,8 \text{ \%}_{\text{at}}$). La formulation de la base «hydro» gris métallisé comporte une quantité d'additifs siliconés beaucoup plus faible que dans le cas de la base «hydro» bleu opaque, ce qui influence fortement la composition de son extrême surface.

I.6.3 Influence du nettoyage solvant sur l'extrême surface des bases

I.6.3.1 Cas des bases «solvant» opaque et métallisé nettoyées à l'éthanol

Les bases «solvant» bleu opaque et gris métallisé ont été nettoyées à l'éthanol afin d'évaluer l'action de ce solvant sur la composition d'extrême surface. Les analyses par spectroscopie infrarouge n'ayant pas montré de différence entre les spectres des bases nettoyées à l'éthanol et non nettoyées, l'étude par XPS a été effectuée. Le tableau I.10 présente les résultats des analyses XPS des bases avant et après nettoyage à l'éthanol, tous les pourcentages étant normés à 100 % grâce à la concentration en carbone. Alors que ce nettoyage enlève la totalité de la couche de tensioactifs à base de polysiloxane présente à l'extrême surface des vernis, l'éthanol ne permet pas d'enlever les additifs siliconés présents à la surface de la base «solvant» bleu opaque.

Aspect de la base «solvant» (et fournisseur)	Bleu opaque (A)		Gris métallisé (B)	
	Sans nettoyage	Éthanol	Sans nettoyage	Éthanol
Silicium (\%_{at})	$5,4 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$
Azote (\%_{at})	$8,3 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,1$
Oxygène (\%_{at})	$21,0 \pm 0,4$	$21,4 \pm 0,5$	$23,8 \pm 0,2$	$23,1 \pm 0,5$

Tab. I.10 : Compositions élémentaires d'extrême surface (déterminées par XPS) des bases «solvant» gris métallisé et bleu opaque avant et après un nettoyage à l'éthanol

Le taux de silicium ne varie pas ou peu malgré le nettoyage et reste toujours élevé. Les agents de mouillage (de substrat) seraient plus nombreux dans la formulation des bases que les agents de lissage de surface (par définition plus nombreux dans les vernis). Les additifs à base de polysiloxane présents à la surface des bases auraient donc une formulation distincte de ceux détectés à la surface des vernis. Les additifs siliconés de la base réticuleraient avec le réseau azoté au contraire des tensioactifs du vernis qui ne se lient pas avec le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane.

I.6.3.2 Cas des bases «hydro» opaque et métallisé nettoyées

La figure I.49 représente les compositions d'extrême surface des bases «hydro» avant et après un nettoyage à l'éthanol, tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone. Le nettoyage enlève pratiquement la totalité des tensioactifs siliconés de la surface de la base «hydro», quelle soit bleu opaque ou gris métallisé. Le taux d'azote détecté à l'extrême surface des bases «hydro» augmente après nettoyage, ce qui montre que le réseau azoté est plus apparent après la disparition d'une partie des composés siliconés.

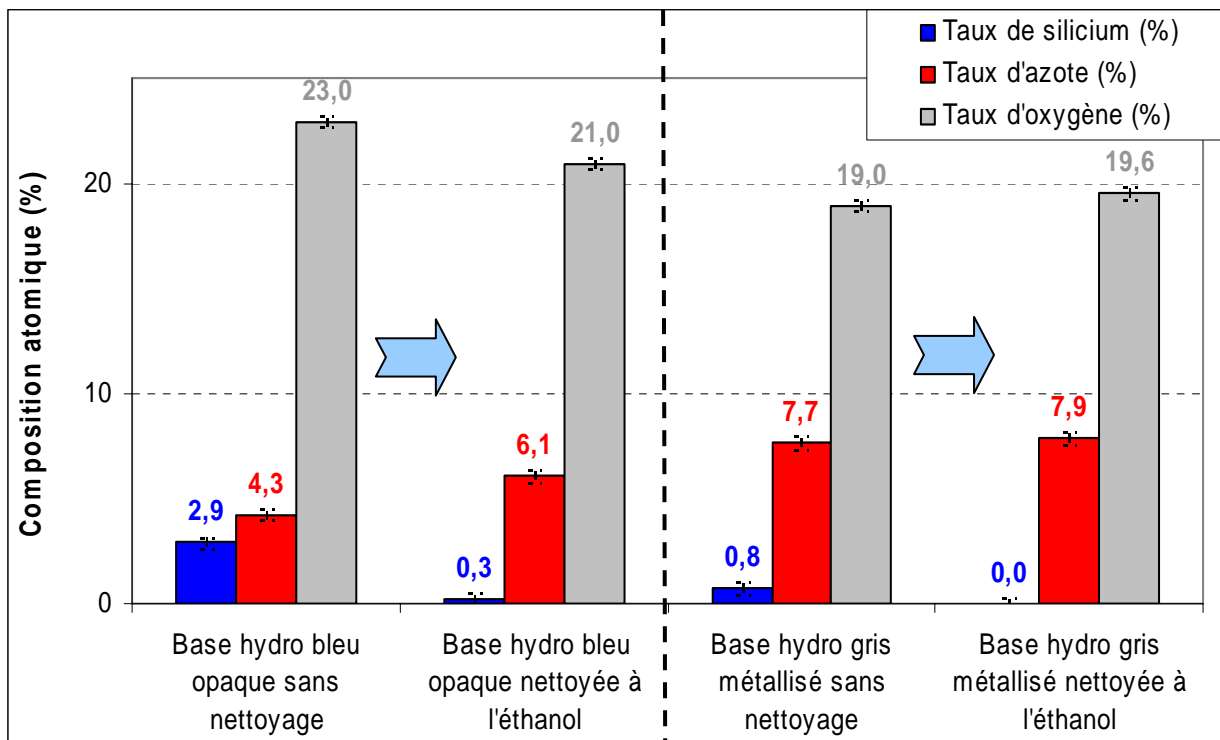


Fig. I.49 : Compositions élémentaires de l'extrême surface (déterminées par XPS) des bases «hydro» gris métallisé et bleu opaque avant et après nettoyage à l'éthanol

I.6.4 Migration d'additifs de la base «solvant» vers la surface du vernis 1K

Afin de déterminer l'influence des composés siliconés présents dans la base sur la composition d'extrême surface d'un vernis, des bases «solvant» de différents aspects ont été recouvertes par un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé (cf. § I.5). La réticulation du couple base/vernis a été effectuée en même temps et la surface du vernis a été analysée par XPS.

Finitions peintures (non nettoyées)	Base «solvant» bleu opaque (A) + vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé	Base «solvant» gris métallisé (B) + vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé
Silicium (%_{at})	1,3 ± 0,3	1,1 ± 0,2
Azote (%_{at})	6,1 ± 0,4	6,3 ± 0,2
Oxygène (%_{at})	20,3 ± 0,3	19,3 ± 0,5

Tab. I.11 : Compositions élémentaires des extrêmes surfaces (déterminées par XPS) de vernis 1KA formulés sans additif recouvrant des bases «solvant bleu opaque et » gris métallisé

Les résultats présentés dans le tableau I.11 montrent qu'une partie des composés siliconés, présents à la surface des bases «solvant», migre vers l'extrême surface du vernis 1K formulé initialement sans additif. Entre 1,1 et 1,3 %_{at} de silicium est détecté à la surface des vernis recouvrant respectivement la base métallisée et la base opaque. En utilisant le calcul présenté § I.3.2.3.1, les concentrations minimales en polysiloxane (provenant de la base) détectées à l'extrême surface du vernis (initialement formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé) varient entre 5 et 5,5 %.

Les figures I.50 et I.51 permettent de comparer les compositions élémentaires de l'extrême surface d'un vernis 1KA formulé sans aucun additif et recouvrant des bases «solvant» bleu opaque et gris métallisé avec celle du vernis 1KA formulé sans aucun additif (et sans base) et avec celle de la base seule (sans vernis). Quel que soit l'aspect de la base «solvant», l'augmentation du taux de silicium à la surface du vernis initialement formulé sans additif siliconé, est liée à une diminution du taux d'azote (sur ces deux figures, tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone).

Ces résultats confirment qu'entre 24 et 27 % des composés siliconés provenant de la base «solvant» ont migré à travers la couche de vernis (d'environ 50 µm d'épaisseur) pendant les 17 minutes de réticulation à 140°C. Ces tensioactifs à base de polysiloxane se sont retrouvés à l'extrême surface du vernis et ont recouvert en partie son réseau azoté polyacrylate-mélatamine-polyuréthane.

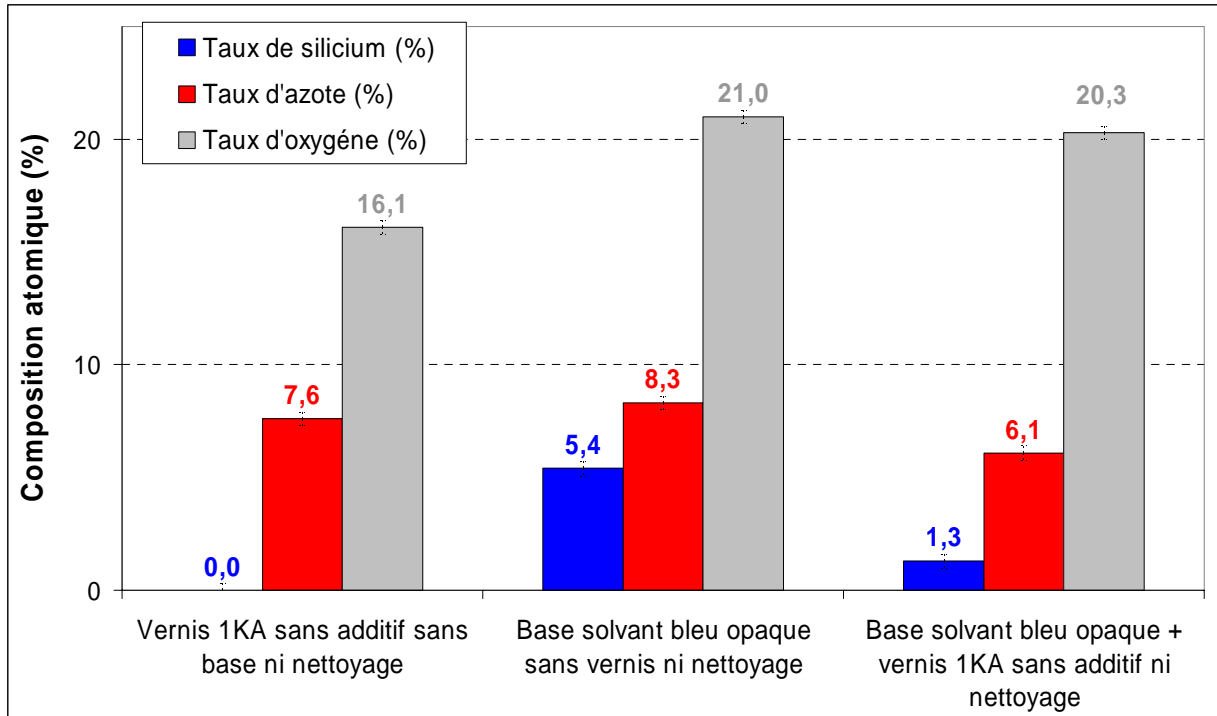


Fig. I.50 : Comparaison de la composition élémentaire d'un vernis 1K formulé sans additif et recouvrant une base «solvant» bleu opaque (A) avec les compositions de surface de la base seule et du vernis seul

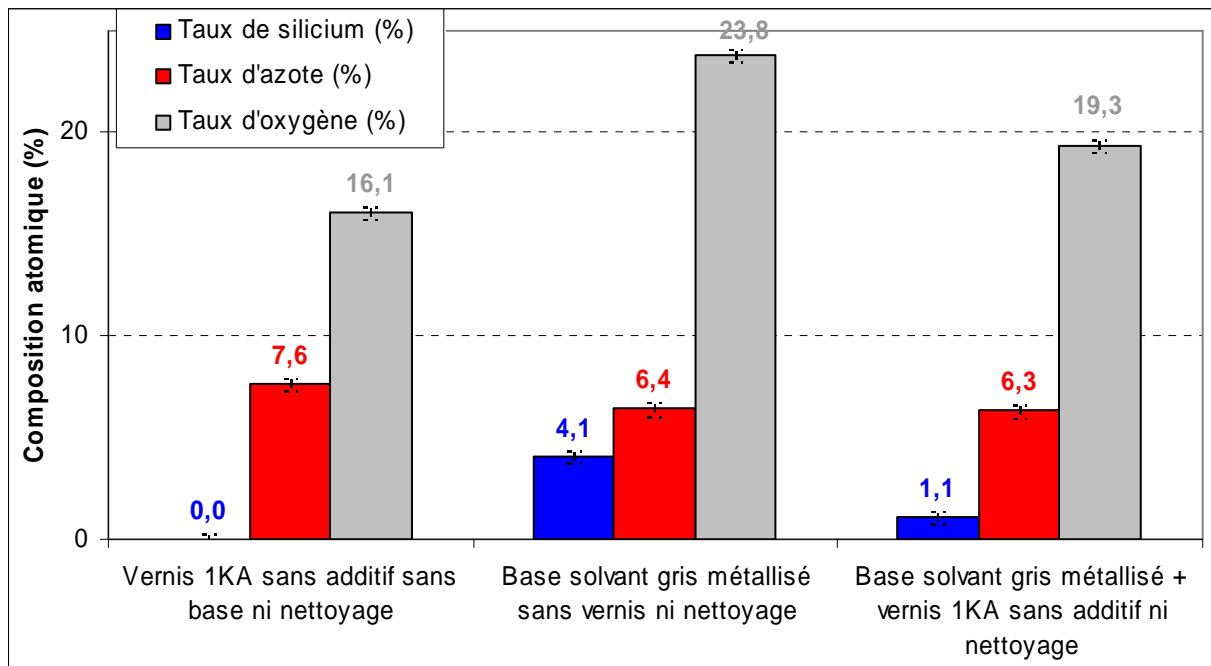


Fig. I.51 : Comparaison de la composition élémentaire d'un vernis 1K formulé sans additif et recouvrant une base «solvant» gris métallisé (B) avec les compositions de surface de la base seule et du vernis seul

Dans le cas des couples : base «hydro»/vernis 2K, il faut noter que nous n'avons pas été en mesure d'étudier la migration d'additifs entre la base et la surface de la finition peinture car nous n'avons pas réussi à obtenir d'échantillons de vernis 2K formulés sans additif.

1.6.5 Conclusion

Les bases «solvant» et «hydro» sont principalement constituées par un réseau à base de polyacrylate d'alkyle dans lequel sont distribués des amas de pigments organiques et/ou métalliques (l'aluminium pour l'aspect gris métallisé). Les observations ont montré que la surface des bases est irrégulière car les pigments sont répartis à leur surface. La composition chimique générale de chaque type de base est assez similaire quel que soit son aspect. Les bases «hydro» semblent composées de nombreuses liaisons uréthanes, soulignant une formulation initiale comportant plus d'isocyanates que pour les bases «solvant». Ces résultats ont confirmé les données trouvées dans la littérature sur la composition générale des bases.

Les compositions d'extrême surface des bases se distinguent des compositions générales. Les analyses ont montré que les bases «solvant» et «hydro» possèdent une couche d'additifs siliconés à leur extrême surface comme les vernis. Ces composés siliconés recouvrent partiellement le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. Aucune trace d'aluminium n'a été détectée à l'extrême surface des bases gris métallisé, ce qui confirme que des composés organiques recouvrent les pigments. Les taux de silicium et d'azote varient d'un type de base à l'autre («solvant» et «hydro») mais aussi selon leur aspect : bleu opaque ou gris métallisé. Enfin, les bases «hydro» (notamment l'aspect gris métallisé) comportent peu de composés siliconés en surface.

L'influence du nettoyage à l'éthanol sur la composition élémentaire de surface a mis en évidence deux phénomènes distincts selon que la base est de type «solvant» ou «hydro». L'action de l'éthanol sur les surfaces des bases «hydro» est identique à celle observée sur les vernis : le nettoyage enlève tous les additifs siliconés présents en surface et découvre le réseau azoté. Cependant, l'influence du nettoyage solvanté sur les additifs siliconés détectés à l'extrême surface des bases «solvant» est faible. L'éthanol ne parvient à enlever qu'une fraction des tensioactifs à base de polysiloxane présents en surface, la plupart d'entre eux restant liés au réseau azoté de la base. La faible sensibilité des bases «solvant» (réticulées sans vernis) vis-à-vis du nettoyage solvanté met en évidence l'utilisation de plusieurs familles de tensioactifs siliconés dans la formulation des couches de finition.

Les analyses d'extrême surface effectuées sur des vernis 1K formulés sans aucun additif recouvrant des bases «solvant» ont montré qu'un quart des additifs siliconés détectés à la surface des bases ont migré à travers la couche de vernis pendant la réticulation de 17 minutes à 140°C. Cette migration de composés siliconés modifie les propriétés d'extrême surface du vernis. D'après la littérature, cette migration d'additifs est possible de part la nature des chaînes de polysiloxane utilisées. Les agents de lissage ou de dégazage, selon leurs poids moléculaires, pourraient migrer vers l'interface vernis/air. Le type et l'aspect des bases ont donc une influence non négligeable sur la composition chimique de l'extrême surface du vernis qui la recouvre [HOR 03a].

I.7 Conclusion

L'utilisation de techniques complémentaires, telles que l'AFM, le profilomètre, le microscope optique et le MEB, a mis en évidence la faible rugosité des couches de finitions. Les rugosités moyennes de la laque E blanc banquise, du couple base «solvant»/vernis 1K et du couple base «hydro»/vernis 2K sont comprises entre 30 et 110 nm (si la plage de mesure est d'un millimètre de long), mais elles peuvent atteindre localement 1 nm (avec une plage de mesure de 5 μm de long).

Les analyses par FTIR et par microanalyse X de la composition globale du premier micromètre de surface des couches de finition (après réticulation et sans nettoyage) ont confirmé les données issues de la littérature. Quel que soit le type («solvant» ou «hydro») et l'aspect (opaque ou métallisé), les bases sont principalement constituées par un réseau à base de polyacrylate d'alkyle dans lequel sont distribués des amas de pigments organiques et/ou métalliques. Les vernis 1K sont principalement composés de chaînes de polyacrylate réticulant avec des isocyanates et de la mélamine pour former un réseau polyacrylate-mélamine-polyuréthane. Les vernis 2K ne réticulent que grâce aux isocyanates et forment un réseau polyacrylate-polyuréthane. Aucune différence dans la composition générale n'a été détectée en comparant des vernis réticulés à divers paliers de températures ou provenant de fournisseurs différents. Enfin, la laque E blanc banquise réticule grâce à la mélamine pour former un réseau polyacrylate-mélamine. Les pigments blancs de dioxyde de titane détectés sont répartis de façon homogène à sa surface (sur 1 μm d'épaisseur d'analyse).

Les compositions d'extrême surface (< 5 nm) des couches de finition, déterminées par XPS et ToF-SIMS, se distinguent des compositions générales. Les analyses ont montré qu'il existe une quantité importante de tensioactifs à base de polysiloxane à l'extrême surface des vernis. Ces composés recouvrent au minimum 8 à 17 % des vernis 1K et de 15 à 21 % des vernis 2K mais ils ne sont pas détectés à l'extrême surface de la laque blanc banquise. De plus, peu d'azote a été détecté à l'extrême surface de celle-ci, ce qui montrerait qu'une couche d'additifs non siliconés recouvre le réseau polyacrylate-mélamine [HOR 03b]. Les propriétés chimiques de l'extrême surface des couples base/vernis et de la laque E (non nettoyés) sont donc très différentes.

Après un nettoyage à l'éthanol, les morphologies et les compositions générales des vernis (1K et 2K) et de la laque E blanc banquise sont similaires à celles des finitions peintures non nettoyées. Cependant, les compositions de leurs extrêmes surfaces varient fortement après un nettoyage à l'éthanol. Dans le cas des vernis (1K et 2K), le silicium et les fragments de polysiloxane ne sont plus détectés à l'extrême surface : la couche de tensioactifs siliconés présente en surface des vernis est donc enlevée par le nettoyage à l'éthanol.

Les analyses d'extrême surface montrent que la disparition de ces composés siliconés découvre le réseau polyacrylate-polyuréthane sous-jacent. Dans le cas de la laque E blanc banquise, le nettoyage à l'éthanol enlève une couche de composés relativement plus oxygénés que le réseau azoté. De plus, l'action d'un solvant polaire (éthanol) a été comparée à celle d'un «solvant» apolaire (heptane). Ce dernier n'enlève pas tous les tensioactifs siliconés présents en surface des vernis contrairement à l'éthanol. La nature du solvant est un paramètre important dans le cadre du nettoyage des surfaces des peintures [HOR 03b].

Les compositions d'extrême surface des vernis complets et des vernis formulés sans agent anti-UV sont pratiquement similaires alors que celles des vernis formulés sans additif siliconé et des vernis complets nettoyés à l'éthanol sont identiques. L'étude de vernis formulés sans additif siliconé a confirmé que l'extrême surface d'un vernis 1K complet était constituée par un réseau à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane dans lequel sont répartis des stabilisants et des agents anti-UV et sur lequel surnagent des tensioactifs siliconés qui peuvent être enlevés par un nettoyage à l'éthanol [HOR 03a], [HOR 03b].

Les extrêmes surfaces des bases «solvant» et «hydro» sont composées d'une couche d'additifs siliconés (comme les vernis) qui recouvrent le réseau à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane et les pigments. La quantité de composés siliconés varie fortement selon le type («solvant» et «hydro») et l'aspect (opaque ou métallisé) de la base. L'action de l'éthanol sur les bases «hydro» est identique à celle observée sur les vernis 1K : le nettoyage enlève tous les additifs siliconés présents à leur surface. Au contraire, l'éthanol ne parvient à enlever qu'une fraction des tensioactifs siliconés présents à la surface des bases «solvant», la plupart d'entre eux restant liés au réseau polyacrylate comportant des groupements amines et uréthanes. L'analyse des bases a mis en évidence qu'il pouvait exister plusieurs familles d'additifs siliconés, confirmant les informations trouvées dans la littérature.

La migration d'additifs (et particulièrement de tensioactifs siliconés) de la base vers le vernis a été étudiée en recouvrant des bases «solvant» par des vernis formulés sans aucun additif. Les analyses d'extrême surface effectuées sur ces vernis après la réticulation ont montré qu'un quart des additifs siliconés détectés à la surface des bases avaient migré à travers la couche de vernis et recouvraient le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane. Ces résultats ont confirmé les données bibliographiques qui expliquent que les tensioactifs à base de polysiloxane, de bas poids moléculaires, ont tendance à migré vers l'interface vernis/air. L'extrême surface des vernis est modifiée par les additifs qui le composent mais aussi par ceux provenant de la base sous-jacente [HOR 03a].

Chapitre II. Caractérisations physico-chimiques et mécaniques des PSA

II.1	Introduction.....	74
II.2	Bibliographie concernant les adhésifs sensibles à la pression.....	75
II.2.1	<i>Généralités.....</i>	75
II.2.2	<i>Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques.....</i>	77
II.2.3	<i>Adhérence des colles sensibles à la pression.....</i>	81
II.2.4	<i>Conclusion.....</i>	92
II.3	Caractérisation des feuilles d'étanchéité collées par des HMPSA élastomères.....	93
II.3.1	<i>Présentation des éléments composant une feuille d'étanchéité.....</i>	93
II.3.2	<i>Caractérisation des cordons de HMPSA élastomères.....</i>	94
II.3.3	<i>Caractérisation du papier de protection des HMPSA élastomères.....</i>	98
II.3.4	<i>Caractérisation des mousses de renfort des feuilles d'étanchéité.....</i>	100
II.3.5	<i>Conclusion.....</i>	102
II.4	Caractérisation des PSA acryliques.....	103
II.4.1	<i>Présentation des PSA acryliques étudiés.....</i>	103
II.4.2	<i>Etude morphologique.....</i>	103
II.4.3	<i>Etude de la composition chimique générale.....</i>	104
II.4.4	<i>Etude de la composition d'extrême surface.....</i>	105
II.4.5	<i>Conclusion.....</i>	106
II.5	Etude du comportement mécanique des PSA lors de la mise au point d'un essai de pelage.....	107
II.5.1	<i>Introduction.....</i>	107
II.5.2	<i>Présentation du système étudié lors du pelage des PSA sur la cataphorèse.....</i>	108
II.5.3	<i>Relation entre la dissipation locale de l'énergie et la déformation des PSA.....</i>	118
II.5.4	<i>Influence de l'aire de contact entre les PSA et le substrat sur la valeur de G.....</i>	125
II.5.5	<i>Paramètres de mise en contact et de pelage influençant la valeur de G.....</i>	128
II.5.6	<i>Discussion sur la méthode de détermination du G lors du pelage des HMPSA élastomères.....</i>	132
II.5.7	<i>Conclusion.....</i>	142
II.6	Conclusion.....	144

II.1 Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés des deux familles d'adhésifs sensibles à la pression (PSA) étudiées : HMPSA élastomères et PSA acryliques. Nous commencerons par présenter leur morphologie et leur composition chimique générale d'après les données bibliographiques. Nous analyserons les résultats de plusieurs études concernant les mécanismes d'adhésion des PSA et trouvées dans la littérature. Nous présenterons le test de pelage à 90°, cet essai permettant de calculer le taux de restitution de l'énergie qui caractérise l'adhérence. Nous évoquerons ensuite les paramètres expérimentaux liés à l'adhésif, à la mise en contact et au test de pelage qui influencent très fortement d'après la littérature l'adhérence des PSA. Nous discuterons aussi des phénomènes d'interdiffusion et de cavitation car ils constituent des tentatives d'explication de l'adhésion des PSA sur le substrat.

Nous décrirons ensuite la morphologie de surface, la composition chimique générale et la composition d'extrême surface des deux familles de PSA. Dans le cadre du collage des feuilles d'étanchéité (en polyoléfine), deux références de cordons de HMPSA élastomères, provenant chacune d'un fournisseur distinct, seront étudiées. Dans le cas des PSA acryliques, deux références seront aussi étudiées, la première étant une mousse de renfort en polyéthylène recouverte sur ces deux faces par de l'adhésif acrylique, la deuxième étant un adhésif acrylique dans la masse. Les résultats obtenus seront comparés aux données bibliographiques et permettront de déterminer précisément la composition des surfaces de ces adhésifs. Avec ces résultats, nous essayerons de présenter un schéma d'organisation de l'extrême surface des deux familles de PSA étudiées.

Avant d'étudier les relations entre la composition d'extrême surface des finitions peintures et l'adhérence des PSA dans le troisième chapitre, nous allons caractériser mécaniquement l'adhérence des HMPSA élastomères et des PSA acryliques sur une surface de référence à base de cataphorèse. A l'aide d'un montage de pelage à 90° spécifique, les dissipations locales de l'énergie de chaque référence d'adhésif seront mises en relation avec les déformations de l'adhésif afin d'obtenir leurs lois de comportement. Puis, nous mesurerons par microscopie optique l'aire de contact entre la colle et le substrat pour mettre celle-ci en relation avec le taux de restitution mesuré lors du pelage. De plus, les influences de deux paramètres expérimentaux : la force de mise en contact et la vitesse de décollement, sur les taux de restitution de l'énergie obtenus après pelage, seront déterminées afin de les corréler aux informations trouvées dans la littérature. Enfin, nous terminerons ce chapitre par une discussion sur la validité des approximations effectuées afin de mesurer le taux de restitution de l'énergie dans le cas particulier des feuilles d'étanchéité où les cordons d'adhésif sont renforcés par une mousse de renfort en polyoléfine. Nous déterminerons si la déformation de la bande de mousse de renfort influence l'élongation du cordon de HMPSA élastomères et contribue à la mesure du taux de restitution de l'énergie.

II.2 Bibliographie concernant les adhésifs sensibles à la pression

II.2.1 Généralités

Les colles sensibles à la pression (PSA pour «Pressure Sensitive Adhesive») ne requièrent qu'une faible force et un faible temps de contact pour obtenir une adhésion suffisante à température ambiante [ZOS 97], [OCO 02]. La pégosité («tack» en anglais) est un terme, utilisé à l'origine par l'industrie du pneumatique, caractérisant la résistance à l'arrachage des polymères linéaires amorphes lorsqu'ils sont mis en contact avec un substrat à une température inférieure à leur température de transition vitreuse [WOO 95].

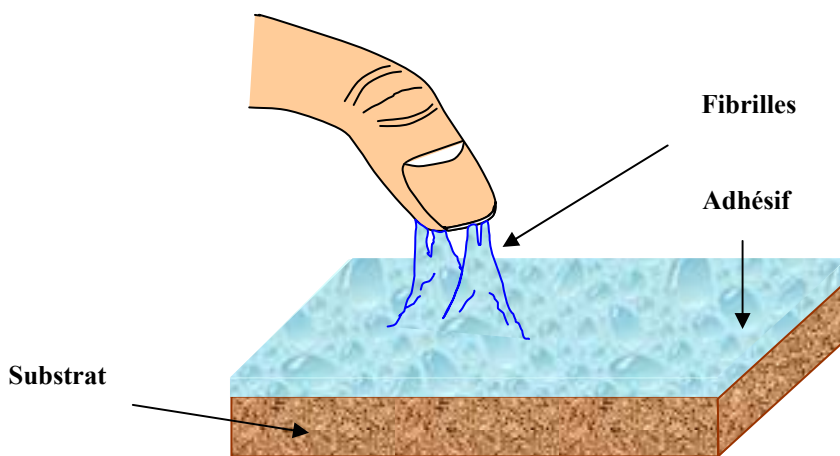


Fig. II.1 : Représentation de la pégosité des PSA

Cette caractéristique est utilisée de nos jours pour les matériaux élastomères tels que le polyisoprène, le polybutadiène et certains polymères à base d'acrylique. La figure II.1 montre que le matériau pégueux est collant et poisseux au toucher à température ambiante [STE 02]. Cette pégosité est due à la haute énergie dissipée pendant le cycle collage/décollement et à la force requise pour retirer le doigt de l'adhésif. Ce sont uniquement les forces de **Van der Waals** (*), toujours présentes entre deux surfaces, qui sont à l'origine des forces agissant à l'interface [CRE 03]. Les avantages des PSA sont nombreux [VAR 00] :

- formation instantanée d'un contact avec le substrat par une faible force de contact,
- pégosité permanente,
- liaison de matériaux dissemblables sans difficulté,
- fonction de barrière environnementale,
- épaisseur uniforme de colle appliquée,
- élimination du besoin de lier deux substrats en même temps et en un même lieu, ce qui augmente la flexibilité du montage.

L'un des aspects les plus importants de la conception des PSA est le contrôle des propriétés viscoélastiques linéaires et des propriétés élastiques non-linéaires. En ce qui concerne la viscoélasticité linéaire, les PSA peuvent se décrire comme des gels critiques. La distribution des masses moléculaires est aussi large que possible pour obtenir une très grande gamme de temps de relaxation. Du point de vue de l'élasticité non-linéaire, les PSA sont faiblement réticulés et sont généralement décrits par des modèles d'élasticité caoutchoutique [CRE 03].

Les PSA sont basés sur des polymères (acryliques, élastomères, silicones, polyoléfines) ou sur des copolymères mélangés à de la résine pégueuse : copolymères styrène-isoprène, éthylène vinylacétate ou styrène-butadiène [MA 98]. Il existe trois familles de colles PSA utilisées dans l'industrie automobile qui diffèrent selon leur base [VAR 00] :

- Les **PSA thermofusibles à base élastomère** sont appelés couramment : HMPSA pour Hot Melt Pressure Sensitive Adhesive et sont formulés à base de caoutchouc naturel ou synthétique,
- Les **PSA à base acrylique** sont formulés avec des polymères acryliques et semblent avoir une meilleure résistance aux atteintes de l'environnement,
- Les **PSA à base silicone ne peuvent** se lier qu'avec des substrats à base de silicone.

Remarque (*) : *Les liaisons de Van der Waals sont des liaisons non dirigées et de très faibles énergies (inférieures à 10 kJ/mole). Elles sont dues à différents types d'interactions intermoléculaires de nature électrostatique :*

- 1) *les interactions (Van der Waals) de Keesom sont des interactions entre deux dipôles permanents et sont aussi appelées forces d'orientation. Les molécules d'un composé chimique constituent des dipôles permanents qui s'orientent les uns par rapport aux autres pour créer des forces d'attraction entre eux. La liaison ainsi formée est très lâche en raison de l'encombrement stérique qui gêne l'approche des centres de signe opposé.*
- 2) *Les interactions (Van der Waals) de Debye sont des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit et sont aussi appelées forces d'induction. Elles résultent d'une attraction entre un dipôle permanent et le dipôle qu'il induit dans une molécule voisine non polaire.*
- 3) *Les interactions (Van der Waals) de London sont des interactions entre un dipôle instantané et un dipôle induit et sont aussi appelées forces de dispersion. Le mouvement désordonné des électrons présents dans les cortèges électroniques des molécules provoque l'apparition de moments dipolaires dans les molécules voisines et génèrent par conséquent des forces d'attraction instantanées.*

II.2.2 Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques

Les bandes adhésives sensibles à la pression ont été inventées en 1845 par le docteur Henry Day, mais la première application industrielle n'eut lieu qu'en 1920. Les premiers adhésifs étaient composés d'élastomères (copolymères isoprène/styrène) dérivés du caoutchouc naturel. Aujourd'hui, les copolymères utilisés sont synthétisés artificiellement, ces élastomères étant tackifiés par des résines terpéniques. L'autre principale famille est constituée par les PSA à base d'esters acryliques [SAT 01].

II.2.2.1 Colles sensibles à la pression à base élastomère (HMPSA)

Les colles thermofusibles sensibles à la pression (HMPSA) à base élastomère se caractérisent par une bonne stabilité et une compatibilité avec un large panel de plastifiants et de résines tackifiantes. Elles se composent d'un mélange de polymères ayant une température de transition vitreuse comprise entre 0 et 80°C [MA 98]. Elles possèdent une bonne flexibilité à basse température tout en étant résistantes aux températures élevées rencontrées à l'intérieur d'un véhicule. Ces HMPSA élastomères peuvent être classées en quatre catégories [LIN 00] :

- **permanentes** : elles ont un haut pouvoir d'adhésion à température ambiante,
- **semi-permanentes** : elles permettent un repositionnement de l'adhésif (bonne adhésion à une température de 5 à 10°C),
- **détachables** : elles marient adhésion, résistance au chauffage, flexibilité à basse température et qualité de détachement,
- **basse température** («freezer») : elles gardent une importante adhésion à des températures de - 30°C.

La famille des HMPSA élastomères étudiée fait partie de la catégorie des PSA permanents formulés à base de copolymères à blocs. La formulation générale des colles thermofusibles sensibles à la pression se décompose en quatre éléments [LIN 00], [OCO 02] :

- les **copolymères à bloc** constituent de 10 à 30 % du poids total d'adhésif. Ils se présentent sous la forme de polymères séquentiels constitués de copolymères insaturés de type tribloc à base de styrène-isoprène-styrène (S-I-S) et de type dibloc à base de styrène-isoprène (S-I) [CAZ 03], [YAM 02]. Les séquences de polystyrène jouent le rôle de charges dans la matrice de polyisoprène. Ces copolymères sont issus de la copolymérisation de diènes conjugués (isoprène) et d'alcényles arènes (styrène) par utilisation d'un métal alcalin initiateur. La figure II.2 représente les monomères utilisés.

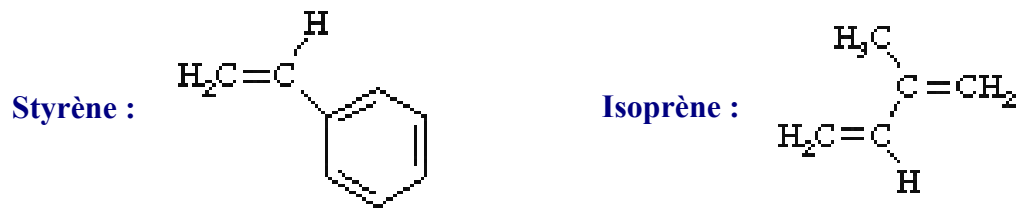


Fig. II.2 : Motifs des monomères présents dans les HMPSA élastomères (Styrène-Isoprène-Styrène)

Les proportions de chaque copolymère modifient les propriétés et les performances de l'élastomère. La figure II.3 représente la chaîne moléculaire issue de la polymérisation des copolymères. Ceux-ci sont mélangés avec les composants liquides et les résines tackifiantes. L'ensemble, formé de chaînes hydrocarbonées saturées et insaturées, est apolaire. Diverses combinaisons S-I-S et S-I peuvent être obtenues et la cohésion est d'autant plus marquée que le coefficient de couplage (masse des molécules S-I-S / masse des molécules S-I-S + S-I) est important [DIL 93],

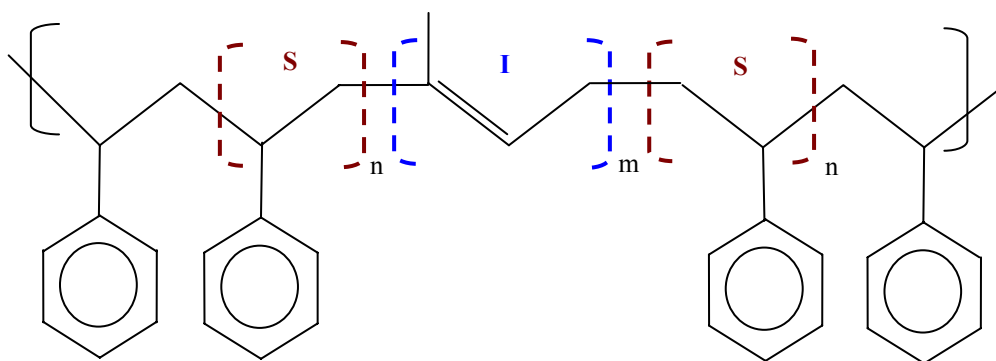


Fig. II.3 [MA 98] : Représentation d'une chaîne de copolymères **styrène-isoprène-styrène**

- les **résines tackifiantes** (10 à 40 % du poids total du mélange) sont constituées de résines d'hydrocarbures cycloaliphatiques et aromatiques (comme les terpènes ou le styrène),

- les **huiles plastifiantes** sont composées d'élastomères liquides incluant du polybutène, du polyisobutène et de la résine tackifiante liquide (paraffinique ou naphthénique). L'utilisation de plastifiants (10 à 50 % du poids total du mélange) facilite l'application de l'adhésif sur le substrat. Cependant, une trop grande quantité de plastifiants peut provoquer une migration d'additifs qui détériore les propriétés d'adhésion [LIN 00],
- les **stabilisants** et les **antioxydants** représentent de 1 à 3 % du poids de l'adhésif.

Dans ces élastomères, les copolymères styrènes sont incompatibles thermodynamiquement avec les copolymères isoprènes [DIL 93]. Le caoutchouc synthétique devrait donc se diviser en deux phases : une phase élastomère continue (copolymères isoprènes) et une phase plastique vitreuse (copolymères styrènes). En fait, une structure avec étranglement au niveau des monomères styrènes est obtenue car le réseau est réticulé au niveau de ceux-ci, ce qui élimine quelques uns des problèmes d'incompatibilité comme la séparation de phase élastomère. Cependant, la possibilité d'une migration de résine tackifiante ou d'autres agents vers l'interface existe. La composition de surface de l'adhésif peut alors être modifiée et perdre une partie de ses propriétés adhésives. Deux références de HMPSA élastomères ont été utilisées (Ae et Be) lors de cette étude. Leurs compositions chimiques en volume et en extrême surface seront présentées ultérieurement (cf. § II.3.2).

II.2.2.2 Colles sensibles à la pression à base acrylique

Comme les HMPSA élastomères, les PSA acryliques sont des matériaux viscoélastiques qui adhèrent sur des surfaces solides après l'application d'une faible force de mise en contact. Les PSA acryliques doivent être assez mous pour développer une surface de contact suffisante avec le substrat. Le plus souvent, ces propriétés viscoélastiques sont assurées en mélangeant des résines tackifiantes avec la base acrylique.

La figure II.4 présente les deux configurations possibles de mousse acrylique adhésive double-face qui ont été étudiées. Dans le premier cas (référence Aa), deux couches d'adhésif acrylique sont déposées de part et d'autre d'une mousse en polyéthylène non adhésive. Dans le deuxième cas (référence Ba), c'est l'ensemble de la mousse de renfort qui est à base d'acrylique et adhésif. Cette configuration améliore le mouillage de l'adhésif en lui permettant de suivre les irrégularités de la surface du substrat. L'interface adhésif acrylique/substrat devient ainsi plus importante et l'adhérence augmente de façon significative [PER 01].

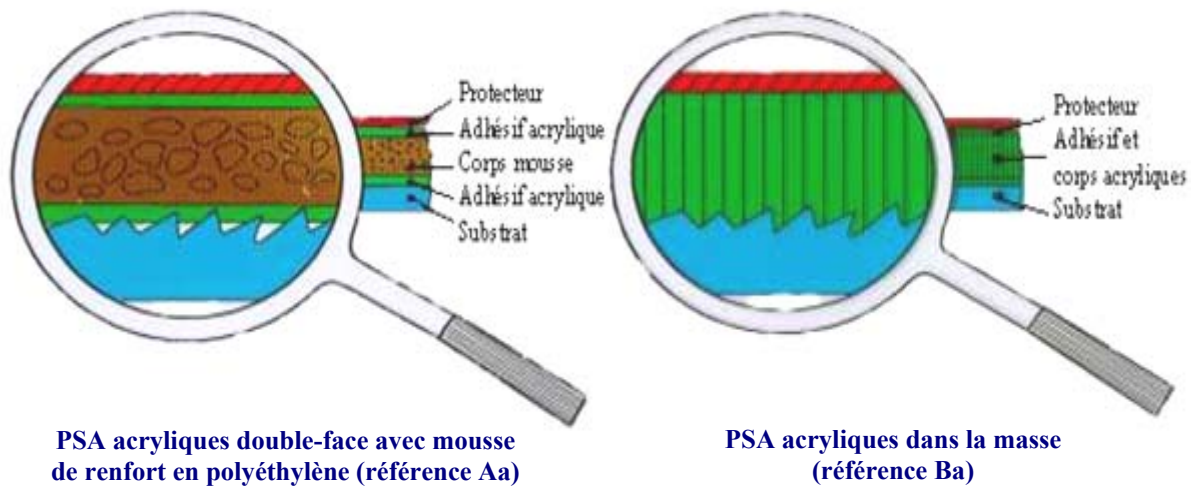


Fig. II.4 [PER 01] : Configuration des deux PSA acryliques étudiés

La figure II.5 représente un second avantage des mousses acryliques dans la masse : l'adhésif s'étire dans la masse lors du décollement. La dissipation de l'énergie s'effectue de manière homogène et dans un volume plus important que dans le cas des adhésifs constitués d'une mousse en polyéthylène recouverte sur chaque face par un adhésif acrylique [PER 01].

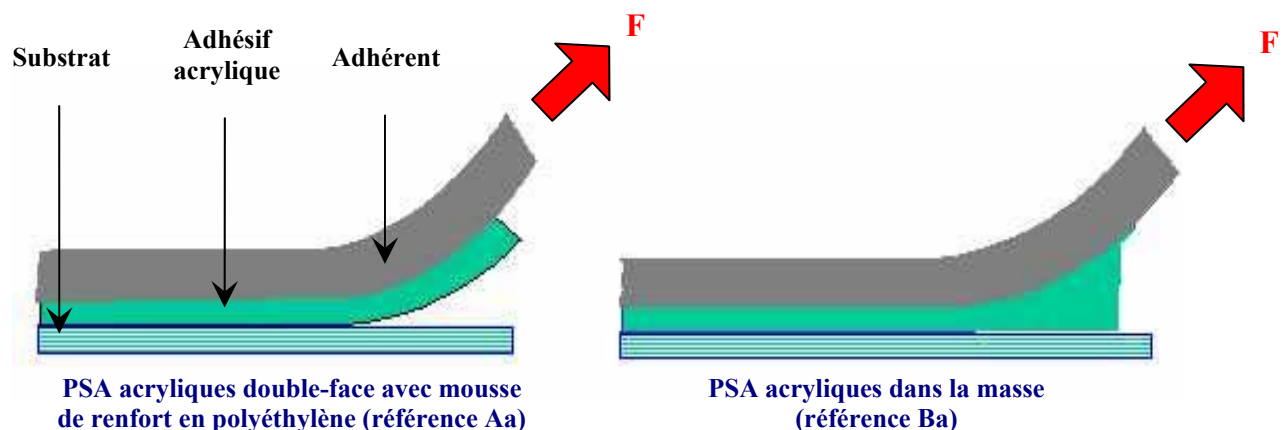


Fig. II.5 [PER 01] : Décollement des adhésifs acryliques en surface (Aa) ou acryliques dans la masse (Ba)

La plupart des PSA acryliques sont obtenues à partir de la polymérisation d'esters acryliques ou méthacryliques, comme le n-butyl acrylate ou le n-nonyl méthacrylate, avec des monomères polaires tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acrylonitrile [MUS 03]. Ces formulations permettent d'avoir la pégosité caractéristique des PSA sans ajout de plastifiants et évitent de perturber la composition d'extrême surface par la migration de ces bas poids moléculaires dans le substrat [TOB 00], [AYM 03]. De plus, l'intérêt des PSA acryliques réside dans leur résistance aux solvants, aux températures élevées, aux ultraviolets, à l'oxydation et aux plastifiants [VAR 00].

Les formulations courantes de PSA acryliques sont constituées d'environ 10 à 40 % d'acide acrylique (ou d'autres monomères polaires), ayant une température de transition vitreuse (T_g) de -70°C , et de 60 à 90 % de polyacrylate ou de polyméthacrylate d'alkyle [MUS 03]. L'acide acrylique favorise la création de liaisons hydrogènes avec le substrat tandis que le polyacrylate ou le polyméthacrylate, de plus haute T_g (environ -10°C) [AYM 03], permet de contrôler les propriétés adhésives. Ces PSA acryliques ont un caractère polaire. Leurs compositions chimiques en volume et d'extrême surface seront caractérisées § II.2.4.

II.2.3 Adhérence des colles sensibles à la pression

II.2.3.1 Définition du taux de restitution de l'énergie

La figure II.6 présente l'expérience utilisée par Barquins et Maugis [BAR 81] pour déterminer l'évolution du taux de restitution de l'énergie (G) d'une bille de verre s'enfonçant dans un élastomère polyuréthane. Ce taux de restitution de l'énergie caractérise l'énergie mécanique nécessaire pour produire une surface de séparation unité (N/m ou J/m^2).

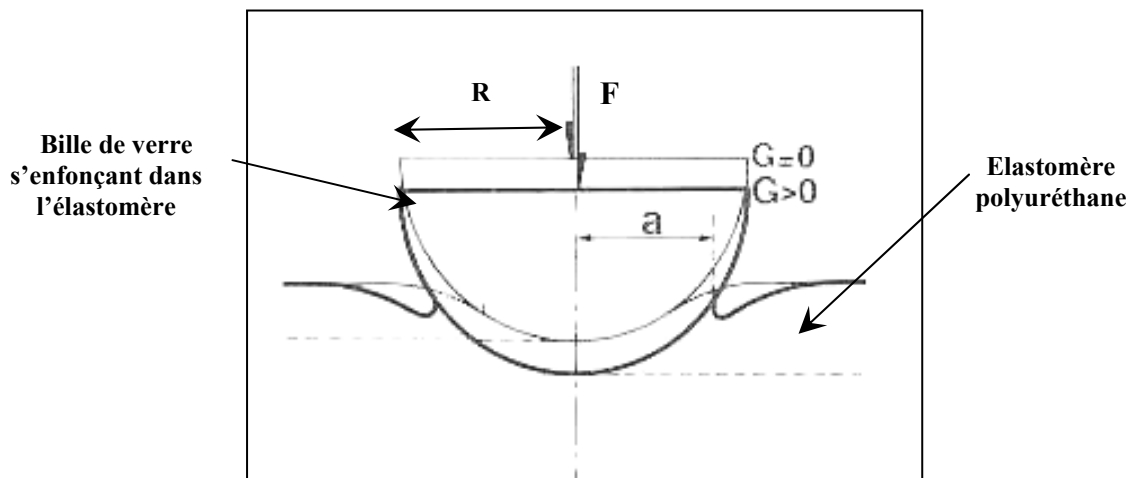


Fig. II.6 [BAR 81] : Expérience destinée à déterminer le taux de restitution de l'énergie (G)

Selon la théorie du contact entre solides élastiques JKR (Johnson, Kendall et Roberts), le taux de restitution de l'énergie (G) peut être calculé grâce à l'équation II.1 :

$$G = \frac{\left(\left(\frac{K \cdot a^3}{R} \right) - F \right)^2}{6\pi \cdot K \cdot a^3} \quad (\text{Equation II.1})$$

où R est le rayon de l'indenteur (une bille de verre),
 a est le rayon de contact,
 F est la force appliquée,
 K est la constante élastique, issue de la relation $1/K = 3.(1-\nu^2) / 4.E_c$,
 E_c est le module d'Young de l'élastomère polyuréthane,
 ν est le coefficient de Poisson.

Mais avant de décrire l'influence de plusieurs paramètres, il faut préciser comment l'aspect rhéologique du polymère conditionne son décollement. Le taux de restitution de l'énergie G peut s'écrire selon l'équation II.2 en :

$$G - w = w.\Phi(T.v) \quad (\text{Equation II.2})$$

où T est la température,
 v est la vitesse de propagation de la fissure,
 w est l'énergie d'adhésion de Dupré,
 Φ dépend de la rhéologie des corps en contact et caractérise les dissipations en tête de fissure dues à la déformation irréversible du matériau.

II.2.3.2 Le pelage des PSA

Le test de pelage consiste à mesurer la force nécessaire pour décoller un cordon de PSA sous un angle fixé (90° lors de nos essais). La figure II.7 montre la courbe : force de pelage en fonction du déplacement. Elle peut être décomposée en trois parties :

- 1) l'**amorçage** du pelage,
- 2) la **zone de flexion** qui correspond à la création du coude de flexion,
- 3) le **régime permanent** où la force mesurée est constante (F_r : force de rupture).

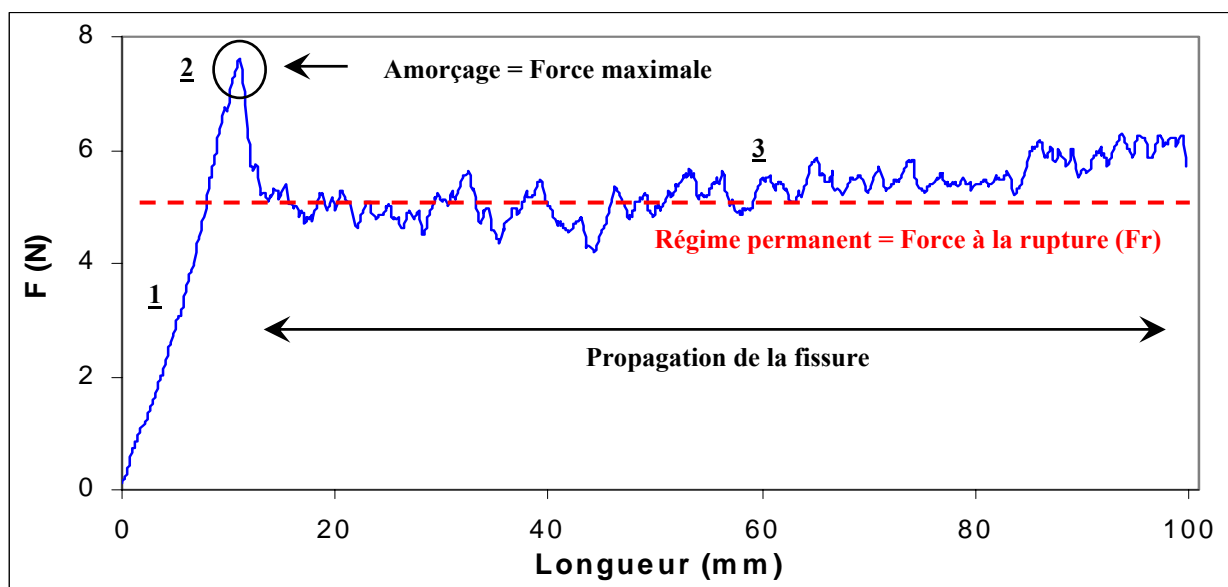


Fig. II.7 : Courbe de pelage de HMPSA élastomères Ae obtenue après mise en contact avec une force de 33 N sur la cataphorèse et avec une vitesse de décollement de 10 mm/min.

Lors du pelage d'un adhésif et en supposant une déformation négligeable de l'adhérent et du substrat, le taux de restitution de l'énergie a pour expression l'équation II.3 [RIV 44], [KEN 75b] :

$$G = \left(\frac{F_r}{b_a} \right) \cdot \left[(1 - \cos \theta) + \frac{1}{2 \cdot E_m \cdot h_m} \cdot \left(\frac{F_r}{b_a} \right) \right] \quad (\text{Equation II.3})$$

où F_r est la force à la rupture mesurée pendant le régime permanent,

b_a est la largeur de la zone de contact entre l'adhésif et le substrat ($b_a = 5$ mm),

E_m est le module d'Young de la bande de mousse de renfort,

h_m est l'épaisseur de la bande de mousse de renfort (l'épaisseur de l'adhésif est négligée),

θ est l'angle de pelage,

En prenant pour hypothèse que l'énergie élastique est nulle et en négligeant le terme :

$\frac{1}{2 E_m \cdot h_m} \cdot \left(\frac{F_r}{b_a} \right)^2$, on peut simplifier la formule en écrivant dans le cas du pelage à 90° :

$$G = \frac{F_r}{b_a} \quad (\text{Equation II.4})$$

Cette formule sera donc utilisée pour caractériser la valeur de G lors des essais de pelage qui vont suivre. Cependant, nous discuterons à la fin de ce chapitre de la validité de cette approximation concernant la déformation négligeable de l'adhésif dans le cas du pelage du système : HMPSA élastomères/mousse de renfort en polyoléfine (cf. § II.5.6).

Si les interactions substrat / adhésif sont faibles, il y a propagation de la fissure à l'interface. Les structures se séparent rapidement, ce qui conduit à mesurer une faible adhérence [JOS 01]. Des essais de pelage, effectués avec différentes températures et vitesses de décollement, ont mis en évidence le caractère très viscoélastique des PSA. Le travail nécessaire pour décoller les PSA provient de la formation de fibrilles entre les surfaces de l'adhésif et du substrat [ZOS 97].

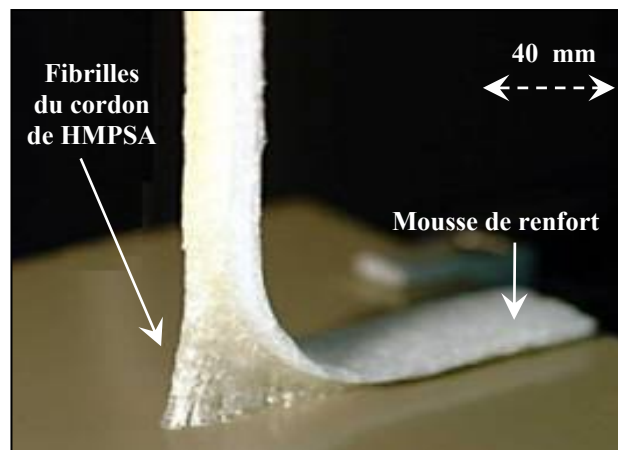


Fig. II.8 : Fibrilles formées lors du pelage de HMPSA élastomères Ae

La figure II.8 montre l'élongation des fibrilles de HMPSA élastomères Ae qui se forment dans la direction de traction. Dans un régime de propagation proche de l'interface, l'énergie d'adhésion dépend de la compétition entre la propagation des fractures et l'élongation des fibrilles. L'énergie d'adhésion est alors directement corrélée avec la déformation maximale observée. Dans ce régime, la part de l'énergie d'adhésion due à la fibrillation croît proportionnellement avec la vitesse de décollement [CRE 03].

Deux mécanismes de dissipation de l'énergie peuvent avoir lieu dans les fibrilles. Le travail fourni lors du décollement est instantanément dissipé par l'écoulement de fibrilles si l'extension se fait par écoulement visqueux. Par contre, si l'extension est élastique, le travail fourni est d'abord stocké dans les fibrilles puis dissipé très rapidement lors du décollement final des fibrilles. Selon des travaux de Creton [CRE 03], le caractère des fibrilles est principalement élastique et l'essentiel de la dissipation de l'énergie dans les fibrilles s'effectue par un mécanisme de dissipation rapide pendant le décollement.

II.2.3.3 Paramètres influençant l'adhérence des PSA

II.2.3.3.1 Epaisseur de l'adhésif

L'adhérence des PSA augmente généralement avec l'épaisseur de la couche de colle car le taux de restitution de l'énergie est lié à la dissipation viscoélastique de l'énergie dans la masse du joint de colle [TOR 00].

II.2.3.3.2 Masse moléculaire de l'adhésif et durée de mise en contact

La figure II.9 [ZOS 97] présente les évolutions des taux de restitution de l'énergie (G) de plusieurs élastomères de polyisobutylène (PIB), de masses moléculaires distinctes, mesurées pour plusieurs durées de mise en contact avec une bille en acier (de 4 mm de diamètre). La valeur de G augmente en fonction de la durée initiale de mise en contact mais plus la masse moléculaire est importante et plus l'augmentation du taux de restitution de l'énergie est faible, ce qui traduit une différence dans le comportement viscoélastique des élastomères.

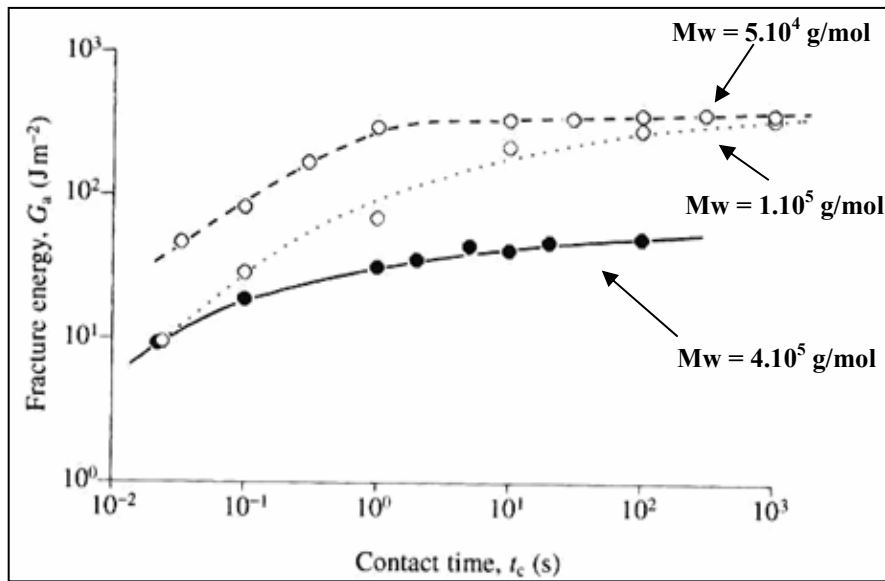


Fig. II.9 [ZOS 97] : Evolution de G en fonction de la masse moléculaire et de la durée de mise en contact

II.2.3.3 Force de mise en contact et rugosité du substrat

La figure II.10 [ZOS 97] représente l'évolution du taux de restitution de l'énergie (G) d'un élastomère poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) en fonction de la force de mise en contact et de la rugosité du substrat (bille en acier). Pour des forces supérieures à 0,1 N, le taux de restitution de l'énergie augmente, de manière linéaire, en fonction de la force de mise en contact, quelle que soit la rugosité de l'élastomère. L'accroissement de la force de mise en pression accentue le mouillage du substrat et l'établissement de contacts moléculaires avec l'adhésif, ce qui a pour effet d'augmenter l'adhérence [BEN 02].

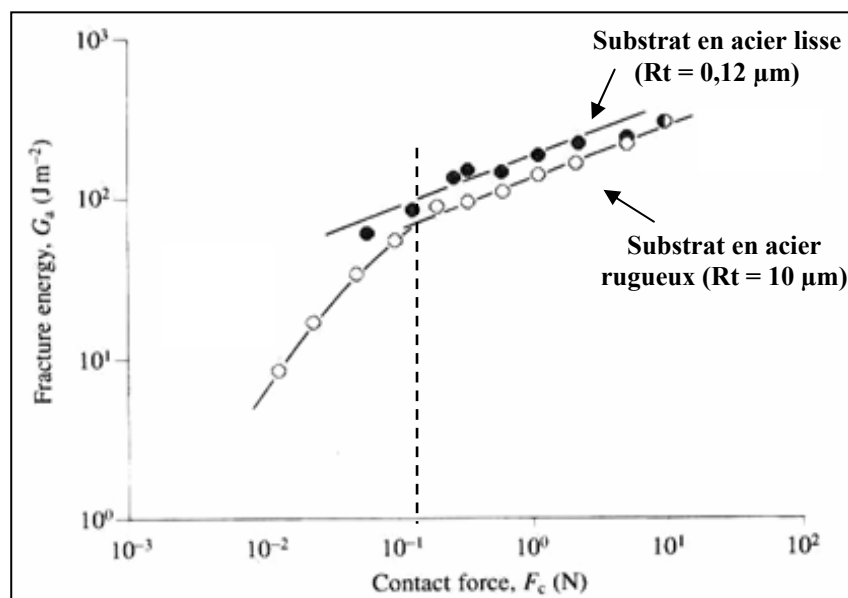


Fig. II.10 [ZOS 97] : Evolution de G en fonction de la force de mise en contact et de la rugosité du substrat

De plus, la figure II.10 montre aussi que la rugosité de la bille en acier est très influente pour des forces de mise en contact inférieures à 0,1 N : l'adhérence étant plus importante dans le cas d'un substrat lisse ($R_t = 0,12 \mu\text{m}$) que dans le cas d'un substrat plus rugueux ($R_t = 10 \mu\text{m}$). Il faut noter aussi que l'énergie dissipée dépend du nombre et de la mouillabilité des chaînes macromoléculaires présentes à l'interface et qui s'étirent lors du décollement [TOR 00]. Dans notre cas de collage sur une finition peinture, ce sont plutôt les résultats concernant un substrat lisse ($R_t = 0,12 \mu\text{m}$) qui nous intéressent.

II.2.3.3.4 Durée de mise contact de l'adhésif sur le substrat

Comme le montrait déjà la figure II.9 (cf. § II.2.3.3.2), la durée de mise en contact est un paramètre important à prendre en compte lors de l'utilisation des PSA. La figure II.11 [ZOS 97] représente l'évolution du taux de restitution de l'énergie (G) d'un élastomère PBA en fonction de la durée de mise de contact (t) avec une bille en acier (4 mm de diamètre) et de la rugosité. Le comportement de l'élastomère PBA suit une loi fonction de $t^{0.2}$. Cependant, cette loi dépend de l'élastomère utilisé : une loi fonction de $t^{0.1}$ a été trouvée pour un élastomère à base de polyisobutylène. L'influence de la durée de mise en contact met en évidence l'importance de l'opération de mise en contact sur l'adhérence des PSA.

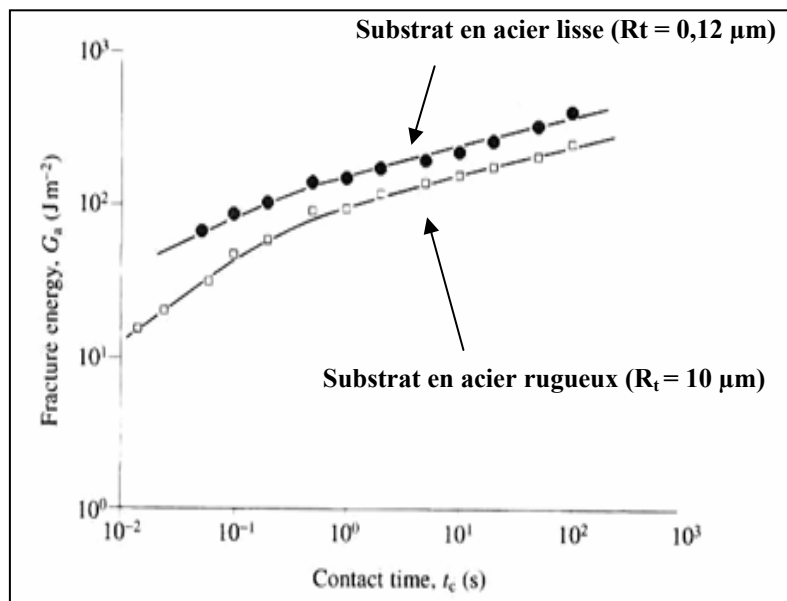


Fig. II.11 [ZOS 97] : Evolution de G en fonction de la durée de mise en contact et de la rugosité du substrat

La figure II.12 représente l'évolution de la charge à la rupture en fonction de la durée de contact entre plusieurs couples de polymères non réticulés. La charge de rupture augmente en fonction de $t^{1/4}$, ce qui est corrélable aux lois de l'interdiffusion et de reptation des chaînes de polymère à l'interface colle / substrat [WOO 95].

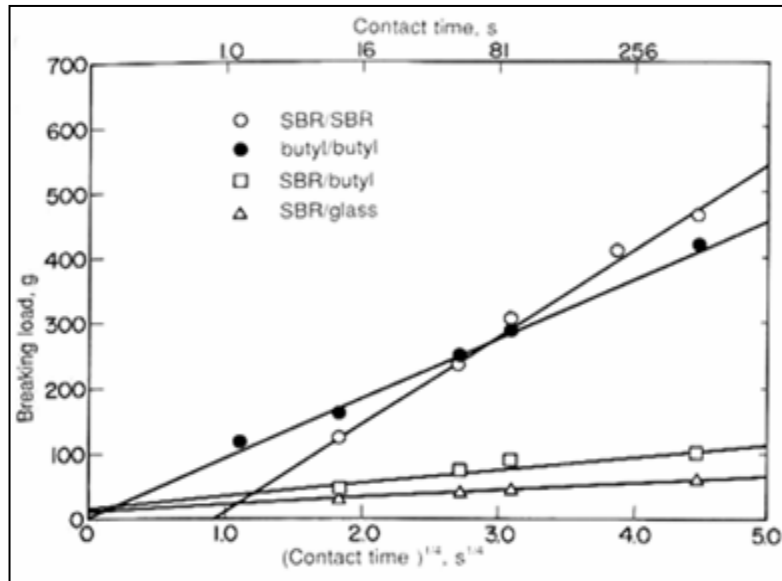


Fig. II.12 [WOO 95] : Evolution de la charge à la rupture en fonction de la durée de mise en contact entre polymères

II.2.3.3.5 Vitesse de décollement et température lors de l'essai

La figure II.13 [BAR 81] représente l'évolution du taux de restitution de l'énergie d'un élastomère polyuréthane en contact avec une bille de verre en fonction de la température et de la vitesse de décollement ($d\delta/dt$). A $d\delta/dt$ constant, l'augmentation de la température entraîne une diminution des pertes viscoélastiques et une augmentation du taux de restitution de l'énergie. De plus, G varie en fonction de la vitesse de décollement qui influence directement la propagation de la fissure à l'interface. Quelle que soit la température, le taux de restitution de l'énergie s'accroît avec l'augmentation de la vitesse de décollement.

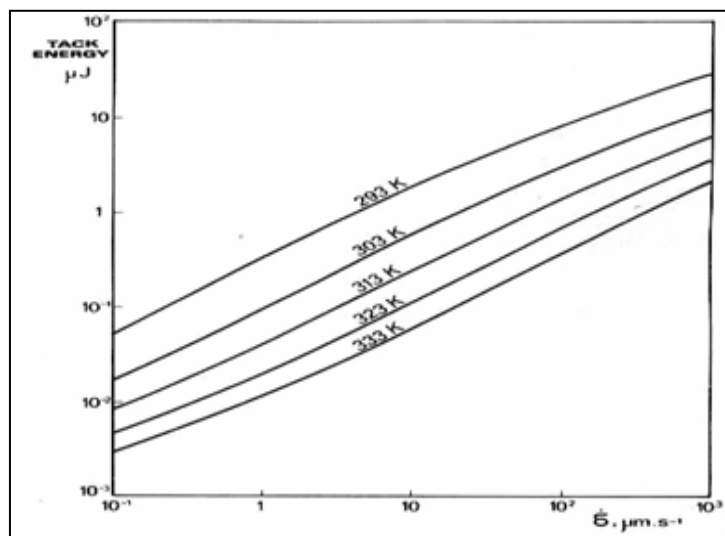


Fig. II.13 [BAR 81] : Evolution de G en fonction de la température et de la vitesse de décollement

La figure II.14 [KEN 75a] met en évidence l'influence de la vitesse de décollement sur le taux de restitution de l'énergie. Cette relation a été obtenue par Kendall d'après les résultats de pelage à 90° d'élastomères sur une plaque de verre et en faisant varier la vitesse de décollement entre 10^{-3} et 10 mm/s. Ces travaux montrent que G est une fonction croissante de la vitesse de pelage, ce comportement étant directement lié à la viscoélasticité de l'élastomère.

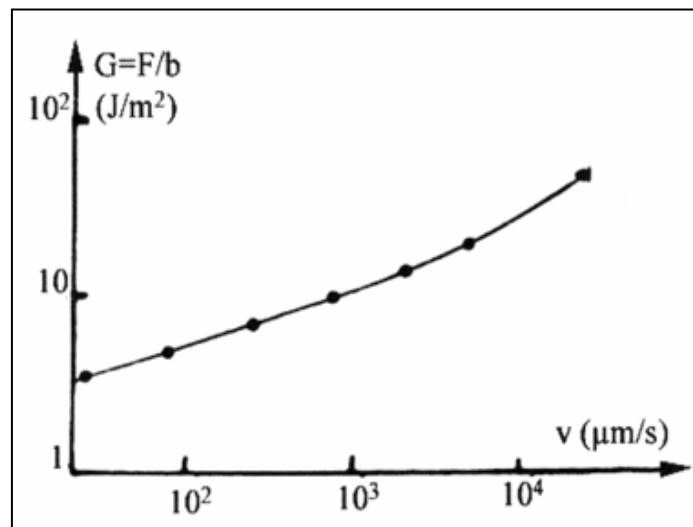


Fig. II.14 [KEN 75a] : Influence de la vitesse de décollement sur le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage à 90° d'élastomères déposés sur une plaque de verre

II.2.3.4 Phénomènes d'interdiffusion

Les phénomènes d'interdiffusion peuvent avoir un grand rôle dans l'adhésion entre les polymères par un effet de transfert de contrainte à l'interface entre les enchevêtrements de chaînes. Trois cas schématisés par la figure II.15 sont susceptibles de se présenter dans le cas des polymères vitreux [CRE 03] :

- 1) si la longueur de chaîne polymère enchevêtrée est suffisamment longue (c'est-à-dire approximativement égale à la distance moyenne de deux enchevêtrements), la chaîne peut transmettre une force allant jusqu'à la rupture d'une liaison C—C,
- 2) dans le cas contraire, une extraction de chaîne peut avoir lieu si la longueur de polymère enchevêtrée est beaucoup plus faible,
- 3) si les chaînes sont enchevêtrées et qu'il existe une densité surfacique suffisante pour transmettre une contrainte supérieure au seuil de plasticité, le polymère se plastifie. La fracture à l'interface s'effectue en deux temps : la chaîne du polymère est d'abord orientée dans une zone plastique appelée craquelure, puis fracturée dans son état orientée.

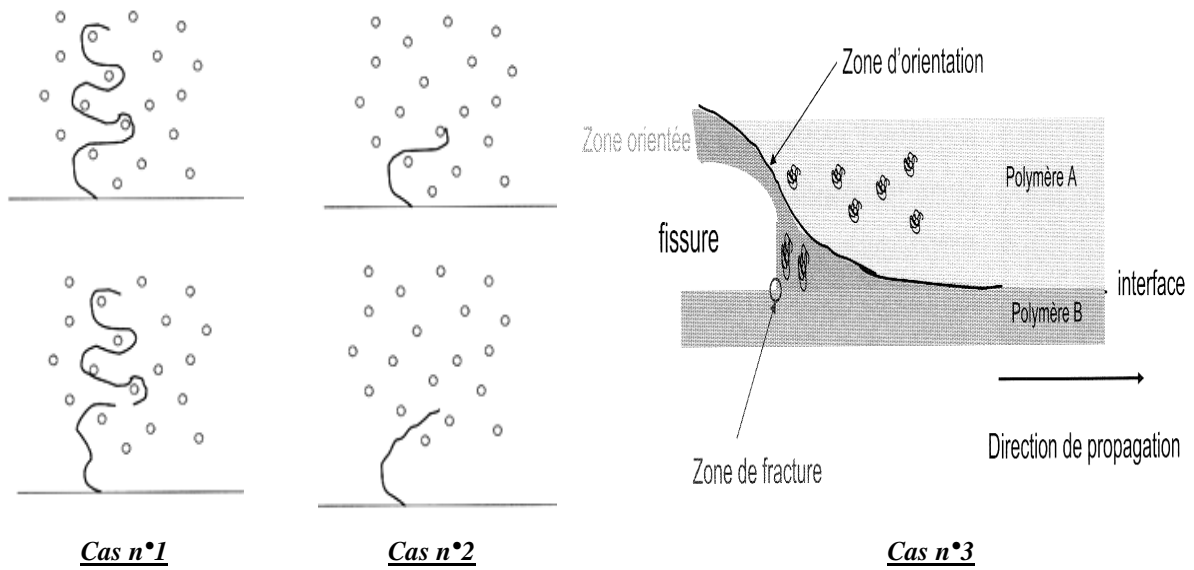


Fig. II.15 [CRE 03] : Schémas possibles de décollement entre deux polymères en fonction de la longueur de chaîne polymère et de la densité surfacique

Ce processus d'orientation des chaînes est très dissipatif et contribue grandement à l'énergie d'adhésion mesurée. Lorsque deux polymères vitreux adhèrent très bien ensemble, cette énergie d'adhésion peut être 1000 fois supérieure à celle nécessaire à la rupture des liaisons covalentes des chaînes polymères présentes à l'interface. Dans le cas des élastomères, la description de l'adhésion à l'interface est légèrement différente. Avec une vitesse de propagation de fissure très lente, des chaînes simplement enchevêtrées ne donnent lieu qu'à un modeste renforcement d'un facteur 10. Cependant, un décollement rapide permet d'activer des processus de dissipation viscoélastiques qui peuvent augmenter fortement l'énergie d'adhésion.

Des forces de pelage d'un même adhésif acrylique ont été mesurées après décollement sur trois substrats : polyéthylène, polypropylène et un élastomère à base de polyéthylène/polypropylène amorphe [CRE 03]. Le taux de restitution de l'énergie minimal a été obtenu pour le substrat élastomère bien que sa tension de surface soit la plus grande des trois. Ce résultat démontre l'influence de la mobilité moléculaire à l'interface : plus cette mobilité est importante et plus l'adhésion est faible (comme dans le cas des élastomères ou des polysiloxanes).

II.2.3.5 Phénomènes de cavitation lors du décollement

Malgré les influences supposées des paramètres cités précédemment, les conditions de fonctionnement des PSA ne sont pas encore clairement établies. En effet, lors du décollement d'un substrat de forte énergie de surface, des mécanismes complexes de déformation comme la fibrillation et la cavitation peuvent avoir lieu [JOS 01].

Gay et Leibler [GAY 99] ont mis en évidence l'effet ventouse créé par des bulles d'air microscopiques piégées entre l'adhésif et le substrat. Cet effet se produit lors de la mise en contact du PSA sur le substrat, l'adhésif pénètre dans les infractuosités de la surface sous l'action conjuguée des forces de Van der Waals et de la force appliquée. La figure II.16 schématise le comportement des bulles emprisonnées lors de la mise en contact. En se déformant, l'adhésif épouse les aspérités microscopiques du matériau et obstrue peu à peu les issues par lesquelles l'air, qui se trouve entre les aspérités du substrat, pourrait s'échapper.

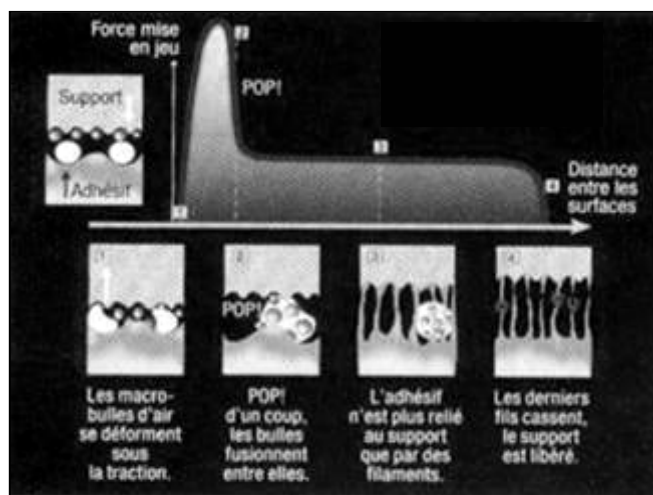


Fig. II.16 [RAT 99] : Phénomènes de cavitation lors du décollement des PSA

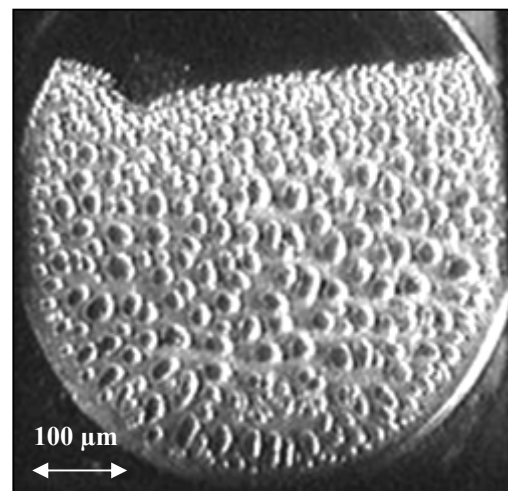


Fig. II.17 [CRE 97] : Cavitation des bulles d'air piégées à l'interface

La figure II.17 représente des microbulles étanches qui se forment à l'interface entre les deux matériaux. Ces cavités, qui résultent de la pression hydrostatique négative appliquée sur le film, forment ensuite des alvéoles dont les parois sont de plus en plus fines. Ces cavités sont ensuite étirées dans la direction principale de traction pour donner une structure fibrillaire relativement stable [CRE 97]. Finalement, la rupture du joint s'effectue dans les parois des alvéoles ou par le décollement de ces parois du substrat. Toutes ces bulles agissent comme autant de minuscules ventouses, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de l'adhérence entre les deux surfaces.

D'après des essais réalisés par Lestriez et Creton [LES 01], le nombre de cavités formées est moins élevé et leur dimension est sensiblement plus grande dans le cas des PSA à base acrylique que dans le cas des PSA à base élastomère. Les mécanismes de propagation de la fissure lors du décollement sont très différents. Dans le cas des adhésifs acryliques, un petit nombre de cavités se forment, croissent et se propagent à l'interface. Au contraire, le décollement des adhésifs élastomères se poursuit par la formation de nouvelles petites cavités. Cette différence témoigne d'une dissipation interfaciale plus faible dans le cas des PSA acryliques. La distinction entre ces comportements trouverait son origine dans la différence des propriétés rhéologiques à grandes déformations (impliquées dans la croissance de cavités). Dans le cas des HMPSA élastomères, un rhéodurcissement important autour des cavités expliquerait pourquoi celles-ci ne dépassent pas une taille critique [LES 01].

D'après Creton [CRE 03], une fois les cavités apparues à l'interface, les mécanismes de décollement se divisent en trois catégories :

- 1) le décollement s'effectue par la nucléation d'un faible nombre de cavités initiales, qui se propagent ensuite sous la forme de fissures à l'interface pendant que la force de traction diminue de façon continue,
- 2) les cavités initiales ne se propagent pas à l'interface mais restent limitées à une taille proche de l'épaisseur initiale du film. Dans ce cas, l'énergie d'adhésion est élevée et uniquement influencée par l'extension maximale des fibrilles,
- 3) la rupture est fragile et elle s'effectue par la propagation d'une fissure unique à l'interface.

Ces trois mécanismes peuvent être observés pour le même adhésif ou la même surface selon la température de pelage et la vitesse de décollement. Lorsque le mécanisme dominant de décollement est la cavitation, les fibrilles se forment et se décollent à une valeur fixe de l'extension qui ne dépend que de leur structure chimique et en particulier des points de réticulation chimique ou physique. La majorité de l'énergie d'adhésion est dissipée dans la zone fibrillaire [CRE 03]. Dans le cas où le contact entre l'adhésif et le polymère n'est pas complet (rugosité trop importante, pollution à l'interface), l'énergie d'adhésion devient très faible et aucune formation de fibrille n'est observée. La rupture se propage alors au niveau de l'interface et est très fragile.

II.2.4 Conclusion

La principale caractéristique commune aux HMPSA élastomères et aux PSA acryliques testés est d'être pégueux à température ambiante, ce qui facilite leur application et leur adhésion sur de nombreux substrats. Diverses formulations de ces adhésifs existent afin d'adapter la T_g aux conditions d'utilisation requises pour le montage final. Selon leur composition chimique, la principale différence entre ces deux familles de PSA consiste en leur polarité de surface. Les adhésifs élastomères sont constitués presque exclusivement d'hydrocarbures insaturés et saturés, ce qui donne une surface apolaire. Les PSA acryliques sont à base de butylacrylate d'alkyle avec une proportion plus ou moins grande d'acide acrylique. Cette formulation donne une surface très polaire.

Les types de conditionnement et d'emploi varient entre l'adhésif simple face, l'adhésif double-face et le ruban de transfert. La face adhérente est souvent recouverte d'un film de protection siliconé (qui est enlevé avant emploi), tandis que la face non adhérente peut être recouverte par un large panel de polymères. Ces conditionnements ont une influence sur l'adhérence, notamment dans le cas des PSA acryliques utilisés, qui peuvent être composés d'une mousse de renfort en polyéthylène non adhésif ou d'une mousse acrylique adhésive dans la masse.

Pour caractériser l'adhérence entre ces adhésifs et le substrat, le test de pelage constitue le principal essai utilisé en permettant de calculer le taux de restitution de l'énergie. Différents paramètres influençant l'adhésion des PSA d'après la littérature ont été mis en évidence comme :

- l'épaisseur de l'adhésif,
- la masse moléculaire de l'adhésif,
- la rugosité du substrat,
- la force de mise en contact de l'adhésif sur le substrat,
- la durée de mise en contact sur le substrat,
- la vitesse de décollement,
- la température de l'essai.

Le phénomène d'interdiffusion a été évoqué pour expliquer l'adhésion de certaines colles sur des polymères par reptation de chaînes macromoléculaires à l'interface. Enfin, le phénomène de cavitation a été mis en évidence assez récemment. Il se produit lorsque des bulles d'air se retrouvent piégées à l'interface PSA/substrat. Ces bulles résistent au mouvement de décollement en agissant comme de minuscules ventouses. La formation de ces cavités et la propagation de la fissure sont créées différemment selon la nature de l'adhésif (HMPSA élastomères ou PSA acryliques).

II.3 Caractérisation des feuilles d'étanchéité collées par des HMPSA élastomères

II.3.1 Présentation des éléments composant une feuille d'étanchéité

Lors de la fabrication d'une feuille d'étanchéité, les HMPSA élastomères sont mélangés à de l'azote et sont déposés à chaud (environ 160°C) sur le pourtour de la mousse de renfort, pour former un cordon moussé de 5 mm de large et de 3 mm d'épaisseur. Le cordon d'adhésif est protégé par un papier de protection jusqu'au moment de sa mise en contact avec le substrat. Les figures II.18 et II.19 représentent les vues de dessus et en coupe du cordon d'adhésif déposé sur la mousse de renfort (le papier de protection n'est pas représenté sur ces photographies). Ce moussage est destiné à faciliter l'application et la mise en contact lors du montage de la feuille d'étanchéité sur la carrosserie automobile.

La morphologie, la composition générale et la composition élémentaire de l'extrême surface des différents éléments de la feuille d'étanchéité ont été déterminées afin de corréliser ces résultats aux données issues de la littérature et de les caractériser le plus précisément possible avant leur mise en contact sur le substrat. L'étude concerne deux références de feuilles d'étanchéité provenant de deux fournisseurs différents : Ae et Be.

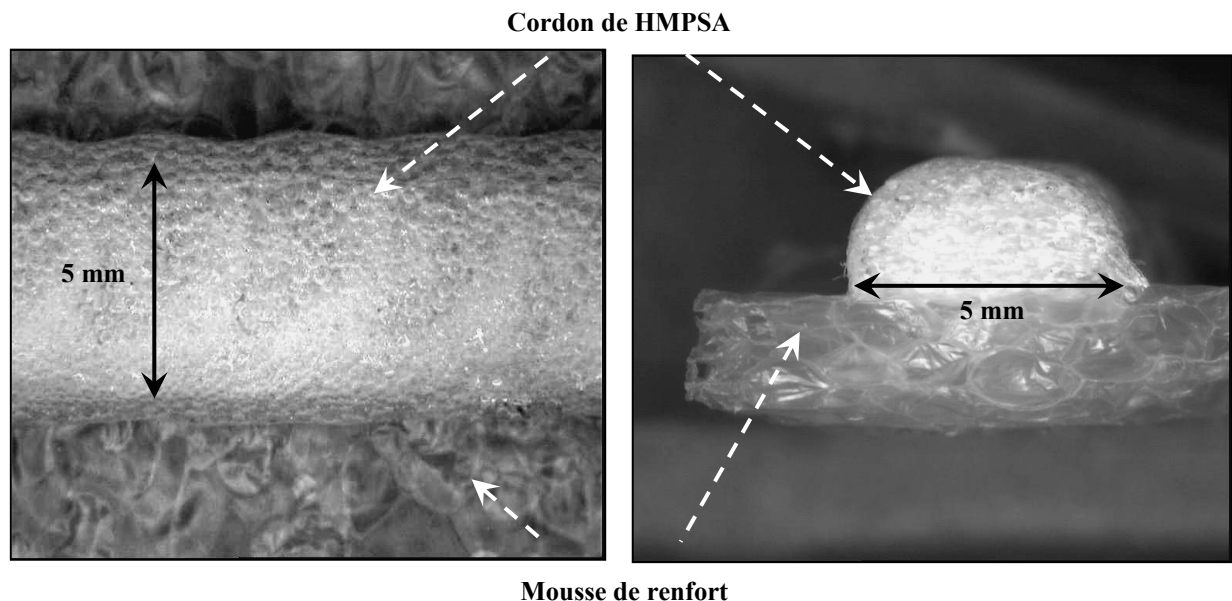


Fig. II.18 : Vue de dessus du cordon de HMPSA élastomères déposé sur la mousse de renfort

Fig. II.19 : Vue en coupe du cordon de HMPSA élastomères déposé sur la mousse de renfort

II.3.2 Caractérisation des cordons de HMPSA élastomères

II.3.2.1 Etude morphologique

Les deux cordons d'adhésifs présentent un moussage (répartition des bulles d'azote) distinct, comme le souligne la figure II.20. Les bulles d'azote des HMPSA élastomères Be ont un diamètre plus faible, mais une répartition plus homogène que celles des HMPSA élastomères Ae. Ces différences résultent du processus de fabrication et notamment du taux de moussage du cordon qui peut varier lors de son application sur la mousse de renfort.

La figure II.21 permet de mesurer les dimensions moyennes des bulles d'azote : on peut calculer que le diamètre moyen est d'environ 240 μm . Cependant, les dimensions de ces bulles peuvent varier du simple au double d'après les observations.

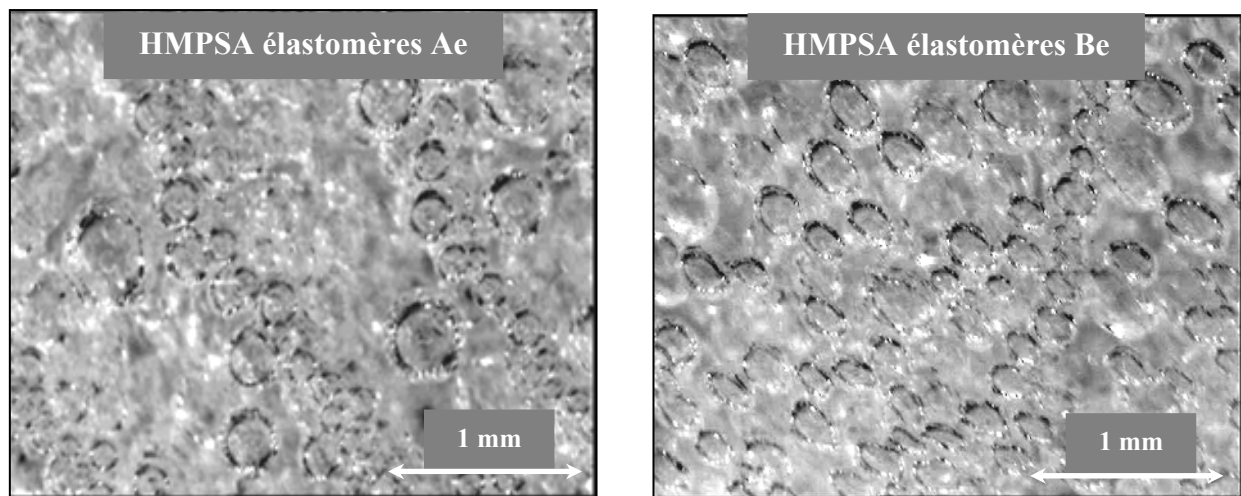


Fig. II.20 : Comparaison de la répartition des bulles d'azote à la surface des HMPSA élastomères Ae et Be, observations au microscope optique

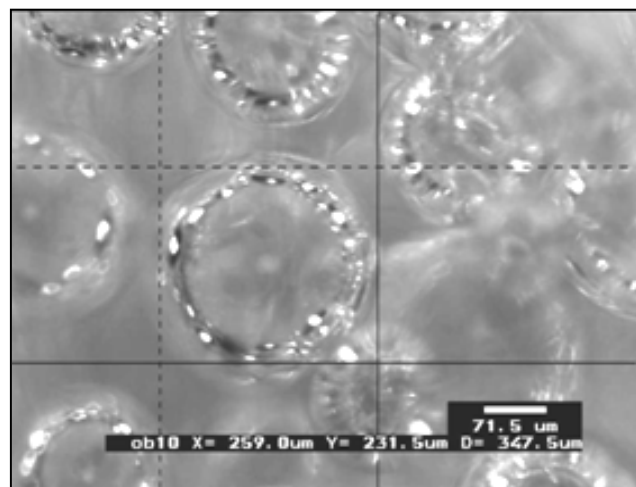


Fig. II.21 : Observation au microscope optique de la dimension moyenne des bulles d'azote en surface de HMPSA élastomère Ae

II.3.2.2 Etude de la composition chimique générale

Deux échantillons de HMPSA élastomères (Ae et Be) ont été analysés par spectroscopie infrarouge en mode ATR afin de mettre en évidence de possibles différences dans leur composition chimique respective. La figure II.22 montre que les spectres infrarouges des deux colles sont superposables : il n'y a pas de différence de composition générale entre ces deux HMPSA élastomères, tout au moins lors de l'analyse par FTIR entre 0,22 et 0,66 μm d'épaisseur.

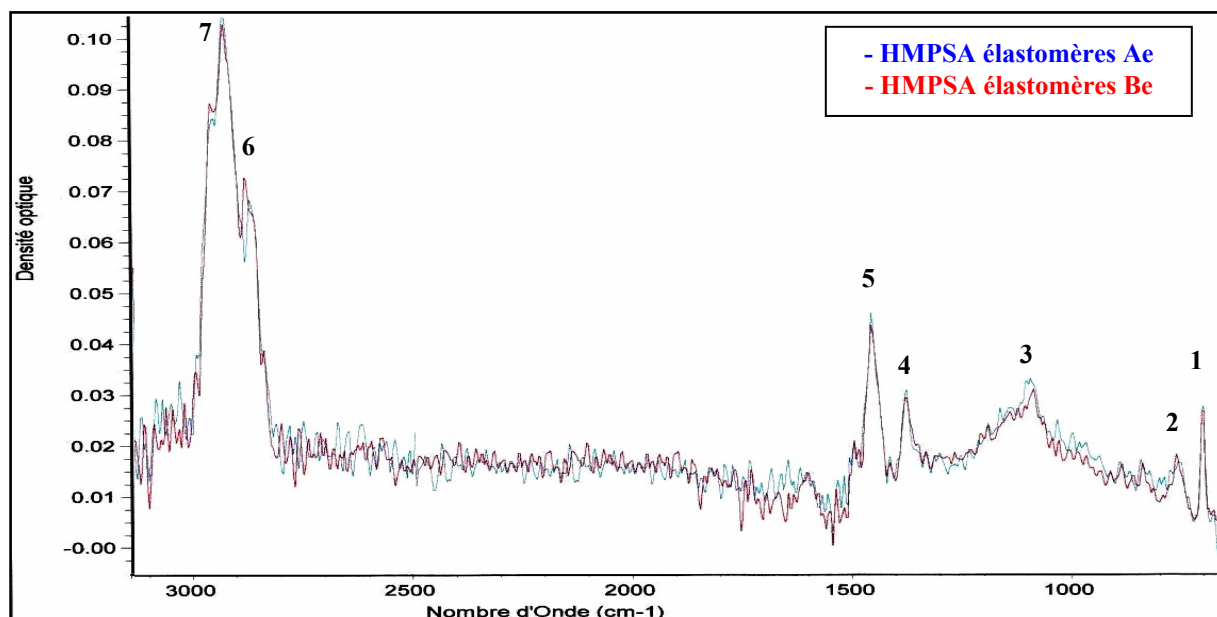


Fig. II.22 : Spectres FTIR (ATR) des HMPSA élastomères : Ae et Be

N°	Nombres d'onde $1/\lambda$ (cm^{-1})	Groupements chimiques associés
1 / 2	720 / 810	C—H (cycle aromatique)
3	1377	C—H (cycle aromatique)
4	1450	C—H (groupement $-\text{CH}_3$)
5	1560	C—H (cycle aromatique)
6	2850	C—H (groupement $-\text{CH}_2$)
7	2950	C—H (groupement $-\text{CH}_3$)

Tab. II.1 : Attribution des pics relevés sur les spectres FTIR (ATR) des HMPSA élastomères Ae et Be

L'analyse des pics permet d'identifier les groupements chimiques présents dans la formulation des HMPSA élastomères. Les résultats, présentés dans le tableau II.1, confirment les données issues de la littérature, c'est-à-dire que ces colles sont principalement constituées de copolymères styrène-isoprène. La figure II.23 montre que le spectre de HMPSA élastomères Ae est proche du spectre de référence de copolymères styrène-isoprène [JUL 91].

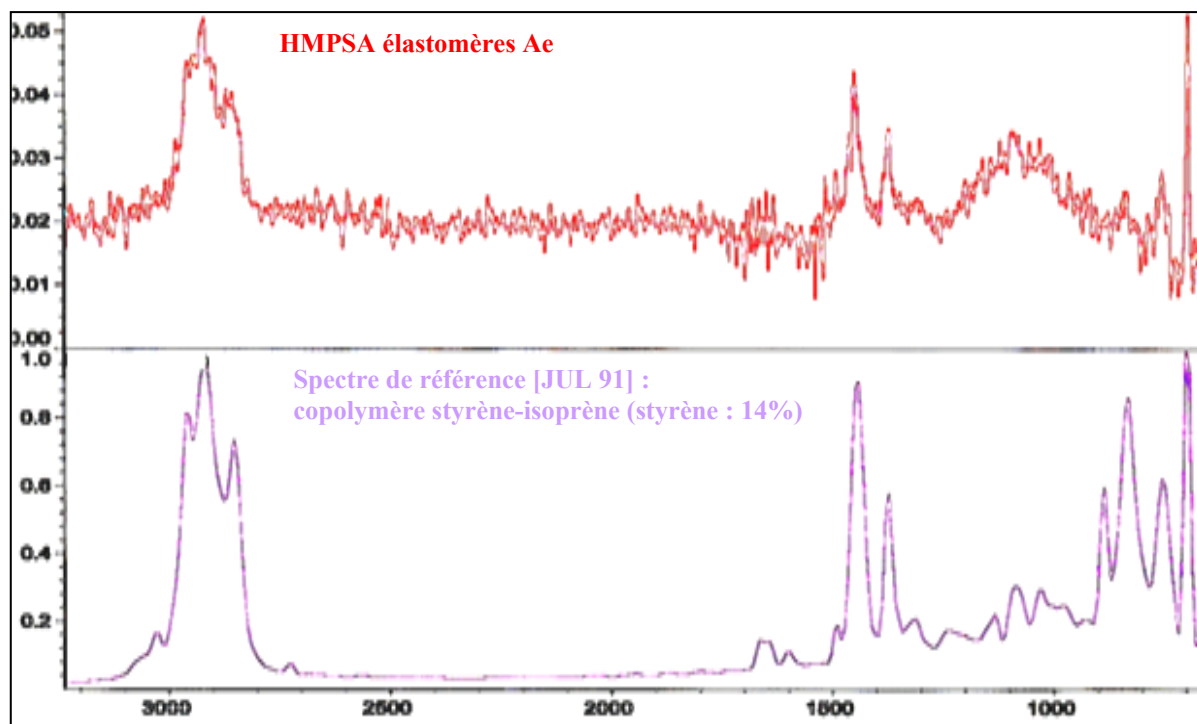


Fig. II.23 : Comparaison du spectre FTIR (ATR) du HMPSA élastomères Ae avec un spectre de référence d'un copolymère styrène-isoprène [JUL 91]

II.3.2.3 Etude de la composition d'extrême surface

Nous allons maintenant déterminer la composition de l'extrême surface des HMPSA élastomères afin de caractériser la surface adhésive susceptible d'être mise en contact avec le substrat. D'après les analyses par FTIR, nous devrions nous attendre à voir un spectre constitué uniquement du pic carbone, élément présent dans les copolymères styrènes et isoprènes (l'élément hydrogène étant indétectable par la méthode XPS). Le tableau II.2 représente l'analyse élémentaire semi-quantitative des échantillons de HMPSA élastomères.


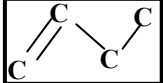
Les résultats mettent en évidence la présence d'atomes de silicium et d'oxygène qui auraient pour origine une contamination de la surface des cordons de colle par des produits siliconés. Ceux-ci pourraient provenir du papier qui protège les cordons de HMPSA élastomères avant leur mise en contact. En effet, ce type de papier est très souvent imprégné par des composés siliconés afin d'être facilement décollé des cordons de colle avant leur mise en contact sur le substrat. Nous analyserons les compositions chimiques générale et d'extrême surface du papier de protection (cf. § II.3.3) afin de confirmer cette hypothèse.

Composition élémentaire d'extrême surface	HMPSA élastomères Ae	HMPSA élastomères Be
Silicium (% _{at})	3,6 ± 0,2	2,5 ± 0,3
Oxygène (% _{at})	7,2 ± 0,3	4,4 ± 0,3
Carbone (% _{at})	89,2 ± 0,3	93,1 ± 0,4

Tab. II.2 : Fraction atomique des éléments présents à l'extrême surface des HMPSA élastomères

II.3.2.4 Schéma de l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères

Les données recueillies lors des analyses des cordons de HMPSA élastomères ont permis de définir un schéma d'organisation de leur extrême surface. Le tableau II.3 présente la légende des composés chimiques utilisée dans ce schéma. Les composés chimiques sont représentés par plusieurs icônes où sont présents les éléments servant de «marqueurs» lors des analyses XPS et ToF-SIMS.

Composés siliconés	
Chaînes carbonées (styrène-isoprène) des HMPSA élastomères	

Tab. II.3 : Légende des composés chimiques, utilisée dans le schéma d'extrême surface des HMPSA élastomères

La figure II.24 décrit la composition d'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères avant leur mise en contact avec le substrat. L'adhésif est schématisé par des chaînes carbonées (à base de copolymères styrène-isoprène-styrène) dans lesquelles sont distribués quelques composés siliconés, qui ont été détectés à l'extrême surface des cordons de colle (5 nm d'épaisseur par XPS).

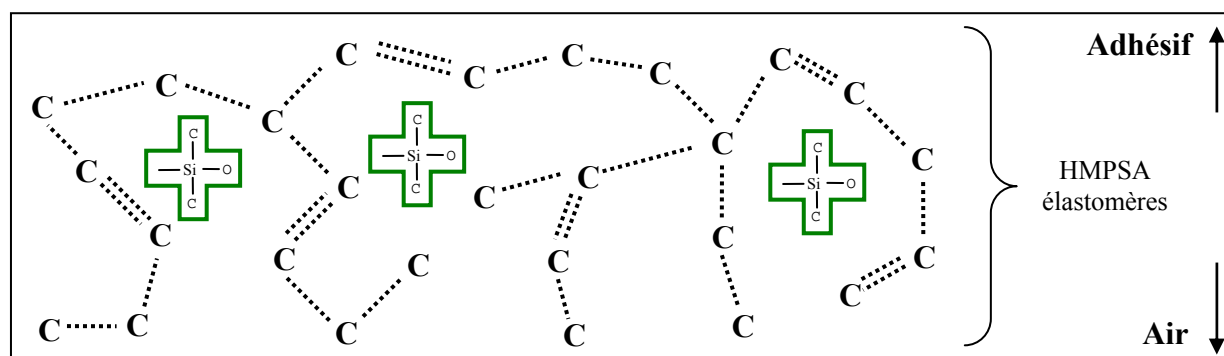


Fig. II.24 : Schéma de l'extrême surface d'un cordon de HMPSA élastomères

II.3.3 Caractérisation du papier de protection des HMPSA élastomères

II.3.3.1 Etude morphologique

La détection de produits siliconés à l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères nous a poussés à analyser plus précisément le papier de protection afin de déterminer s'il pouvait être la source de ces composés. L'observation au microscope optique du papier de protection, comme le montre la figure II.25, nous a simplement permis de visualiser les fibres de papier.

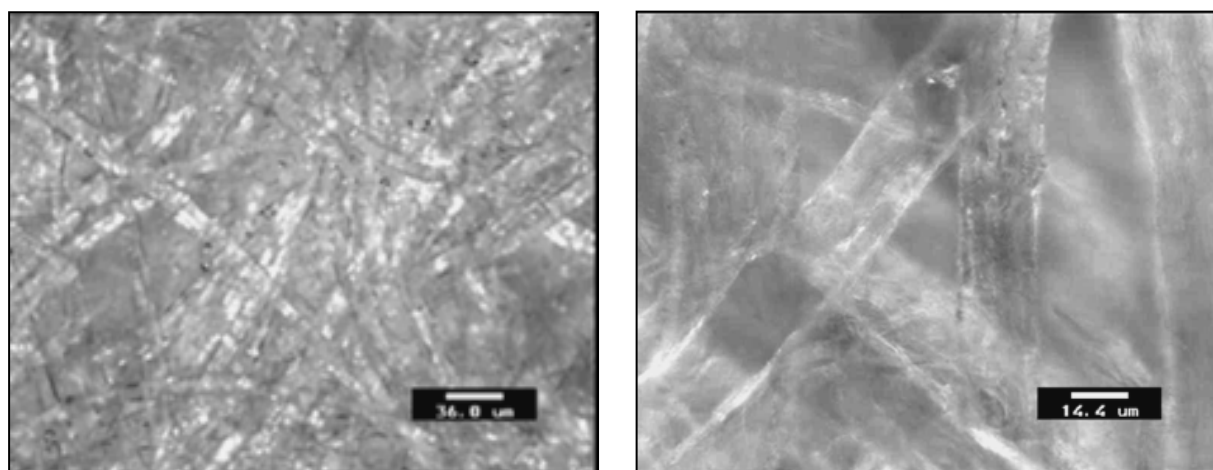


Fig. II.25 : Fibres du papier de protection observées au microscope optique

II.3.3.2 Etude de la composition chimique générale

La composition chimique générale du papier de protection a été analysée par spectroscopie infrarouge en mode ATR. L'analyse des pics détectés sur le spectre, représentée au tableau II.4 et à la figure II.26, met en évidence des pics caractéristiques des liaisons Si-O et Si-CH₃ qui confirment la présence de composés siliconés.

N°	Nombres d'onde $1/\lambda$ (cm ⁻¹)	Groupements chimiques associés
1	800	Si—H
2	860	Si—C
3	1000	Si—O—Si
4	1100	Si—O—R
5	1250	Si—CH ₃
6	2952	C—H (groupement —CH ₃)

Tab. II.4 : Attribution des pics relevés sur le spectre FTIR (ATR) du papier de protection

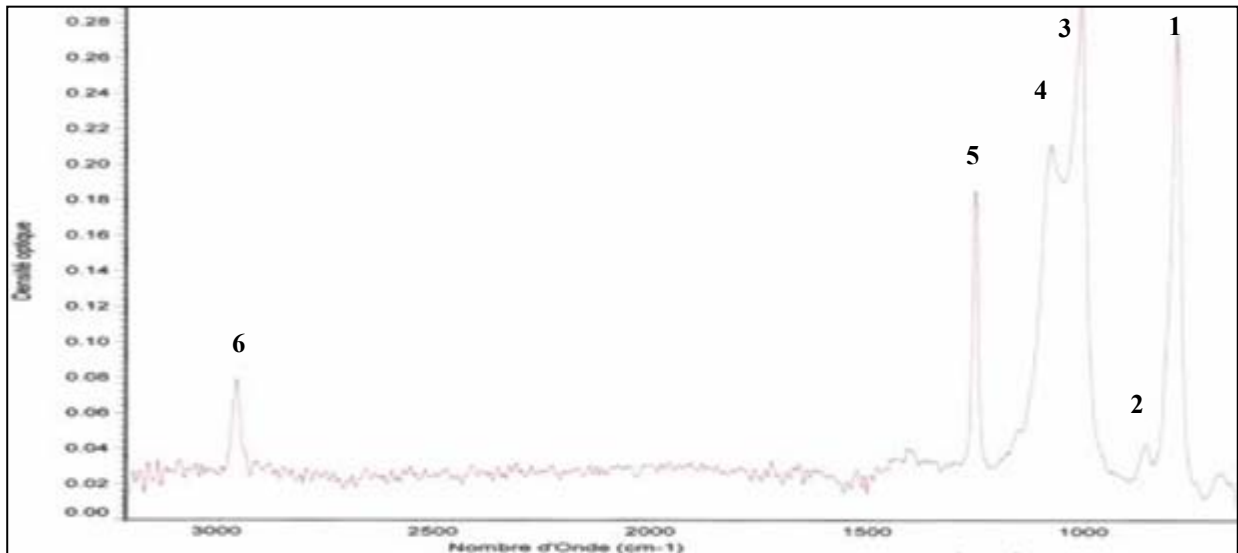


Fig. II.26 : Spectre FTIR (ATR) du papier de protection des cordons de HMPSA élastomères

La figure II.27, qui compare le spectre FTIR du papier de protection avec un spectre de référence de polydiméthylsiloxane [JUL 91], confirme que cette molécule est présente à la surface du papier. Ces produits siliconés, généralement utilisés pour empêcher une trop forte adhésion entre le papier et l'adhésif, peuvent donc polluer l'extrême surface du cordon de HMPSA élastomères avant sa mise en contact avec le substrat.

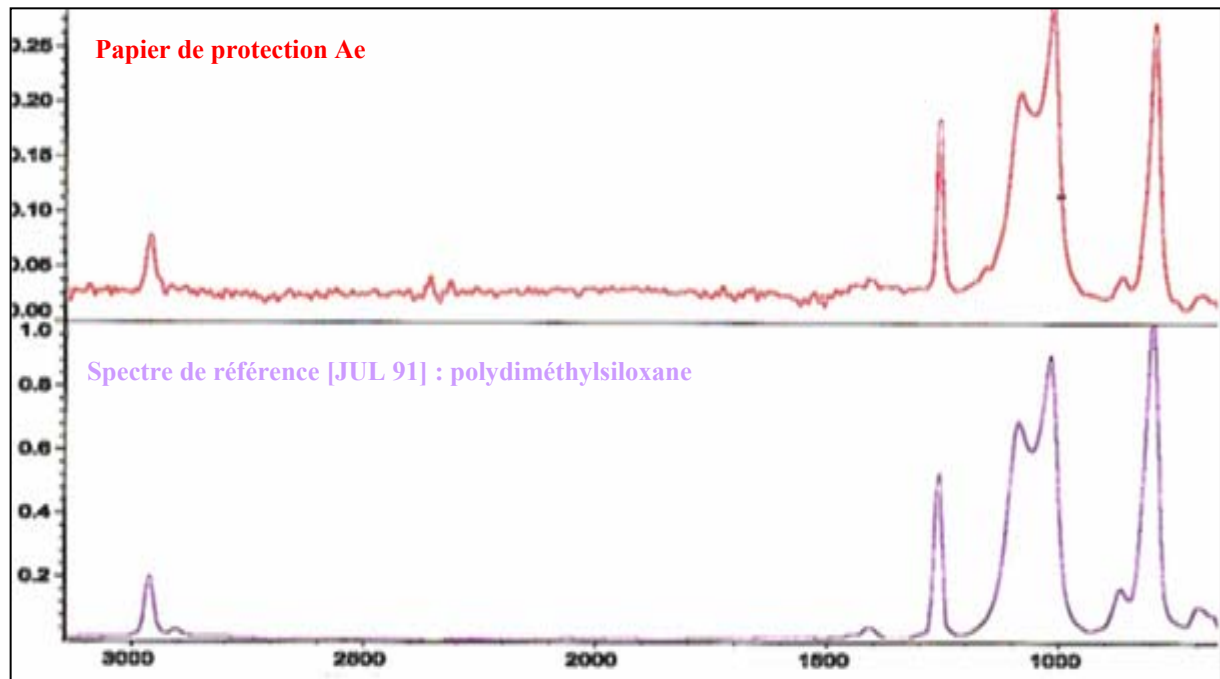


Fig. II.27 : Comparaison du spectre FTIR (ATR) du papier de protection de l'adhésif Ae avec un spectre de référence de polydiméthylsiloxane [JUL 91]

II.3.4 Caractérisation des mousses de renfort des feuilles d'étanchéité

II.3.4.1 Etude morphologique

L'aspect des deux mousses de renfort, provenant des fournisseurs de feuilles d'étanchéité (Ae et Be), est pratiquement identique. La figure II.28 représente un échantillon de mousse de renfort Be observé au microscope optique.

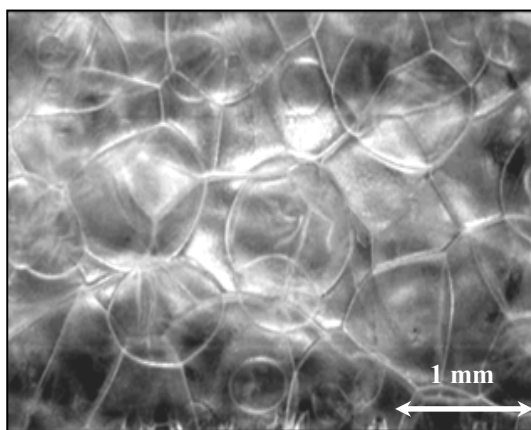


Fig. II.28 : Mousse de renfort Be observée au microscope optique

II.3.4.2 Etude de la composition chimique générale

II.3.4.2.1 Analyse par diffraction de rayons X

La composition générale des deux mousses de renfort a été donnée par les fournisseurs :

- mousse de renfort Ae : **35 % polyéthylène / 65 % polypropylène, densité : 45 kg/m³,**
- mousse de renfort Be : **100 % polypropylène, densité : 35 kg/m³.**

Des analyses par spectroscopie infrarouge (en mode ATR) ont été effectuées sur ces deux mousses de renfort afin de confirmer l'exactitude des informations données par les fournisseurs de feuilles d'étanchéité. Cependant, les échantillons ne réfléchissent pas suffisamment le faisceau incident et les spectres obtenus présentent un bruit de fond trop gênant pour caractériser leur composition chimique. Le polypropylène et le polyéthylène étant semi-cristallins, nous avons donc essayé de déterminer la nature des mousses de renfort par la méthode de diffraction des rayons X. Cette méthode est utilisée pour caractériser des matériaux cristallins ou semi-cristallins. La loi de Bragg (*équation II.5*) permet de relier les angles de diffraction aux distances interréticulaires des matériaux cristallins. Le diffractogramme enregistré donne l'intensité en fonction de l'angle 2θ .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (\text{Equation II.5})$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction,

λ est la longueur d'onde du rayonnement X (ici raie K_α du Cuivre : $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$),

d_{hkl} est la distance entre deux plans d'indices (hkl),

θ_B est l'angle de diffraction de Bragg.

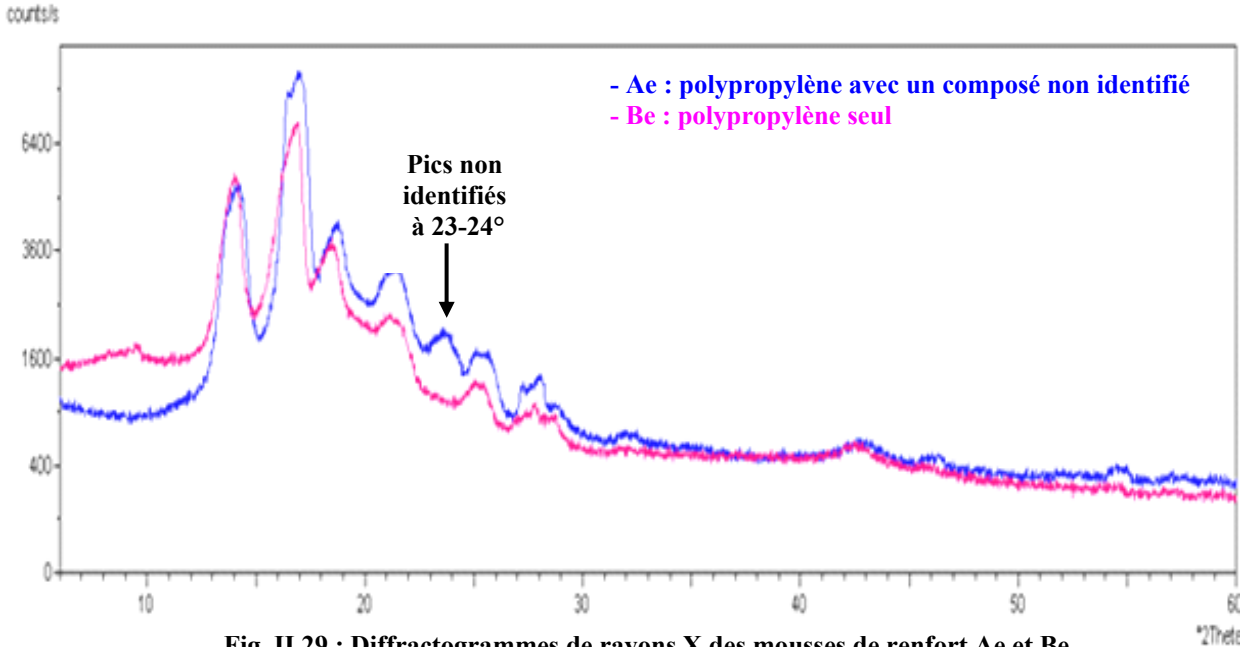


Fig. II.29 : Diffractogrammes de rayons X des mousses de renfort Ae et Be

La figure II.29 permet de comparer les diffractogrammes obtenus pour les deux mousses de renfort. Il apparaît que la mousse de renfort Be est seulement composée de polypropylène et que la mousse Ae est majoritairement composée de polypropylène. L'analyse plus fine de la mousse de renfort Ae souligne cependant la présence d'un autre composé (pics vers 23-24°), mais ne permet pas de confirmer la présence du polyéthylène (qui est normalement amorphe).

II.3.4.2.2 Analyse enthalpique différentielle

Des études par Analyse Enthalpique Différentielle (AED, DSC) ont ensuite été effectuées sur les deux mousses de renfort. Cette technique de caractérisation est utilisée pour mettre en évidence des réactions ou des transformations, exothermiques ou endothermiques, en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon. Ces réactions sont susceptibles de se produire au sein d'un matériau à température ambiante (isotherme) ou lors de montées ou de descentes en température. Une capsule contenant l'échantillon est disposée dans un premier four et une capsule de référence identique mais vide, est placée dans un second four. Le programme de montée en température imposé dans les deux fours par un générateur de puissance mesure la différence des puissances fournies entre la capsule contenant l'échantillon et celle contenant la référence.

Les résultats obtenus ont permis de valider les informations données par les fournisseurs. La figure II.30 présente les résultats obtenus en AED sous la forme de deux courbes distinctes de variation du flux de chaleur en fonction de la température imposée :

- **mousse de renfort Ae** : on observe sur la courbe deux pics élargis correspondant aux températures de fusion du polypropylène ($T_f=150^\circ\text{C}$) et du polyéthylène ($T_f=95^\circ\text{C}$) d'après les références bibliographiques. Le pic du polyéthylène est décalé vers une température plus basse du fait de la présence de polypropylène [BRA 99],
- **mousse de renfort Be** : on observe sur la courbe un seul pic élargi correspondant à la température de fusion du polypropylène ($T_f= 145^\circ\text{C}$) [BRA 99],

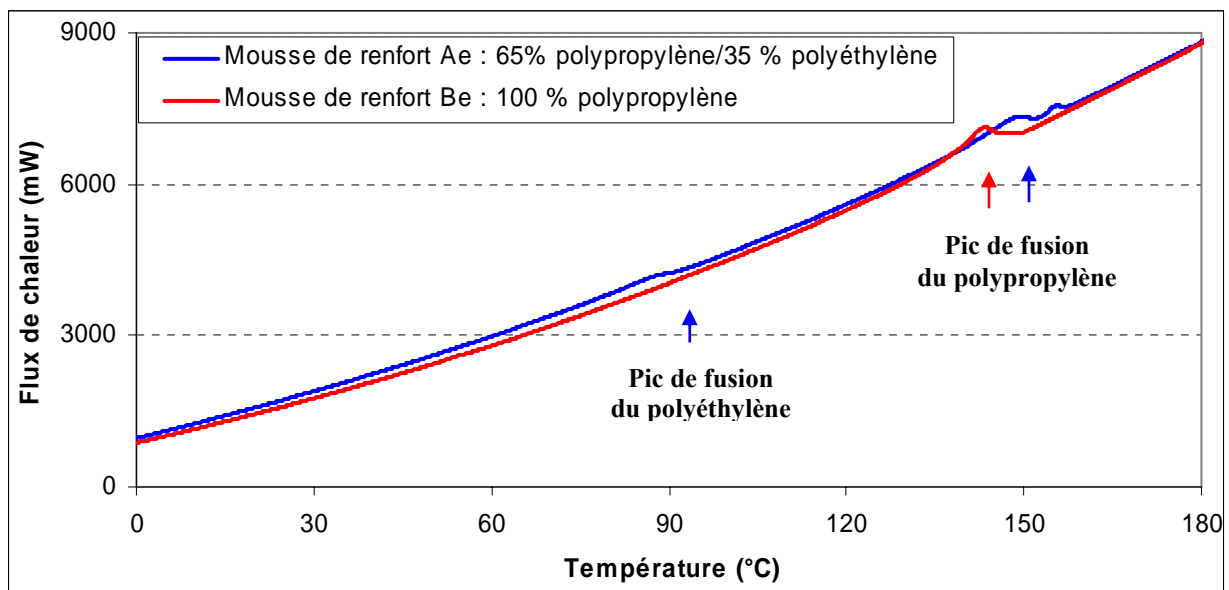


Fig. II.30 : Etude par AED des mousses de renfort Ae et Be, variation du flux de chaleur en fonction de la température imposée (masse analysée de 2,6 mg, montée en température : $10^\circ\text{C} / \text{min}$)

II.3.5 Conclusion

L'utilisation de plusieurs techniques d'analyse a permis de caractériser la morphologie, la composition générale et la chimie d'extrême surface des éléments constituant deux références de feuilles d'étanchéité collées avec des HMPSA élastomères et provenant chacune d'un fournisseur différent (Ae et Be). Le moussage à l'azote des cordons Be est plus homogène que pour Ae. Le cordon d'adhésif, déposé sur la mousse de renfort, a une composition générale identique quelque soit le fournisseur. Elle est similaire à celle évoquée par la littérature : composée de copolymères styrène-isoprène (cf. § II.2.2.1). Cependant, ces travaux ont révélé que des composés siliconés issus du papier de protection polluent en faible quantité l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères. Enfin, les analyses ont permis de confirmer les données issues des fournisseurs : la composition de la mousse de renfort varie selon la référence : c'est un mélange de mousses de polyéthylène et de polypropylène dans le cas Ae et une mousse de polypropylène seule dans le cas Be.

II.4 Caractérisation des PSA acryliques

II.4.1 Présentation générale des PSA acryliques étudiés

Deux types de mousses acryliques adhésives double-face, provenant chacune d'un fournisseur différent (Aa et Ba), ont été étudiés (cf. § II.2.2.2) :

- **Aa** : deux couches d'adhésifs acryliques sont déposées de part et d'autre d'une mousse en polyéthylène non collante,
- **Ba** : c'est l'ensemble de l'adhésif, et notamment la mousse, qui est à base d'acrylique.

II.4.2 Etude morphologique

La figure II.31 représente les surfaces des PSA acryliques (Aa et Ba) observées au microscope optique. La comparaison des images montre que la taille, la forme et la répartition des bulles de gaz dans la mousse adhésive sont différentes. A la surface des références Aa acryliques dans la masse, elles ont une forme ovale, sont plus grandes et ont une répartition moins homogène que les bulles de gaz, de forme ronde, situées à la surface des références Ba avec un renfort en mousse en polyéthylène.

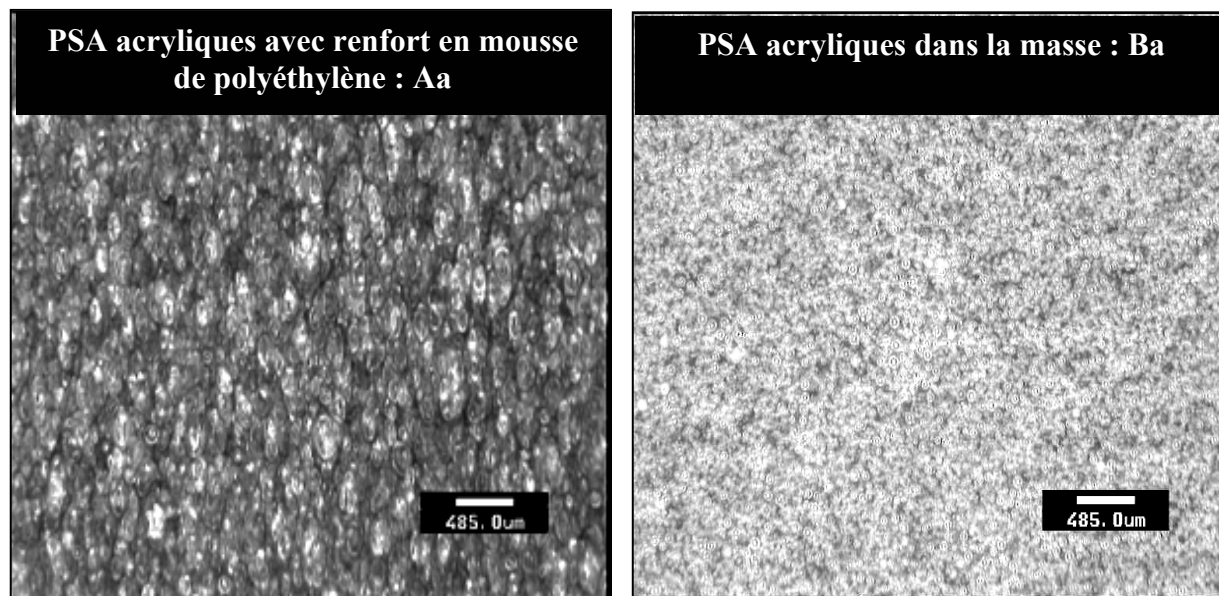


Fig. II.31 : Comparaison des surfaces observées au microscope optique des PSA acryliques avec mousse en polyéthylène (Aa) et des PSA acryliques dans la masse (Ba)

II.4.3 Etude de la composition chimique générale

Les deux PSA acryliques ont été étudiés par spectroscopie infrarouge (en mode ATR) afin de déterminer leur composition générale et de mettre en évidence de possibles différences entre les deux formulations. La figure II.32 montre qu'il n'existe pas de différence entre les deux adhésifs acryliques, quelle que soit la nature de la mousse (en polyéthylène ou en polyacrylique) et pour l'épaisseur analysée en spectroscopie infrarouge.

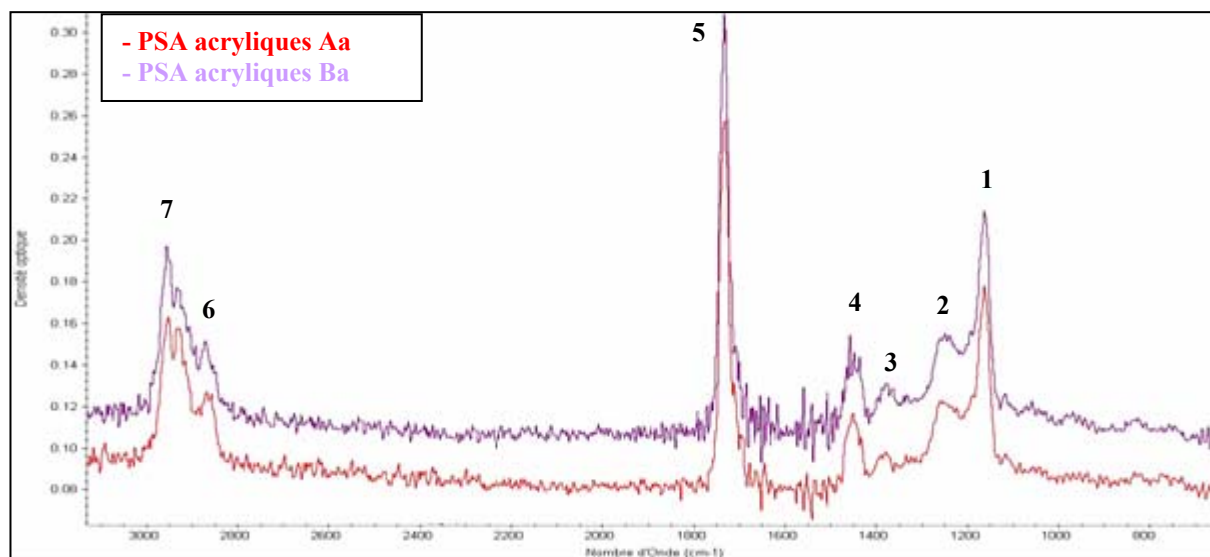


Fig. II.32 : Spectres FTIR (ATR) des PSA acryliques Aa et Ba

N°	Nombres d'onde $1/\lambda$ (cm^{-1})	Groupements chimiques associés
1	1160	C—O (ester —COO—C—)
2 / 3	1240 / 1380	C—O (ester —COO—C— ou acide —COOH)
4	1450	C—H (groupement —CH ₃)
5	1730	C=O (ester —COO—C— ou acide —COOH)
6	2850	C—H (groupement —CH ₂)
7	2950	C—H (groupement —CH ₃)

Tab. II.5 : Attribution des pics relevés sur les spectres FTIR (ATR) des PSA acryliques Aa et Ba

L'analyse des spectres infrarouges des PSA acryliques, présentée au tableau II.4, met en évidence une intensité importante des pics caractéristiques des fonctions carbonyles C=O (pic n°1, tab. II.5), esters R-COOR et acides carboxyliques R-COOH (pic n°5, tab. II.5).

La figure II.33 permet de comparer le spectre infrarouge du PSA acrylique Aa avec un spectre de référence d'un mélange de 95 %_(poids) de poly(acrylate de butyle) et de 5 %_(poids) d'acide acrylique [JUL 91]. Les différences entre les deux spectres sont faibles, confirmant les données issues de la littérature, c'est-à-dire que les PSA acryliques étudiés sont principalement composés de polyacrylate de butyle mélangé à de l'acide acrylique [MUS 03] (cf. § II.2.2.2).

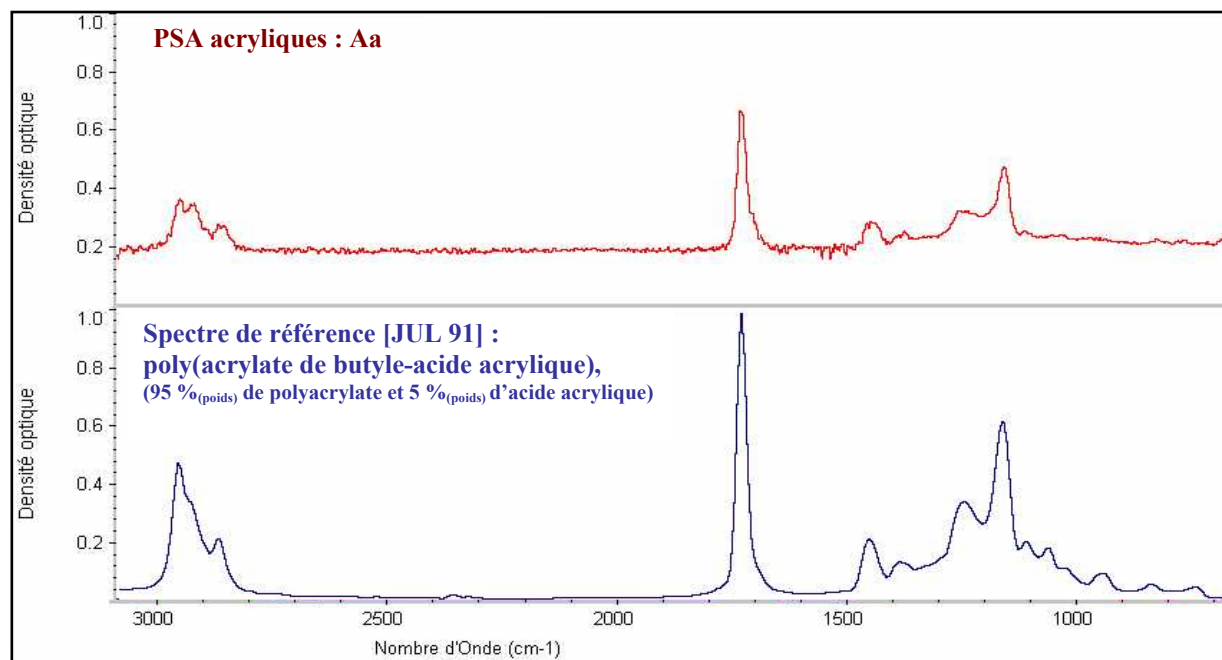


Fig. II.33 : Comparaison du spectre FTIR (ATR) de PSA acryliques Aa avec un spectre de référence du poly(acrylate de butyle – acide acrylique), avec respectivement 95 % de polyacrylate et 5 % d'acide acrylique (en poids) [JUL 91]

II.4.4 Etude de la composition d'extrême surface

Le tableau II.6 permet de comparer les analyses semi-quantitatives issues de l'étude par XPS de l'extrême surface des PSA acryliques Aa et Ba. Une grande quantité d'oxygène, élément présent dans les fonctions esters et acides carboxyliques, est détectée sur les deux PSA acryliques. Cependant, de faibles quantités d'azote sont observées sur l'adhésif Ba, sans que l'on puisse relier sa présence à un composé chimique particulier. L'extrême surface des deux adhésifs acryliques est légèrement différente : les PSA acryliques Ba ayant des composés azotés non identifiés en extrême surface et un taux d'oxygène légèrement plus important que les PSA acryliques Aa. Enfin, nous noterons la présence d'une pollution à base de composés siliconés issus du papier de protection (comme dans le cas de l'extrême surface des HMPSA élastomères). Les taux de silicium détectés varient du simple au double entre les deux références de cordons de PSA acryliques mais nous ne pouvons pas conclure, d'après les quelques analyses XPS réalisées (3 par types d'échantillons), si cette différence est représentative d'une plus faible pollution de l'extrême surface des références Ba par rapport aux références Aa.

Composition élémentaire d'extrême surface	PSA acryliques Aa	PSA acryliques Ba
Silicium (%_{at})	3,5 ± 0,3	1,9 ± 0,3
Azote (%_{at})	0,0 ± 0,0	0,8 ± 0,3
Oxygène (%_{at})	22,4 ± 0,3	24,4 ± 0,3
Carbone (%_{at})	74,1 ± 0,4	72,9 ± 0,4

Tab. II.6 : Fraction atomique des éléments présents à l'extrême surface des PSA acryliques

II.4.5 Conclusion

Deux types de PSA acryliques double-face, provenant chacun d'un fournisseur distinct (Aa et Ba) ont été étudiés. Structurellement, les PSA acryliques Aa sont constitués par deux couches d'adhésifs acryliques recouvrant une mousse de polyéthylène (non collante) alors que les PSA Ba sont acryliques dans la masse. Les observations au microscope optique ont montré que la taille, la forme et la répartition des cellules de gaz diffèrent selon le type de mousse acrylique adhésive double-face. Les deux adhésifs acryliques ont une même composition générale qui est proche d'un mélange de poly(acrylate de butyle) et d'acide acrylique, très souvent cité dans la littérature. L'analyse de l'extrême surface a montré que les adhésifs Ba sont légèrement plus oxygénés que les adhésifs Aa et comportent une faible quantité de composés azotés non identifiés à leur surface et qui n'ont pas été détectés sur les adhésifs Aa. Enfin, les analyses par XPS ont révélé que les extrêmes surfaces des deux références de PSA acryliques étaient polluées par des composés siliconés provenant du papier de protection : phénomène déjà détecté à l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères.

L'incertitude concernant la nature de ces composés azotés et le fait que les réseaux des deux PSA acryliques soient composés d'atomes de carbone et d'oxygène ne nous ont pas permis de déterminer un schéma satisfaisant et exploitable de l'organisation d'extrême surface des PSA acryliques, comme nous l'avions fait précédemment pour les HMPSA élastomères (cf. fig. II.24, § II.3.2.4).

II.5 Etude du comportement mécanique des PSA lors de la mise au point d'un essai de pelage

II.5.1 Introduction

Avant d'étudier l'influence de la composition des surfaces de finitions peintures sur l'adhérence des PSA (cf. § III), nous allons étudier et comparer l'adhérence des deux familles d'adhésifs (HMPSA élastomères et PSA acryliques) sur une surface de référence. Des essais de pelage préliminaires avaient démontré que l'adhérence des PSA était satisfaisante et reproductible sur un substrat constitué d'une tôle en acier recouverte par une couche de cataphorèse (ce revêtement est réticulé avant l'application des couches de finition). Nous avons donc étudié sous un aspect mécanique, le comportement des deux familles de PSA lors d'un essai de pelage à 90° sur une tôle en acier recouverte d'une couche de cataphorèse.

Après avoir caractérisé les propriétés physico-chimiques de la surface de cataphorèse, nous présenterons les essais de pelage effectués sur les adhésifs par l'intermédiaire d'un schéma et de quelques photographies des cordons d'adhésifs.

Pour chaque référence de HMPSA élastomères et de PSA acryliques (cf. § II.3.2 et II.4), la dissipation locale de l'énergie sera mise en relation avec la déformation des fibrilles de l'adhésif visualisée grâce à une caméra rapide. Des lois de comportement seront obtenues en analysant de manière différentielle les variations de la force de pelage engendrées par des bandelettes d'aluminium interposées entre l'adhésif et le substrat et produisant une réduction de la longueur du coude de flexion.

Grâce à l'observation par microscopie optique de l'interface entre les PSA et un substrat en verre, nous calculerons ensuite l'aire de contact entre la colle et le substrat afin de déterminer la relation entre celle-ci et le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage. Par ailleurs, des essais de pelage seront réalisés en faisant varier la force de mise en contact et la vitesse de décollement des PSA afin de déterminer les influences respectives de ces deux paramètres expérimentaux sur la valeur de G .

Enfin, dans le cas particulier des feuilles d'étanchéité, nous discuterons de la validité de la méthode de détermination du taux de restitution de l'énergie en estimant l'influence de la déformation de la mousse de renfort sur la valeur du taux de restitution de l'énergie obtenue lors des essais de pelage à 90°.

II.5.2 Présentation du système étudié lors du pelage des PSA sur la cataphorèse

II.5.2.1 Caractérisation du substrat de référence : la cataphorèse

II.5.2.1.1 Définition

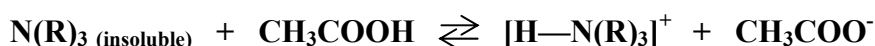
D'après la littérature, la couche anticorrosion de cataphorèse désigne l'électrodéposition cationique d'un revêtement organique filmogène, sous l'effet d'une différence de potentiel et des réactions d'électrolyse de l'eau. Plus de 98 % des carrosseries automobiles sont aujourd'hui recouvertes d'une couche de protection à base de cataphorèse. Ce revêtement polymère constitue une remarquable protection contre la corrosion et présente les avantages d'être assez rapide à mettre en œuvre (150 à 250 secondes) et d'avoir un faible impact sur l'environnement en terme d'émission de composés volatiles [ORA 00]. Comme le substrat (tôle) se situe à la cathode, il n'y a pas dissolution métallique de celui-ci (contrairement à l'électrophorèse). Enfin, l'autolimitation du flux du courant par augmentation de la résistance du film de cataphorèse uniformise son épaisseur [JAC 94].

La cataphorèse est composée de résine comprenant des groupements époxy et est chargée électriquement afin de migrer sous l'effet du champ électrique et de se déposer sur la tôle d'acier disposée à la cathode. Les principaux composants du revêtement sont [KEN 00] :

- un **liant** principal à base de polymère cationique,
- une **pâte pigmentaire** enrobée dans la résine cationique,
- du **solvant organique** à base d'éther glycol,
- de l'**eau déminéralisée** qui constitue le milieu d'électrolyse.

Le polymère cationique est une résine époxydique polyaminée ($N(R)_3$) et protonée par un monoacide faible (CH_3COOH). Les réactions de cataphorèse se produisent comme suit [ALM 03] :

à l'**anode**, il y a dissociation du polymère et solubilisation de la résine par neutralisation grâce à des acides organiques (acides formiques ou acétiques) :



à la **cathode**, les particules de résine chargée sont attirées et se retrouvent sur la carrosserie. Elles coagulent sous l'effet du pH :



Ainsi, à l'interface cathode/revêtement, le polymère cationique réagit avec les ions OH^- (pH = 11 à 12), ce qui permet la coagulation du revêtement sur la cathode (tôle de la carrosserie). La couche électrodéposée ensuite réticulée à 160-200°C pendant 30 min [KEN 00] en utilisant des isocyanates bloqués [ALM 03].

Afin de confirmer ces informations et de caractériser précisément les propriétés physico-chimiques de surface, des études de la rugosité de surface et des compositions générale et d'extrême surface ont été entreprises.

II.5.2.1.2 Etude morphologique

La couche de cataphorèse a un aspect mat et uniforme à l'œil nu. Les figures II.34 et II.35 représente sa surface observée au microscope optique et au microscope électronique à balayage. Les observations suggèrent que la cataphorèse présente une certaine rugosité mais sans pouvoir déterminer son importance.

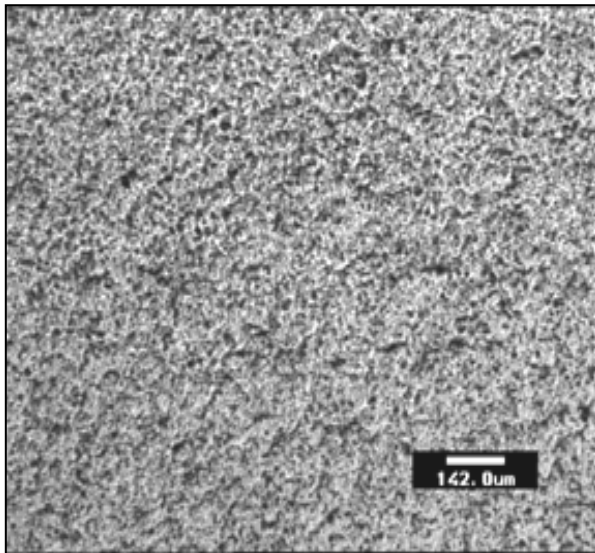


Fig. II.34 : Observation par microscopie optique de la surface de cataphorèse

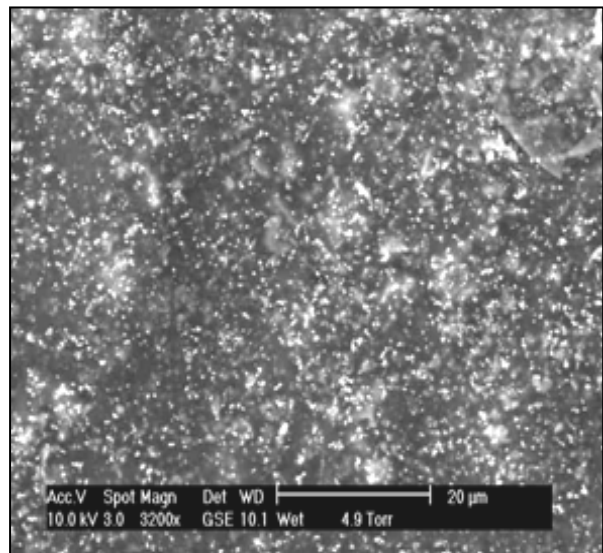


Fig. II.35 : Observation de la surface de cataphorèse par MEB en mode environnemental

L'étude de la surface s'est poursuivie par des mesures de rugosité. La figure II.36 représente un exemple de profil de rugosité effectué avec un profilomètre sur 1 mm de longueur. Cinq échantillons de cataphorèse ont été analysés. Les résultats présentés dans le tableau II.7 donnent une rugosité moyenne (R_a) de 0,24 μm et une rugosité totale (R_t) de 1,65 μm , confirmant l'impression de rugosité obtenue au microscope.

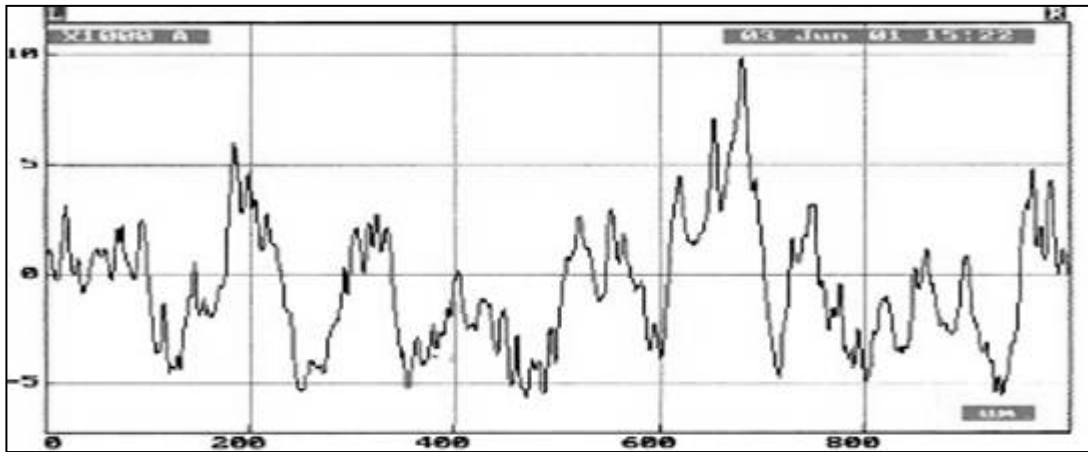


Fig. II.36 : Profil de rugosité de la surface de cataphorèse

Types de mesures	Moyenne sur 5 échantillons (μm)
Rugosité moyenne (Ra)	$0,24 \pm 0,03$
Rugosité totale (Rt)	$1,65 \pm 0,40$

Tab. II.7 : Rugosités moyenne et totale de la surface de cataphorèse

II.5.2.1.3 Etude de la composition chimique générale

La figure II.37 représente un spectre EDS de la surface de la cataphorèse et le tableau II.8 représente les résultats de l'analyse semi-quantitative. Le plomb et le zinc sont détectés en faibles quantités et sont destinés à protéger le substrat de la corrosion. Le carbone et l'oxygène sont présents dans le liant organique époxydique. Enfin, le titane et le silicium caractérisent la pâte pigmentaire qui contient de grandes quantités de dioxyde de titane (TiO_2) et de silice (SiO_2).

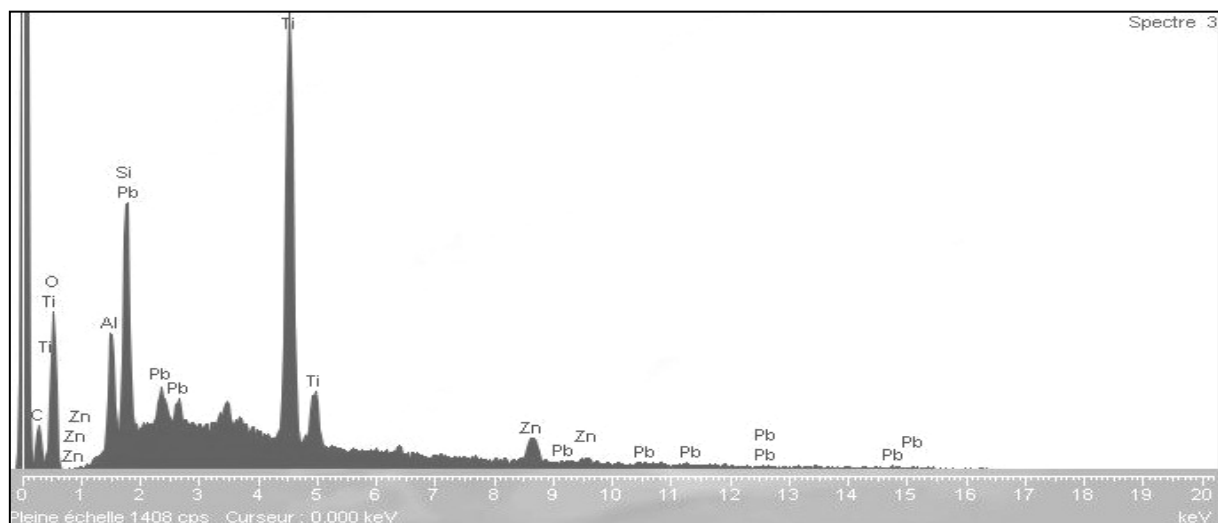


Fig. II.37 : Spectre EDS de la surface de la cataphorèse

Eléments détectés en microanalyse X	Analyse élémentaire (% _{at})
Plomb (Pb)	5,5 ± 0,5
Zinc (Zn)	7,0 ± 0,3
Silicium (Si)	7,5 ± 0,5
Carbone (C)	15,0 ± 1,0
Titane (Ti)	29,0 ± 0,3
Oxygène (O)	36,0 ± 1,0

Tab. II.8 : Composition élémentaire du premier µm de la surface de cataphorèse (microanalyse X)

La composition chimique de la cataphorèse a ensuite été étudiée par spectroscopie infrarouge. Le tableau II.9 et la figure II.38 représentent un exemple de spectre de la cataphorèse et l'attribution des pics répertoriés.

Nombres d'onde $1/\lambda$ (cm ⁻¹)	Groupements chimiques associés
2974	C—H dans —CH ₃
2934	C—H dans —CH ₂
1732	C=O dans ester
1607	C=C dans un cycle aromatique
1509	C=CH dans un cycle aromatique
1458	C=C dans un cycle aromatique
1415	N—H
1305	O—H dans —C—OH
1234	C—O—C dans le groupement époxy
1094 / 1183	C—O
1012 / 1036	C—O
915	C—O—C dans le groupement époxy
755 / 829	C—H dans le cycle aromatique

Tab. II.9 : Attribution des pics relevés sur le spectre FTIR (ATR) de la cataphorèse

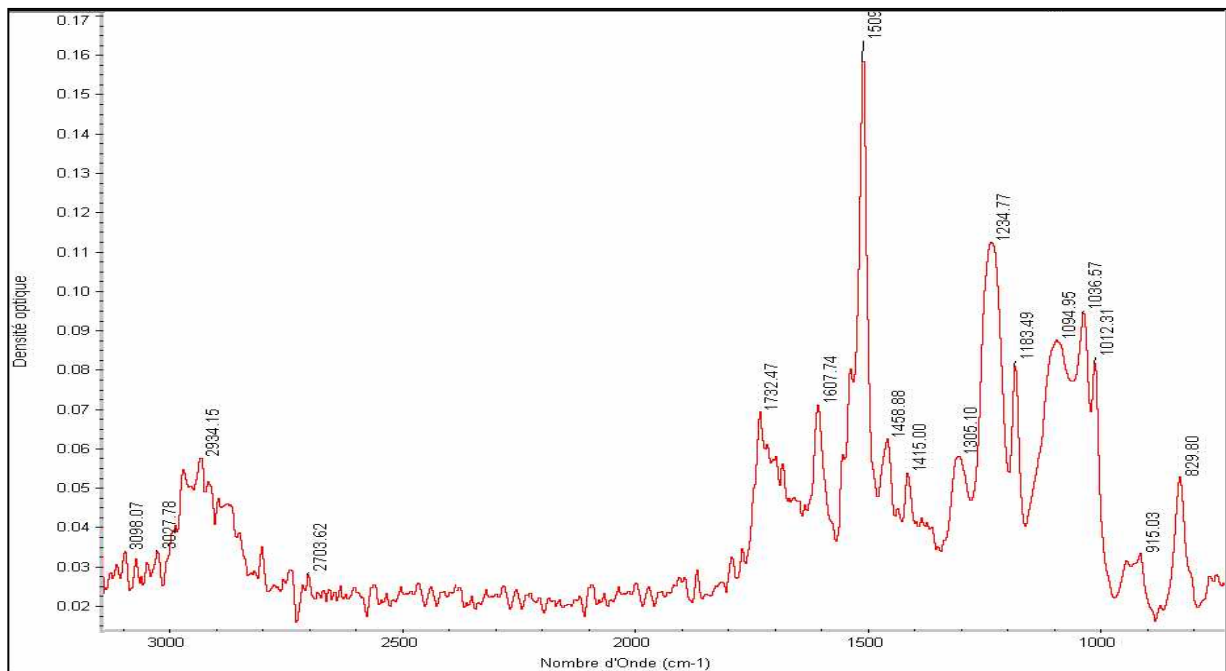


Fig. II.38 : Spectre FTIR (ATR) de la surface de cataphorèse

Les pics détectés en FTIR sont caractéristiques de la présence de résine époxy bisphénol A (le bisphénol A s'appelle aussi : 4,4 isopropylidène diphenyl). La détection d'une bande infrarouge à 915 cm^{-1} montre la présence de fonctions époxy. Ce résultat signifie que la polymérisation est incomplète ou, plus logiquement, que le rapport stoechiométrique initial n'était pas égal à un et donc que le nombre de fonctions époxy était excédentaire, expliquant ainsi leur détection après réticulation.

La figure II.39 représente la molécule de résine époxy bisphénol A qui est composée de fonctions **époxy** et de **groupements bisphénols** réticulés par des **amines (le groupement R peut être constitué de fonctions uréthanes)**. Ces résultats confirment les données issues de la recherche bibliographique (cf. § II.5.2.1.1). Aucune liaison liée au TiO_2 ou au SiO_2 ne peut être mise en évidence, ce qui montrerait que ces composés sont recouverts par une qu'une couche de liant comme dans le cas de la laque blanc banquise.

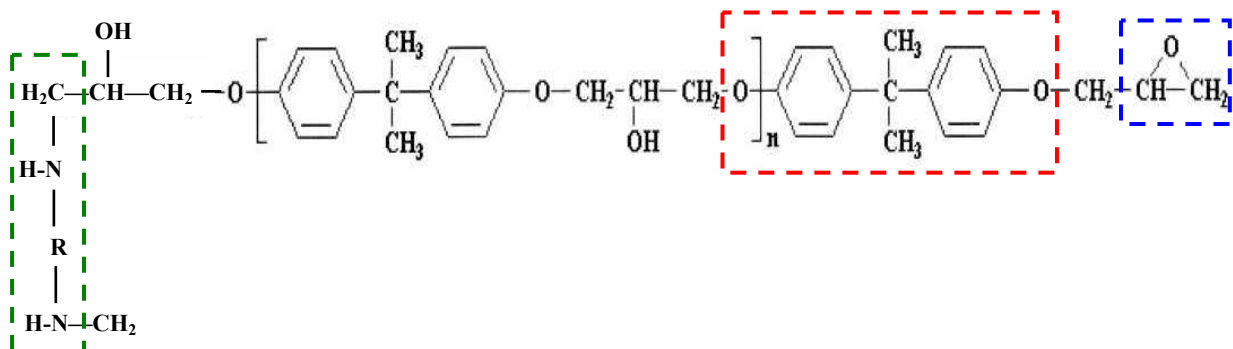


Fig. II.39 : Chaîne de résine époxy bisphénol A réticulée par des groupements amines (Ether-bis (époxy-2,3-propyle(diglycidyl) d'isopropylène-4,4-diphényl))

II.5.2.1.4 Etude de la composition d'extrême surface

Après avoir déterminé la composition chimique générale de la cataphorèse, nous avons étudié sa composition d'extrême surface par XPS afin de détecter d'éventuelles modifications par rapport aux résultats obtenus par EDS.

Eléments détectés en XPS	Composition atomique (% _{at})
Azote (% _{at})	4,4 ± 0,4
Oxygène (% _{at})	17,6 ± 0,2
Carbone (% _{at})	78,0 ± 0,4

Tab. II.10 : Fraction atomique des éléments présents à l'extrême surface de la cataphorèse

L'analyse de trois échantillons a montré que seuls l'oxygène, l'azote et le carbone avaient été détectés à l'extrême surface. Le liant organique recouvre, tout au moins à l'extrême surface de la cataphorèse, la pâte pigmentaire et les éléments anti-corrosion car le titane, le plomb, le silicium et le zinc n'ont pas été détectés. Le tableau II.10 représente les fractions atomiques d'oxygène, d'azote et de carbone obtenues en extrême surface.

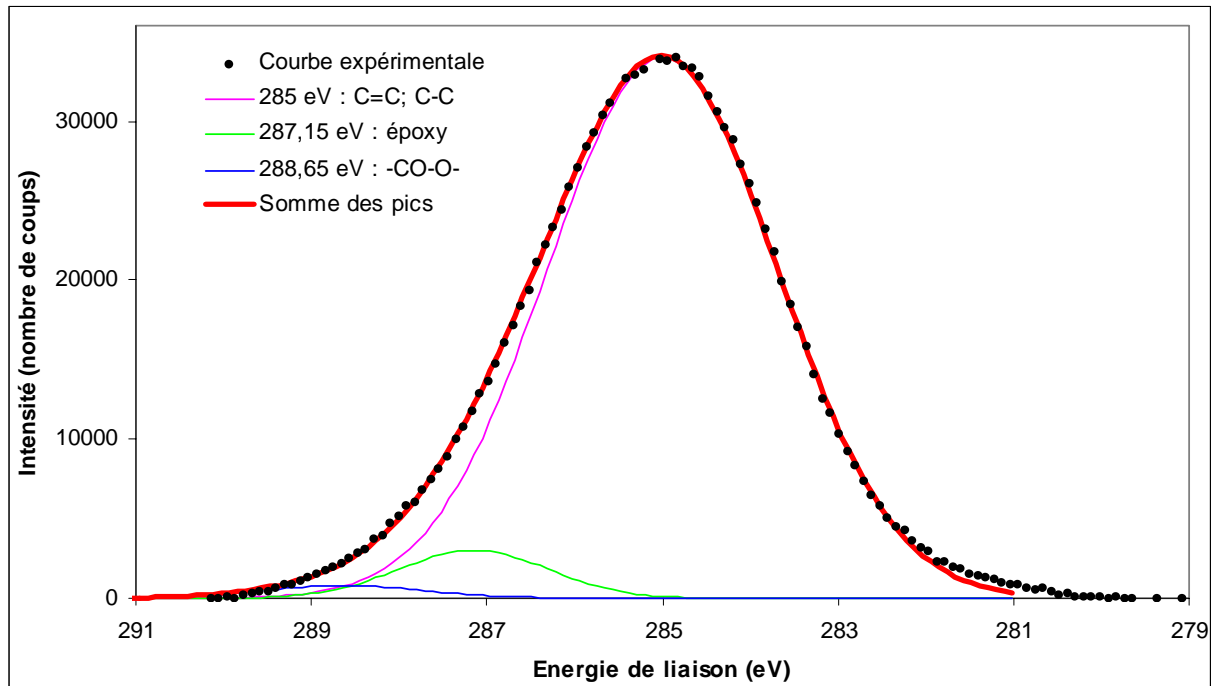


Fig. II.40 : Exemple de décomposition du pic XPS du carbone de la cataphorèse

La décomposition du pic carbone a mis en évidence des groupements époxy du liant organique présents en surface, ce qui confirme la détection de cette liaison obtenue par spectroscopie infrarouge. La figure II.40 et le tableau II.11 représentent un exemple de décomposition de pic carbone due à la présence des liaisons C—C, O—C=O, et C—O—C (époxy), ce qui confirme les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge. Comme nous ne connaissons pas la composition chimique précise de la cataphorèse, il est difficile de comparer les données issues des analyses (cf. tab. II.8 et II.9, § II.5.2.1.3) avec une formulation théorique.

Décomposition du pic carbone	Type de liaison	Concentration (% _{at})
285 eV	C=C et C—C	85
287,15 eV	C—O—C (époxy)	10
288,65 eV	—CO—O—	5

Tab. II.11 : Décomposition du pic carbone obtenu par analyse XPS de l'extrême surface de la cataphorèse

II.5.2.1.5 Conclusion

L'étude profilométrique a montré une faible rugosité de la surface de la cataphorèse mais qui n'est pas négligeable. Les analyses de la composition générale par EDS et FTIR ont confirmé les données bibliographiques. La cataphorèse est composée d'un liant organique époxydique qui est mélangée à une pâte pigmentaire composée de dioxyde de titane et à des éléments tels que le plomb et le zinc. L'étude de la composition par XPS a mis en évidence que seul le liant époxydique était détectable en extrême surface et qu'il recouvrait les autres éléments présents dans la cataphorèse.

II.5.2.2 Présentation du pelage des PSA

II.5.2.2.1 Dispositif expérimental

Le test de pelage permet de mesurer la force nécessaire pour décoller un d'adhésif d'un substrat sous un angle fixé (90° dans le cadre de cette étude). Les PSA sont collés sur le substrat par une mise en contact dynamique grâce à des rouleaux de 50 mm de rayon dont la masse est comprise entre 300 g et 6200 g. Par commodité nous prendrons un facteur 10 pour tenir compte de la gravité, la force appliquée variera donc de 30 à 62 N. La majorité des essais a été effectuée avec un rouleau taré à 3300 g, soit avec une force appliquée d'environ 33 N. Le rouleau est appliqué sur les HMPSA élastomères et les PSA acryliques à une vitesse constante de 10 mm/s. Le pelage est toujours effectué à température ambiante, 10 minutes après la mise en contact.

Le montage expérimental présenté figure II.41 est constitué d'un «chariot», attaché à la machine de traction (Dartec). Le couple plaque de substrat/cordon de colle est ensuite déposé sur le chariot. Le cordon d'adhésif est légèrement plus grand que la plaque de substrat pour être attaché au capteur de force (d'une capacité maximale de 100 N) de la machine de traction. Un système de poulie permet d'effectuer le pelage à 90° à une vitesse constante de 100 mm/min. Notons que cette vitesse a été majoritairement utilisée lors de nos essais d'adhérence de PSA sur la cataphorèse et les peintures automobiles car elle correspond à la vitesse utilisée par l'industriel pour ces essais de validation et car elle permet d'effectuer un assez grand nombre de mesures lors des campagnes d'essais.

Nous avons travaillé à une température proche de 25°C et en utilisant la même durée de mise en contact pour nous assurer de la reproductibilité des résultats. Nous n'avons pas tenu compte de l'humidité ambiante car ce paramètre aurait nécessité la mise en œuvre complexe d'une chambre à humidité constante autour de la machine de traction. Cependant, nos essais ayant été réalisés à différents moments de l'année et en utilisant au moins dix mesures par échantillons, nous pouvons en déduire que l'influence de l'humidité ambiante sur la valeur du taux de restitution de l'énergie est contenue dans la barre d'incertitude.

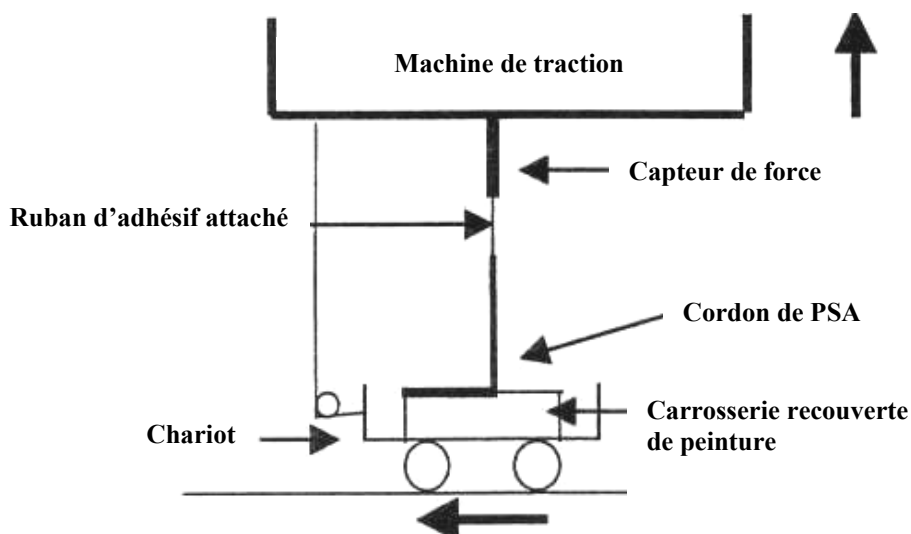


Fig. II.41 : Dispositif expérimental de pelage à 90°

Une courbe : force de rupture en fonction du déplacement est obtenue (cf. fig. II.7, § II.2.3.2). La force mesurée lors du régime permanent permet de caractériser précisément l'adhérence sur le substrat et d'obtenir le taux de restitution de l'énergie (G), caractérisant l'adhérence des PSA. G est égal à la force de rupture F_r mesurée lors du régime permanent sur les courbes de pelage (cf. fig. II.7, § II.2.3.2) et par unité de largeur b décollée (5 mm quel que soit l'adhésif). Le pelage à 90° d'un PSA peut être schématisé par la déformation, plus ou moins importante, de l'adhésif qui s'étire sous l'impulsion du mouvement de traction en formant des fibrilles, comme le représente la figure II.42.

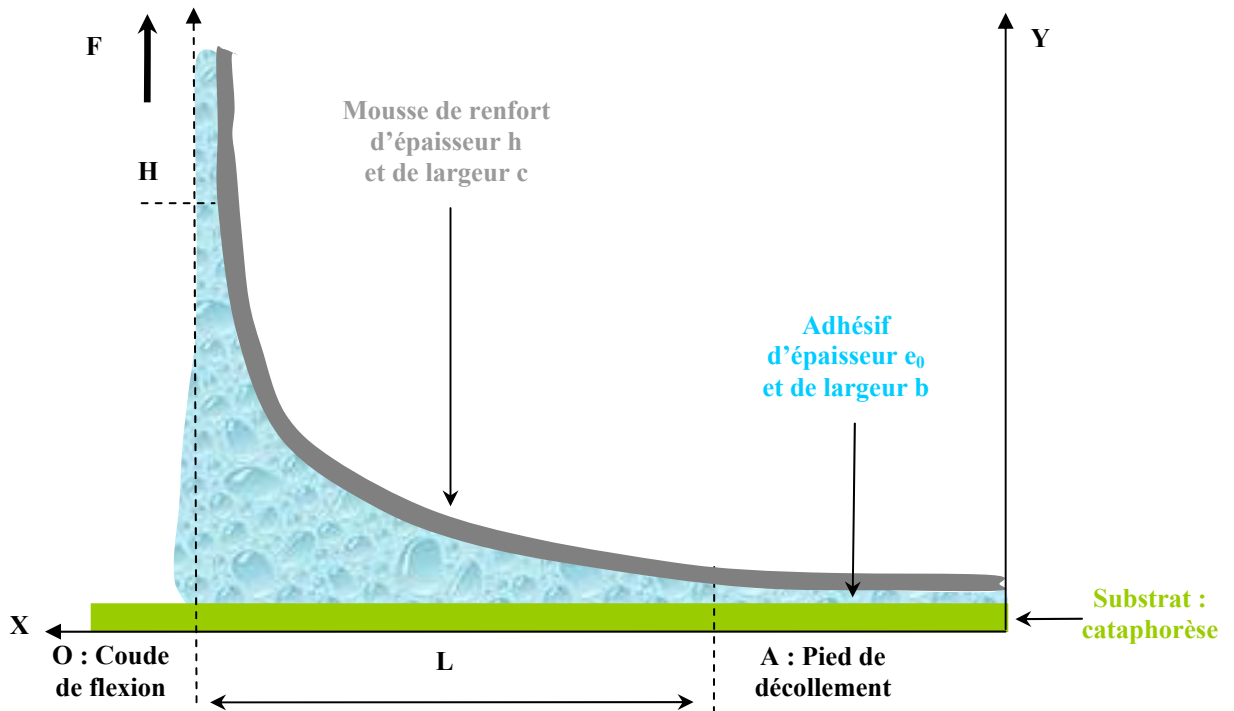


Fig. II.42 : Schéma d'un essai de pelage de PSA effectué sur la cataphorèse

Sur cette figure, le point O correspond au début du coude de flexion, caractéristique de la propagation de la fissure à l'interface adhésif / substrat (ici, de la cataphorèse). Le point A représente le pied de décollement, c'est-à-dire le point où les fibrilles de l'adhésif commencent à s'étirer. Le segment OA (de longueur L) est caractéristique de la déformation de l'adhésif sous l'effet du mouvement de pelage. Enfin, le point H correspond à l'endroit où l'épaisseur du cordon de colle reprend sa valeur initiale d'avant pelage (2 mm dans le cas des HMPSA élastomères et 1 mm dans le cas des PSA acryliques).

Les deux photographies de la figure II.43 représentent la déformation des adhésifs élastomères et acryliques lors d'un essai de pelage à 90° . Les fibrilles, caractéristiques de l'étirement des cordons de colle, apparaissent entre le cordon et la surface de cataphorèse dans la direction de pelage. En comparant le pelage des deux familles d'adhésifs, on s'aperçoit que les profils d'élongation sont assez identiques, mais aussi que les fibrilles des HMPSA élastomères semblent beaucoup plus longues que celles des PSA acryliques.

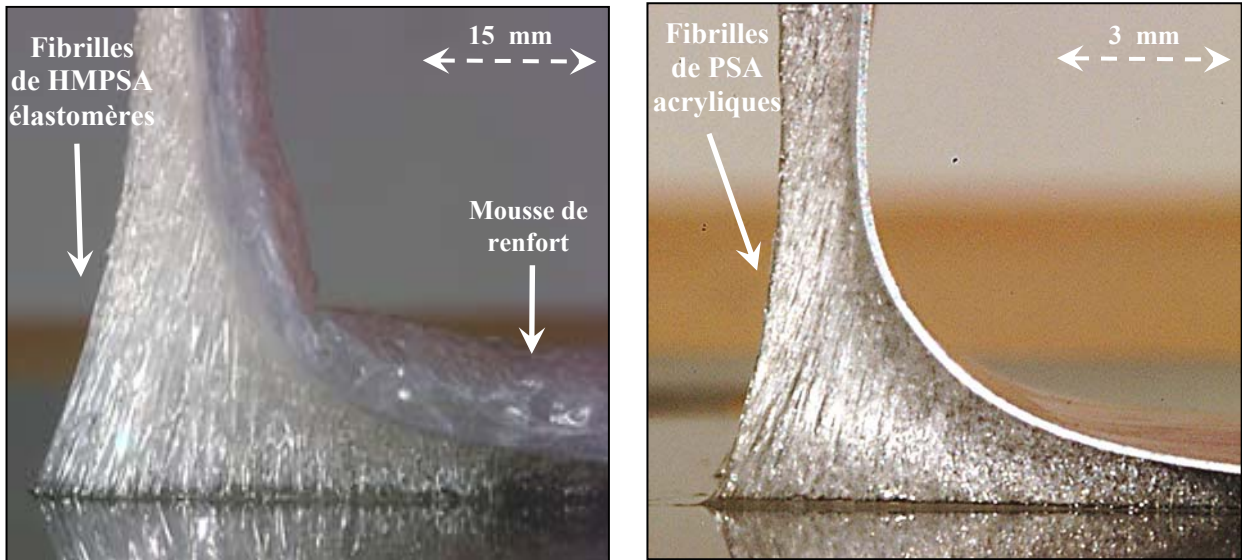


Fig. II.43 : Photographies de la déformation des HMPSA élastomères (à gauche) et des PSA acryliques (à droite) lors du pelage à 90° sur la cataphorèse

II.5.2.2.2 Visualisation d'un essai de pelage par la caméra rapide

L'utilisation d'une caméra rapide, prenant des images toutes les 5 ms, nous a permis d'observer les profils d'élongation tout au long du processus de décollement des PSA. La figure II.44 représente un exemple de photographie obtenue lors du pelage de l'ensemble : cordon de HMPSA élastomères + mousse de renfort (les points O, A et H sont définis dans le schéma de la figure II.42). La figure II.45 présente une vue de dessus de la zone du coude de flexion lors du pelage, l'étirement de la colle sous forme de fibrilles est alors bien visible.

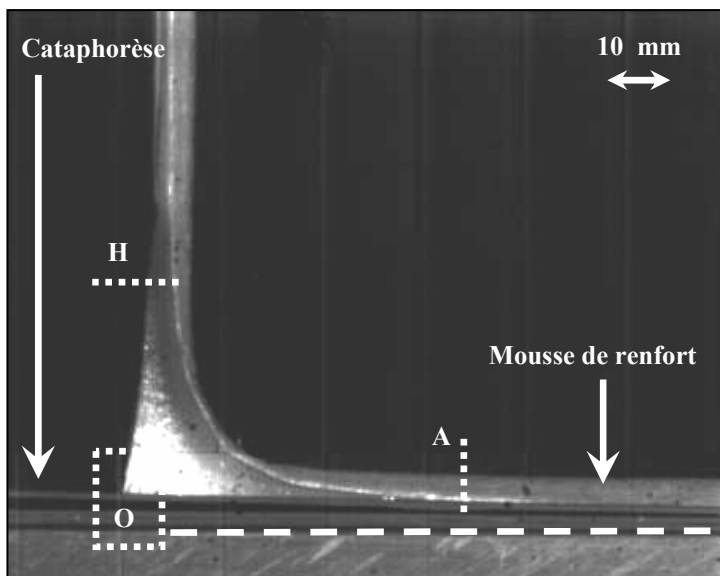


Fig. II.44 : Observation par caméra rapide de l'allongement des fibrilles lors du pelage de HMPSA élastomères

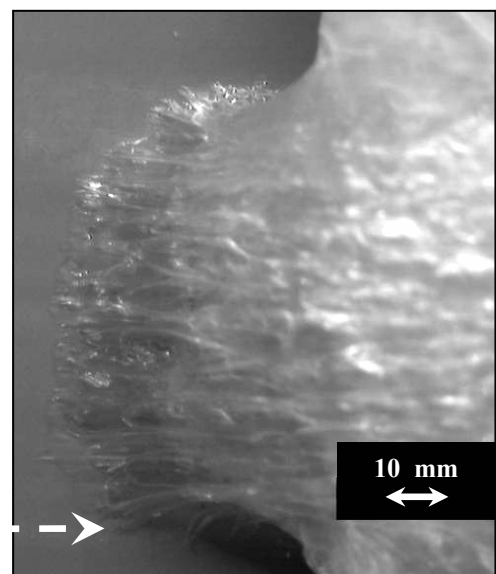


Fig. II.45 : Vue de dessus du coude de flexion lors du pelage de HMPSA élastomères

Dans le cas du pelage des HMPSA élastomères et des PSA acryliques sur la cataphorèse et d'après les observations, il y a une rupture cohésive dans l'adhésif. Nous sommes donc dans le cas n°3 proposé par Creton [CRE 03] (cf. § II.2.3.5). L'énergie d'adhésion est élevée et uniquement influencée par la formation de fibrilles à l'interface avec le substrat et par l'extension maximale.

II.5.3 Relation entre la dissipation locale de l'énergie et la déformation des PSA

II.5.3.1 Déformation des PSA le long du coude de flexion

II.5.3.1.1 Principe de mesure de la déformation des PSA

Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques ont été mis en contact sur la cataphorèse avec une force de 33 N, puis leurs déformations ont été mesurées lors du pelage en fonction de la distance du début du coude de flexion (cf. segment OA, fig. II.42).

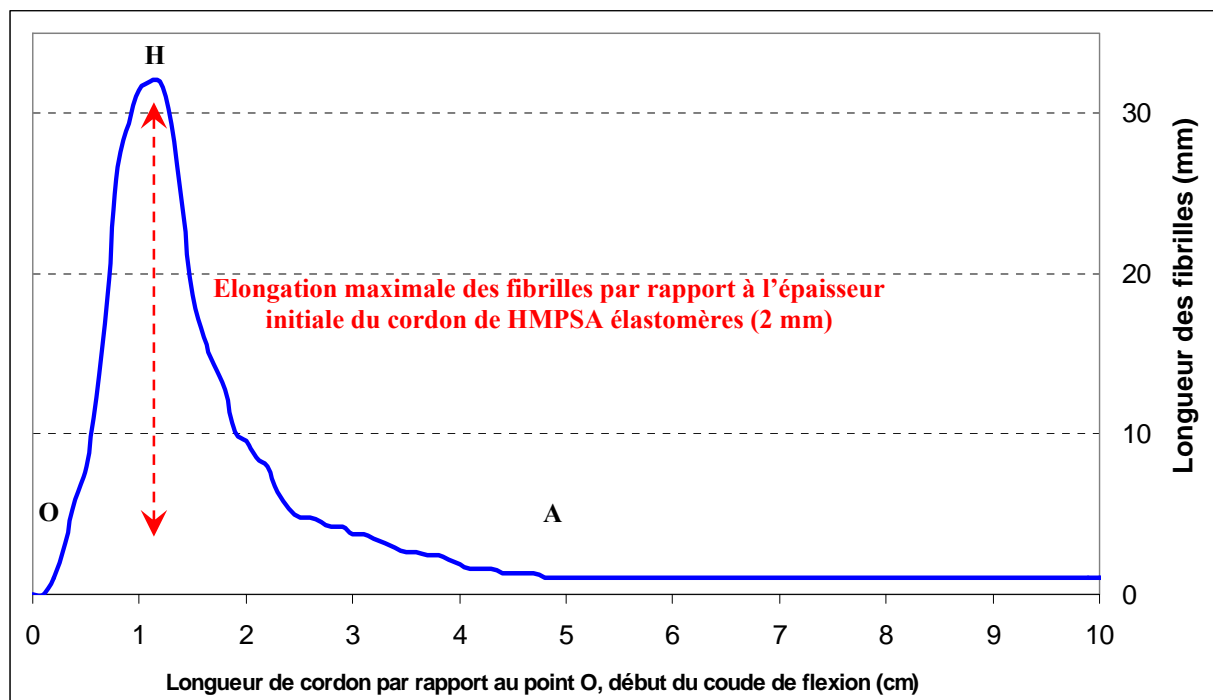


Fig. II.46 : Allongement des fibrilles de HMPSA élastomères Ae lors des essais de pelage en fonction de la distance le long du coude de flexion (mise en contact initiale avec une force de 33 N)

L'allongement de fibrilles a été mesuré grâce à une caméra rapide et a été comparé à l'épaisseur initiale des cordons d'adhésif (après la mise en contact). La figure II.46 présente un profil d'élongation de HMPSA élastomères Ae obtenu grâce à la caméra rapide en exploitant des images telles que celle présentée en figure II.44 (les points O, A et H sont définis dans la figure II.42).

II.5.3.1.2 Comparaison des déformations des deux familles de PSA

Le tableau II.12 et la figure II.47 permettent de comparer les déformations des cordons des HMPSA élastomères et de PSA acryliques par rapport à l'épaisseur initiale (après la mise en contact) en fonction de la distance séparant du début du coude de flexion. La déformation maximale de toutes les références d'adhésifs, élastomères ou acryliques, se produit dans la zone la plus proche du début du coude de flexion.

HMPSA élastomères	Distance par rapport au début du coude de flexion	0-1 mm	1-2 mm	2-5 mm	5-8 mm	8-12 mm	12-15 mm
Ae	Longueur des fibrilles : l (mm)	31	26	19	11	8	5
	<i>Déformation : $(l-l_0)/l_0$ (%)</i>	1450	1200	850	450	300	150
Be	Longueur des fibrilles : l (mm)	20	19	15	10	7	5
	<i>Déformation : $(l-l_0)/l_0$ (%)</i>	900	850	650	400	250	150
PSA acryliques	Distance par rapport au début du coude de flexion	0-1 mm	1-2 mm	2-5 mm	5-8 mm	8-12 mm	12-15 mm
Aa	Longueur des fibrilles : l (mm)	2,25	1,6	1,25	1,0	1,0	1,0
	<i>Déformation : $(l-l_0)/l_0$ (%)</i>	125	60	25	0	0	0
Ba	Longueur des fibrilles : l (mm)	5,0	4,0	2,5	1,5	1,0	1,0
	<i>Déformation : $(l-l_0)/l_0$ (%)</i>	400	300	150	50	0	0

Tab. II.12 : Déformation des PSA en fonction de la distance du début du coude de flexion (mise en contact avec une force de 33 N et vitesse de pelage de 100 mm/min)

Les profils de déformation des PSA, c'est-à-dire l'élongation des fibrilles lors du pelage, sont assez différents selon que les adhésifs sont des HMPSA élastomères ou des PSA acryliques, confirmant l'impression donnée par la comparaison des deux photographies de la figure II.43 (cf. § II.5.2.2.1). Dans le cas des HMPSA élastomères, les fibrilles s'allongent énormément au début du coude de flexion en atteignant des valeurs très importantes par rapport à l'épaisseur initiale de l'adhésif. La référence Ae se déforme de 1450 % lors du premier millimètre de décollement tandis que la référence Be se déforme de 900 %. Par la suite, les déformations diminuent très vite au fur et à mesure que l'on s'éloigne du début du coude de flexion. A partir d'une distance de 8 mm, la déformation n'est plus que de 300 à 250 % selon la référence d'adhésif et ceux-ci retrouvent leur épaisseur initiale à une distance de 15 mm par rapport au début du coude de flexion.

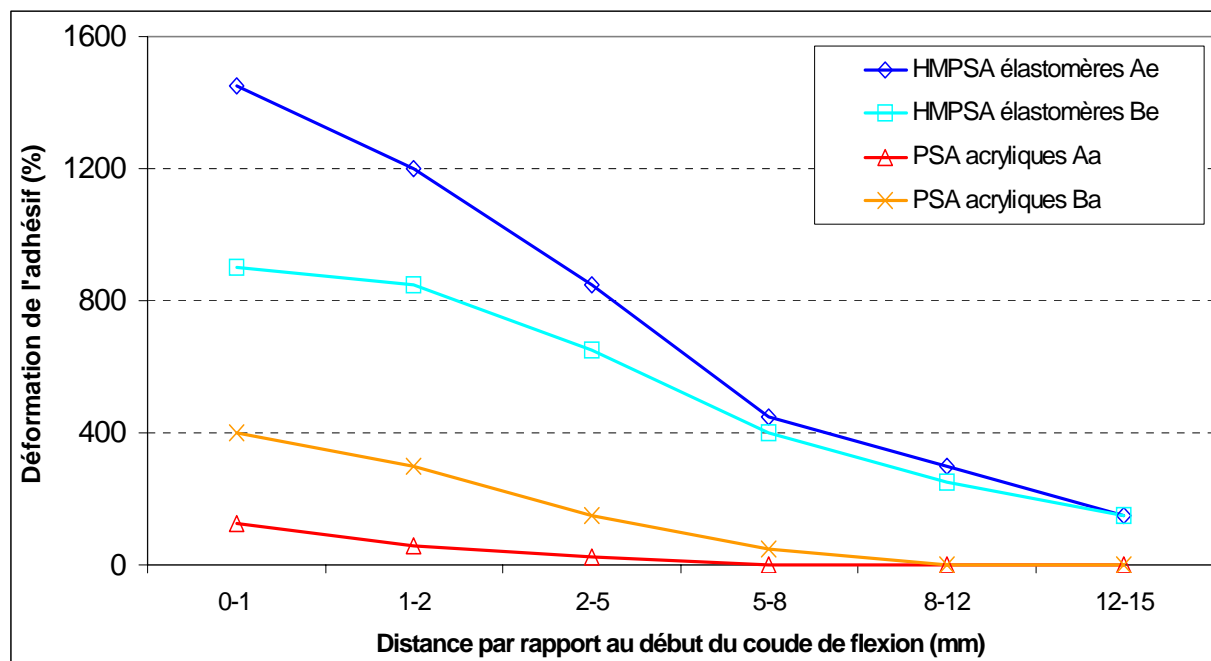


Fig. II.47 : Déformation des PSA en fonction de la distance du début du coude de flexion (mise en contact avec une force de 33 N et vitesse de pelage de 100 mm/min)

Pour les PSA acryliques, la déformation est beaucoup moins importante que pour les HMPSA élastomères. D'après la figure II.47, elles n'atteignent que 125 à 400 % selon la référence testée et se produisent principalement dans les 2 premiers millimètres suivant le début du coude de flexion. A une distance supérieure à 8 mm du début du coude de flexion, les deux cordons de PSA acryliques ne sont plus déformés par le mouvement de pelage. Enfin, il faut noter que les adhésifs acryliques Aa composés d'une mousse de renfort en polyéthylène se déforment environ trois fois moins que les adhésifs Ba qui sont acryliques dans la masse.

II.5.3.2 Dissipation locale de l'énergie le long du coude de flexion

II.5.3.2.1 Valeurs du G des PSA après une mise en contact de 33 N

Les taux de restitution de l'énergie des HMPSA élastomères et des PSA acryliques ont été mesurés lors du pelage sur la cataphorèse (avec une vitesse de décollement de 100 mm/min), après avoir été mis en contact avec une force identique de 33 N. Le tableau II.13 montre que les dissipations totales de l'énergie des références de PSA acryliques sont plus importantes que celles des références de HMPSA élastomères. De plus, pour chaque famille d'adhésif, G varie fortement (environ 50 %) d'une référence à l'autre.

Ces résultats pourraient s'expliquer par l'influence du phénomène d'interdiffusion à l'interface adhésif/cataphorèse (cf. § II.2.3.4). D'après Creton [CRE 03], la faible mobilité moléculaire des PSA à base élastomère (dans notre cas, comparée à celle des PSA à base acrylique) serait à l'origine d'une faible adhérence.

Famille d'adhésif	Références	G (N/cm)
HMPSA élastomères	Ae	22,4 ± 2,1
	Be	14,4 ± 1,2
PSA acryliques	Aa	25,2 ± 2,4
	Ba	34,5 ± 3,1

Tab. II.13 : Comparaison de l'adhérence des PSA mesurée après une mise en contact avec une force de 33 N sur la cataphorèse

II.5.3.2.2 Montage mesurant la dissipation locale de l'énergie

Après avoir calculé la dissipation totale de l'énergie, nous avons voulu déterminer la dissipation locale de l'énergie (G_l) tout au long du coude de flexion en utilisant un montage de pelage spécifique, schématisé sur la figure II.48. Des bandes d'aluminium de différentes largeurs ont été placées entre la cataphorèse et l'adhésif avant sa mise en contact. Lors du pelage, le décollement de la zone correspondante à l'interface PSA/aluminium provoque une diminution de la valeur de G, caractéristique de la largeur de la bande d'aluminium. La figure II.49 montre ainsi que cette chute du taux de restitution de l'énergie est plus ou moins prononcée selon la largeur de la bande d'aluminium. En faisant varier celle-ci, on peut mesurer la dissipation locale de l'énergie à une distance donnée du début du coude de flexion.

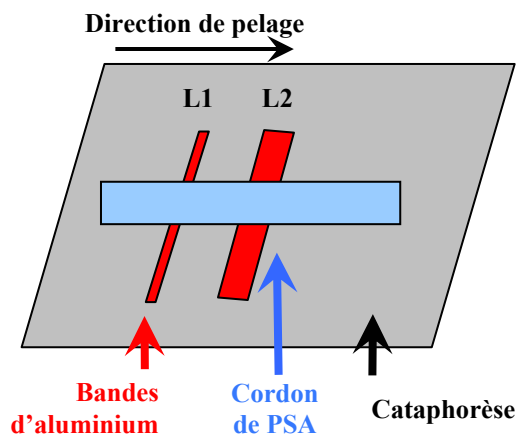


Fig. II.48 : Schéma de montage destiné à mesurer G lors du pelage d'un PSA

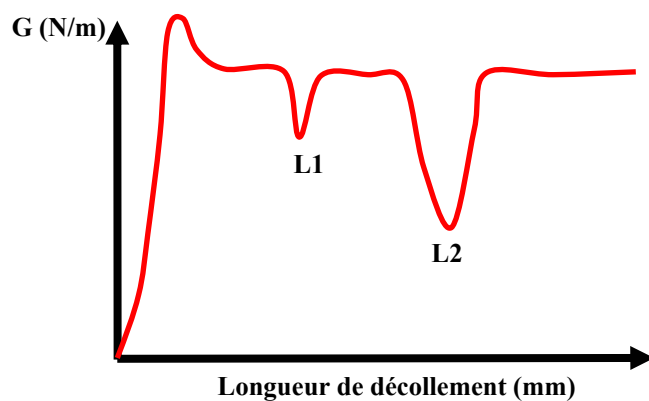


Fig. II.49 : Variation de G en fonction de la largeur de bande d'aluminium décollée lors du pelage

Cette dissipation locale de l'énergie (G_l en MPa) s'apparente à une contrainte et est définie par l'équation II.6.

$$G_l = \frac{\left(\frac{F r}{b a} \right)}{\Delta l} \quad (\text{Equation II.6})$$

où G_1 est la dissipation locale de l'énergie,

Δl est la longueur de décollement où l'adhérence est nulle (soit la largeur de la bande d'aluminium).

II.5.3.2.3 Mesure de la dissipation locale de l'énergie des PSA

Le tableau II.14 représente les dissipations locales de l'énergie mesurées lors du pelage des HMPSA élastomères et des PSA acryliques en fonction de la distance par rapport au début du coude de flexion (cf. fig. II.42, § II.5.2.2.1). Pour tous ces adhésifs, la majorité de la dissipation totale de l'énergie s'effectue dans les deux millimètres les plus proches du début du coude de flexion. La dissipation locale de l'énergie devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on s'éloigne du début du coude de flexion. Elle devient négligeable à des distances supérieures à 12 mm dans le cas des HMPSA élastomères et à 5 mm dans le cas des PSA acryliques par rapport au début du coude de flexion.

HMPSA élastomères	Distance par rapport au début du coude de flexion	0-1 mm	1-2 mm	2-5 mm	5-8 mm	8-12 mm	12-15 mm	G total
Ae	Dissipation locale de l'énergie (MPa)	1,08	0,32	0,11	0,12	0,04	0,00	2,24
	<i>Dissipation locale / dissipation totale de l'énergie (%)</i>	48	14	5	5	2	0	100
Be	Dissipation locale de l'énergie (MPa)	0,61	0,23	0,07	0,09	0,03	0,00	1,44
	<i>Dissipation locale / dissipation totale de l'énergie (%)</i>	42	16	5	6	2	0	100
PSA acryliques	Distance par rapport au début du coude de flexion	0-1 mm	1-2 mm	2-5 mm	5-8 mm	8-12 mm	12-15 mm	G total
Aa	Dissipation locale de l'énergie (MPa)	1,78	0,54	0,06	0,00	0,00	0,00	2,52
	<i>Dissipation locale / dissipation totale de l'énergie (%)</i>	71	22	2	0	0	0	100
Ba	Dissipation locale de l'énergie (MPa)	2,57	0,68	0,06	0,00	0,00	0,00	3,45
	<i>Dissipation locale / dissipation totale de l'énergie (%)</i>	75	20	2	0	0	0	100

Tab. II.14 : Dissipation de l'énergie des PSA lors du pelage en fonction de la distance au début du coude de flexion (mise en contact avec une force de 33 N)

La figure II.50 permet de comparer les profils de dissipation locale de l'énergie de chaque adhésif le long du coude de flexion. Les références de PSA acryliques dissipent beaucoup plus d'énergie que les références de HMPSA élastomères, notamment dans les deux premiers millimètres du coude de flexion. Cependant, au sein de chaque famille d'adhésif, la dissipation locale de l'énergie diffère d'une référence à l'autre.

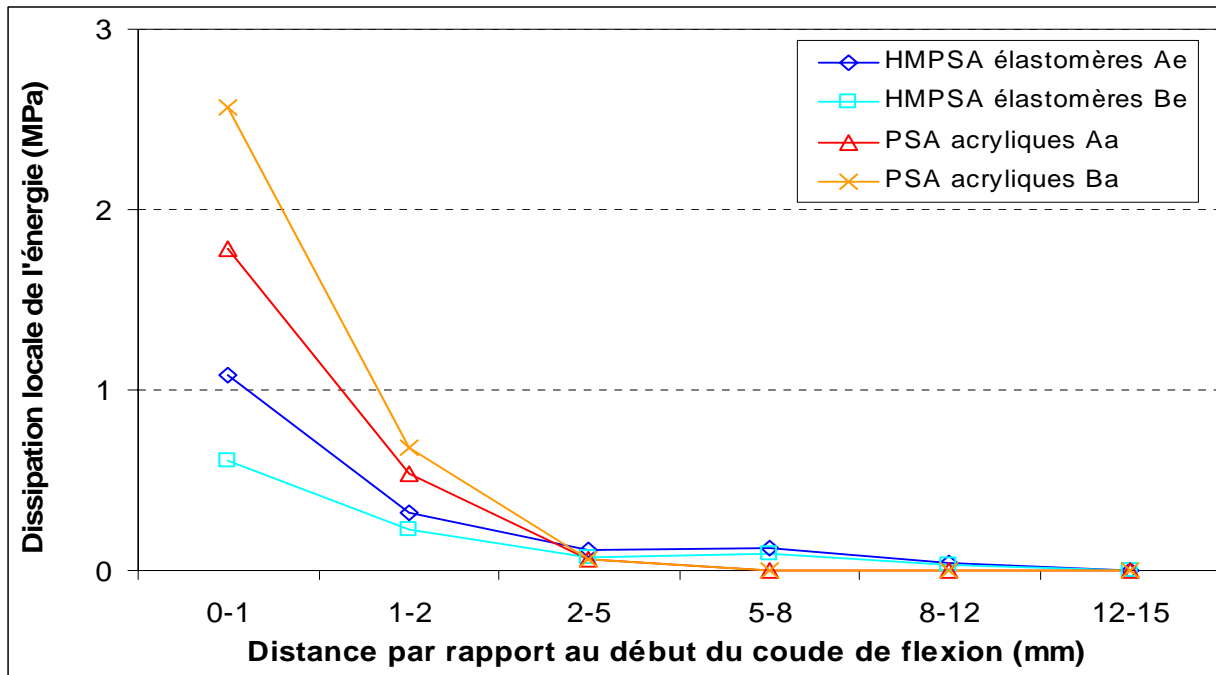


Fig. II.50 : Dissipation locale de l'énergie des PSA en fonction de la distance au début du coude de flexion (mise en contact avec une force de 33 N et vitesse de pelage de 100 mm/min)

L'énergie dissipée localement est plus importante pour la référence Ae que pour la référence Be, notamment dans le premier millimètre du coude de flexion (1,08 MPa contre 0,61 MPa), cela confirme les valeurs de taux de dissipation de l'énergie des HMPSA élastomères mesurés précédemment (cf. tab. II.13, § II.5.3.2.1). Malgré cela, les profils de dissipation locale de l'énergie de ces deux adhésifs élastomères sont similaires : 48 à 42 % de l'énergie est dissipée dans le premier millimètre de décollement.

L'énergie dissipée localement est plus importante dans le cas de la référence Ba que dans le cas de la référence Aa, notamment dans le premier millimètre du coude de flexion : 2,57 MPa contre 1,78 MPa. Les profils de dissipation locale de l'énergie des deux PSA acryliques sont assez identiques : 75 à 71 % de l'énergie est dissipée dans le premier millimètre de décollement.

II.5.3.3 Etablissement des lois de comportement des PSA étudiés

Les dissipations locales de l'énergie calculées précédemment (cf. § II.5.3.2.3) ont été mises en relation avec les déformations des adhésifs mesurées par caméra rapide (cf. § II.5.3.1.2) afin de déterminer les lois de comportement de chaque PSA. La comparaison de ces lois a permis de retrouver le caractère élastomère/acrylique des adhésifs testés comme le montre la figure II.51. Les courbes des HMPSA élastomères (Ae et Be) ont une allure comparable et il en est de même pour les allures des courbes concernant les PSA acryliques (Aa et Ba) qui sont assez identiques. Dans chaque cas, la région d'élongation maximale des fibrilles, située dans les deux premiers millimètres du coude de flexion, constitue la zone où se dissipe le plus d'énergie.

Cependant, les deux familles d'adhésifs ne dissipent pas l'énergie de la même façon. Les HMPSA élastomères se déforment beaucoup tout en dissipant relativement peu d'énergie par unité de surface décollée alors que les PSA acryliques se déforment faiblement mais en ayant une forte dissipation de l'énergie par unité de surface décollée. De plus, au sein de chaque famille d'adhésif, les deux références présentent des différences en termes d'énergie maximale dissipée et de niveau de déformation que l'on peut remarquer sur la figure II.51. On peut ainsi remarquer que dans chaque famille, la référence d'adhésif qui dissipe le plus d'énergie est celle qui s'étire le plus.

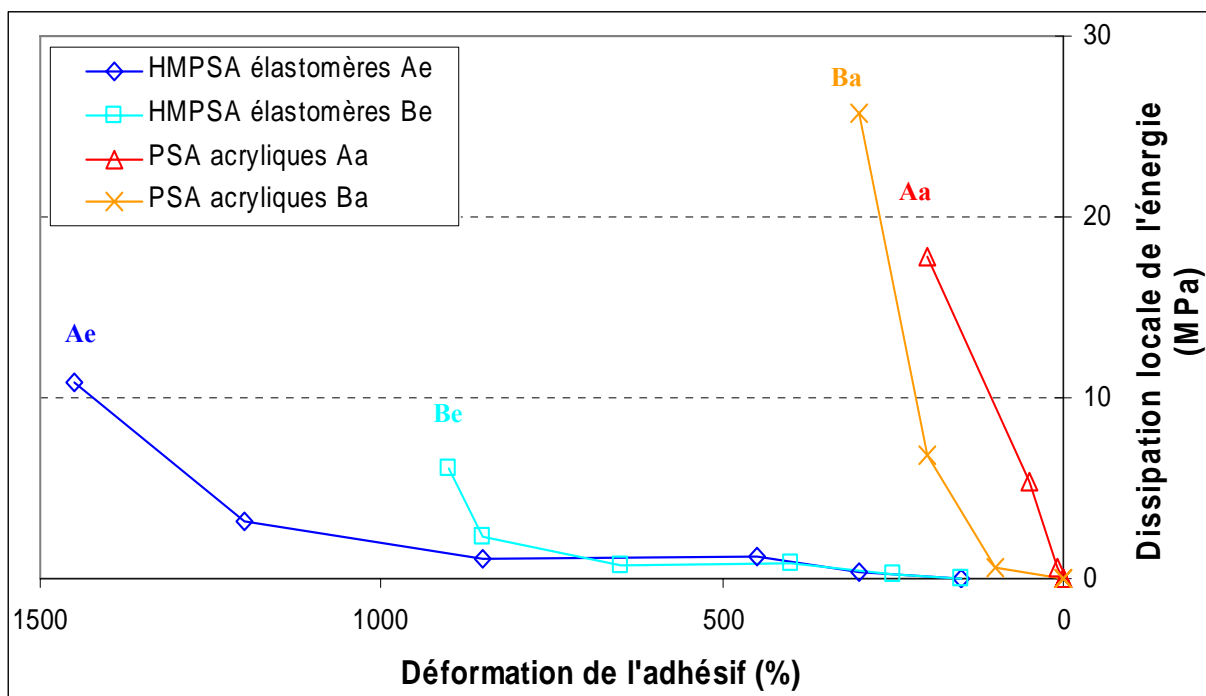


Fig. II.51 : Relation entre la dissipation locale de l'énergie et la déformation des PSA après une mise en contact avec une force de 33 N sur la cataphorèse

II.5.3.4 Conclusion

Les comportements mécaniques des deux familles : HMPSA élastomères et PSA acryliques, ont été étudiés par pelage en corrélant l'adhérence de ces adhésifs avec leur déformation. La dissipation de l'énergie a été mesurée localement le long du coude de flexion et a été comparée à l'élongation des fibrilles observée grâce à une caméra rapide. Pour tous les PSA étudiés, la majorité de l'énergie est dissipée dans les deux premiers millimètres du coude de flexion lorsque l'élongation des fibrilles est maximale. L'allure des courbes des lois comportement dépend pour beaucoup du caractère élastomère/acrylique de l'adhésif. Des différences en terme d'énergie maximale dissipée et de déformation existent entre les références d'adhésif au sein d'une même famille. Dans le cas des PSA acryliques, on peut attribuer une partie de ces différences de comportement au fait que la référence Aa est composée d'un renfort en polyéthylène alors que la référence Ba est acrylique dans la masse. Dans un cadre général comprenant les deux familles d'adhésif, nous allons tenter d'expliquer ces différences en mesurant l'aire de contact entre l'adhésif et le substrat [FEL 03].

II.5.4 Influence de l'aire de contact entre les PSA et le substrat sur la valeur de G

II.5.4.1 Mesure de l'aire de contact à l'interface PSA/substrat

Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques étudiés se présentent sous la forme de cordons moussés adhésifs, l'interface avec le substrat est donc composée de bulles de gaz et de colle comme le montre la figure II.52. Afin de mesurer l'aire de contact entre la colle et le substrat, chaque PSA a été mis en contact avec une force de 33 N sur une plaque de verre. Puis, l'interface a été observée au microscope optique (par transparence) après 10 minutes, ce qui correspond au temps séparant la mise en contact du décollement lors des essais de pelage.

L'aire de contact à l'interface adhésif/verre a été calculée en mesurant l'aire occupée par les bulles de gaz et en la retranchant à la surface totale observée. Le rapport obtenu, qui caractérise la surface d'adhésif effectivement en contact avec le substrat, a ensuite été mis en relation avec le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage (après une mise en contact dans les mêmes conditions expérimentales).

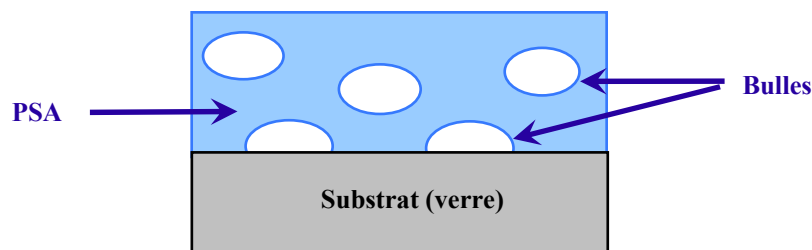


Fig. II.52 : Schéma en coupe de l'interface entre les PSA et le substrat après la mise en contact

II.5.4.2 Influence de l'aire de contact sur la valeur de G

Les figures II.53 et II.54 permettent de comparer les photographies de deux PSA acryliques Aa et Ba prises à travers le substrat de verre après leur mise en contact. On remarque que les surfaces des bulles de gaz à l'interface adhésif Aa/verre sont plus importantes et leur forme est plus allongée que dans le cas de l'interface adhésif Ba/verre.

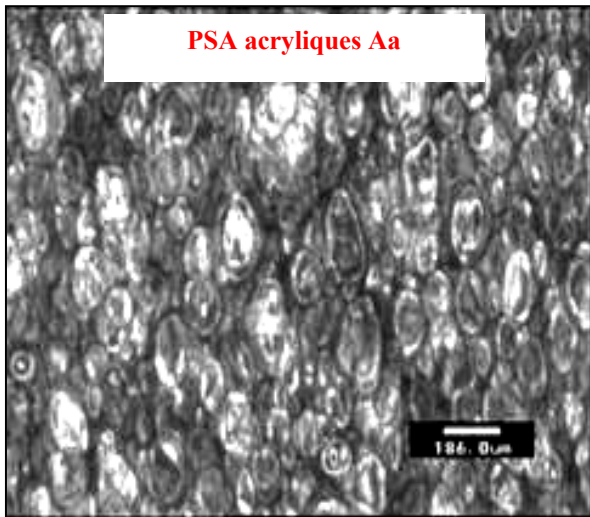


Fig. II.53 : Photographie de l'interface entre les PSA acryliques Aa et le verre après une mise en contact avec une force de 33 N

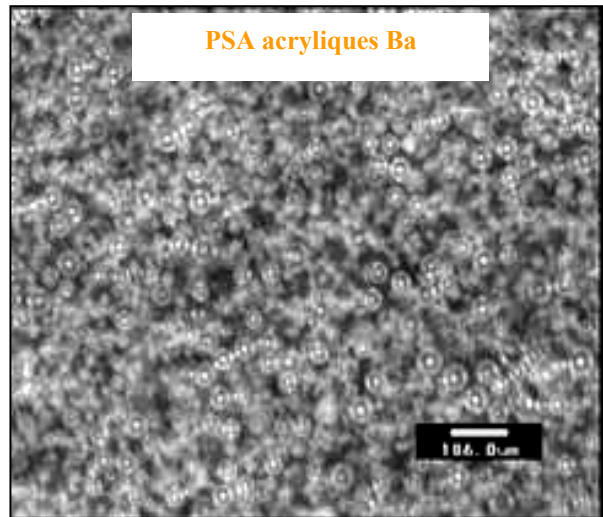


Fig. II.54 : Photographie de l'interface entre les PSA acryliques Ba et le verre après une mise en contact avec une force de 33 N

Le rapport entre la surface d'adhésif en contact avec le substrat (verre) et la surface totale de mise en contact est d'environ 39 % pour la référence Aa et de 57 % pour la référence Ba. Ce résultat confirme les données évoquées dans la littérature et qui montraient que le mouillage du substrat par les références Ba (acryliques dans la masse) était meilleur qu'avec les références Aa (acryliques avec mousse de renfort en polyéthylène) [PER 01].

Ces mesures ont été répétées pour les HMPSA élastomères et montrent sensiblement les mêmes écarts : le rapport est d'environ 49 % pour la référence Ae et d'environ 34 % pour la référence Be. Le tableau II.15 met en relation d'une part, les rapports entre l'aire de contact adhésif/substrat et la surface totale, et d'autre part, les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage de ces PSA.

Famille d'adhésif	Références	G (N/cm)	Surface de colle en contact avec le substrat / Surface totale (%)
HMPSA élastomères	Ae	22,4 ± 2,1	49 ± 2
	Be	14,4 ± 1,2	34 ± 3
PSA acryliques	Aa	25,2 ± 2,4	39 ± 4
	Ba	34,5 ± 3,1	57 ± 3

Tab. II.15 : Etude comparative des rapports entre la surface de contact adhésif/substrat et la surface totale, avec les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage

La figure II.55 représente les relations, pour chaque famille d'adhésif, entre le taux de restitution de l'énergie et le rapport entre la surface de colle en contact avec le substrat et la surface totale de mise en contact. Cette corrélation a été effectuée en faisant l'approximation que la différence de rugosité entre le verre et la cataphorèse n'affecte pas le mouillage des PSA et donc les taux de restitution de l'énergie mesurés lors des essais de pelage. En supposant que l'adhérence est nulle lorsque l'aire de contact entre l'adhésif et le substrat est inexistante, la comparaison des deux paramètres montre qu'au sein d'une même famille de PSA, G semble varier linéairement avec l'aire de contact entre la colle et le substrat.

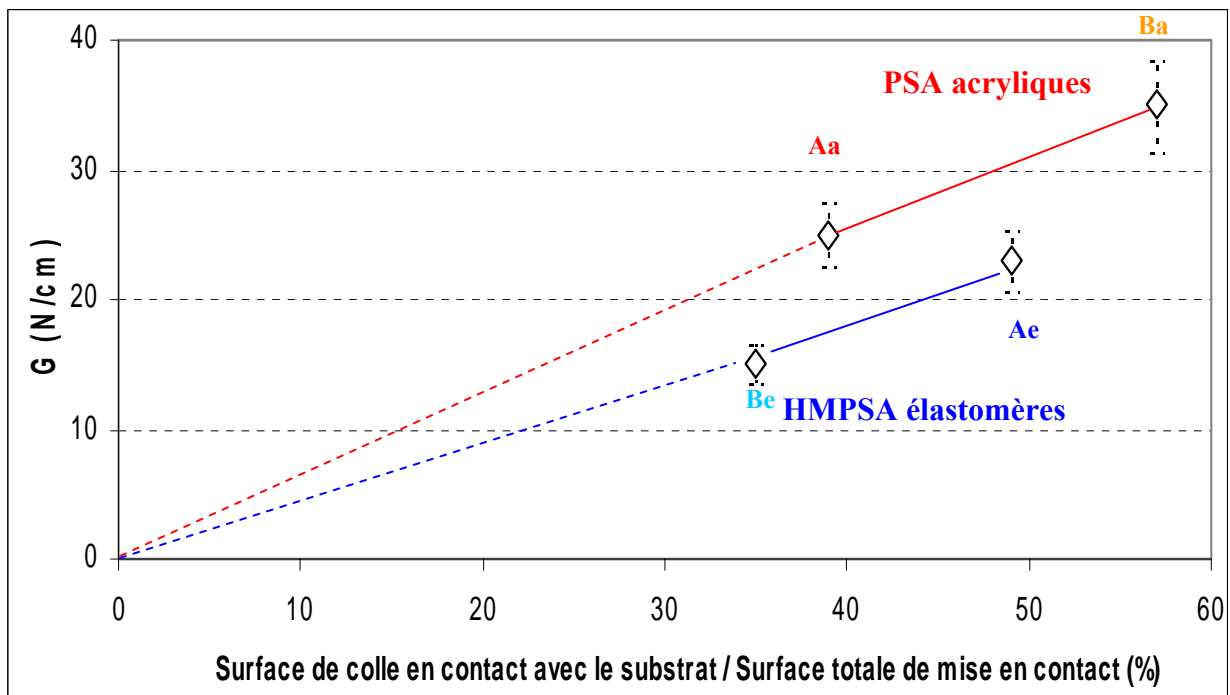


Fig. II.55 : Influence de l'aire de contact entre les PSA et le substrat (verre) sur le taux de restitution de l'énergie après une mise en contact avec une force de 33 N

II.5.4.3 Conclusion

Les lois de comportement des PSA, c'est-à-dire l'évolution de la dissipation locale de l'énergie en fonction de la déformation de l'adhésif lors du pelage, dépendent donc de deux paramètres :

- 1) **le caractère élastomère/acrylique de l'adhésif** (cf. § II.5.3.4). Celui-ci influence fortement l'énergie totale dissipée. La comparaison entre les lois de comportement montre qu'il existe une relation importante entre la longueur d'étirement des fibrilles et la dissipation locale de l'énergie le long du coude de flexion. De plus, le comportement des PSA acryliques est influencé par sa structure (mousse en polyéthylène recouverte d'adhésif acrylique ou adhésif acrylique dans la masse),
- 2) **l'aire de contact entre la colle et le substrat**. La valeur de cette surface permet d'expliquer les différences de comportement entre chaque référence au sein d'une même famille d'adhésif. Pour une même famille de PSA, le taux de restitution de l'énergie semble varier linéairement en fonction de la surface de colle en contact avec le substrat dans le domaine étudié.

II.5.5 Paramètres de mise en contact et de pelage influençant la valeur de G

II.5.5.1 Présentation des paramètres expérimentaux étudiés

Les influences sur le taux de restitution de l'énergie de deux paramètres expérimentaux, liés à la mise en contact et au pelage des PSA, ont été déterminées et corrélées aux données trouvées dans la littérature. Ces travaux ont été effectués avec les HMPSA élastomères Ae et Be qui ont été les plus utilisés lors des essais de pelage. Nous avons ainsi caractérisé les influences de la force de mise en contact et de la vitesse de décollement sur les valeurs de G obtenues après pelage sur la cataphorèse.

L'influence de la rugosité du substrat n'a pas été caractérisée car nous n'avions pas d'échantillons de cataphorèse de différentes rugosités. Les effets de la température d'essai et de la durée de mise en contact n'ont pas été étudiés, car ces paramètres ne pouvaient être modifiés lors des essais réalisés. Cependant, les données issues de la littérature ayant montré l'importance de ces paramètres sur le comportement des PSA (cf. § II.2.3.3), nous avons travaillé à une température proche de 25°C et avec la même durée de mise en contact afin de nous assurer de la reproductibilité des résultats.

II.5.5.2 Influence de la force de mise en contact sur G

Nous avons tout d'abord caractérisé l'influence de la force de mise en contact sur le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage des HMPSA élastomères Be. Ceux-ci ont été mis en contact sur la cataphorèse avec plusieurs forces (F) s'échelonnant de 3 à 62 N avant d'être pelés avec une vitesse de 100 mm/min.

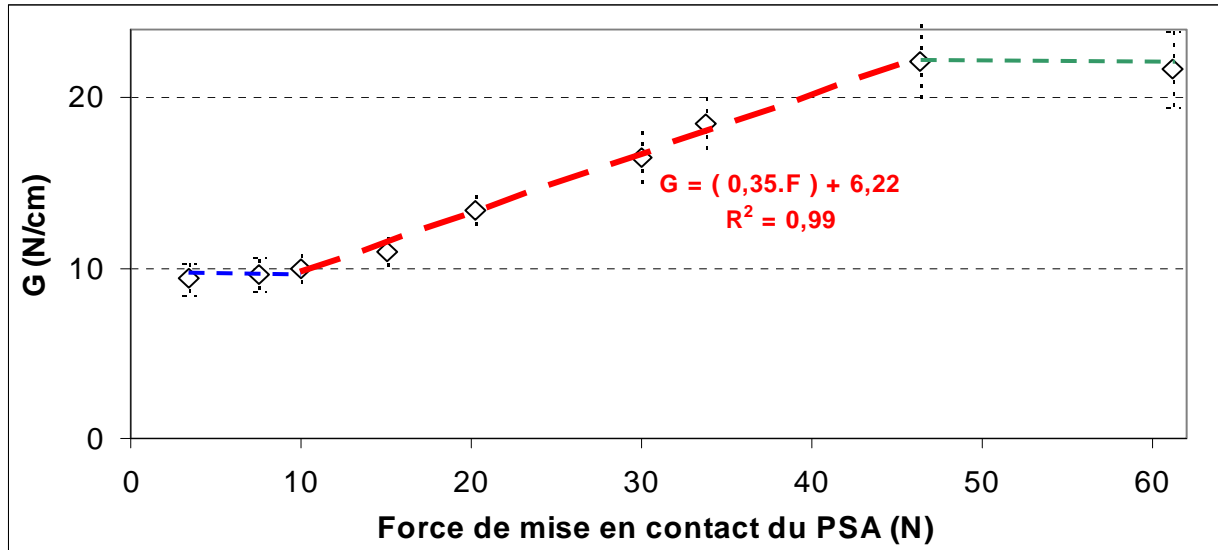


Fig. II.56 : Variation du taux de restitution de l'énergie G d'un HMPSA élastomères Be en fonction de la force de mise en contact (sur un substrat de cataphorèse)

La figure II.56 montre que le taux de restitution de l'énergie varie linéairement en fonction de la force de mise en contact lorsque celle-ci est comprise entre 10 et 45 N. Ce résultat confirme en partie les travaux de A. Zosel [ZOS 97] concernant l'adhérence d'élastomères PBA sur un substrat ayant une rugosité totale égale à 120 μm dans le domaine des forces de mise en contact étudié (cf. fig. II.10, § II.2.3.3.3). La figure II.56 met en évidence deux paliers d'adhérence situés respectivement aux faibles et hautes valeurs de forces de contact. Lorsque celles-ci sont comprises entre 3 et 10 N, l'adhérence est assez faible mais elle reste stable : cette valeur de G est liée à la rugosité intrinsèque au PSA. Le deuxième palier d'adhérence est présent pour des forces de mise en contact comprises entre 45 N et 62 N : le taux de restitution de l'énergie ne varie plus, car une valeur maximale liée à la cohésion de l'adhésif et/ou de l'interface est atteinte.

Les mesures de variations de G en fonction de la force de mise en contact ont été répétées de la même manière sur les autres références de PSA, mais seulement pour quelques valeurs de force de mise en contact. Les résultats ont montré que l'effet de la force de mise en contact était similaire et qu'il existait deux paliers d'adhérence aux faibles et aux hautes forces de mise en contact et qu'entre ces deux limites, le taux de restitution de l'énergie varie en fonction de la force de mise en contact utilisée. On peut rapprocher ce résultat avec l'influence de l'aire de contact entre l'adhésif et le substrat sur la valeur de G (cf. fig. II.55, § II.5.4.2). En effet, l'aire de contact à l'interface augmenterait lorsque la force de mise en contact utilisée s'accroît et induirait une meilleure adhérence lors des essais de pelage.

Les paliers d'adhérence sont situés à des niveaux variables selon la famille et la référence du PSA, ce qui confirme les résultats, concernant la comparaison des taux de restitution de l'énergie des quatre PSA mis en contact avec une force identique de 33 N, présentés dans le tableau II.13 (cf. § II.5.3.2.1). Les essais effectués n'ont pas permis d'étudier les variations de G lorsque les forces de mise en contact sont inférieures à 1 N ou supérieures à 100 N, comme l'avait fait A. Zosel dans ses travaux.

II.5.5.3 Influence de la vitesse de pelage sur G

Plusieurs essais de pelage de HMPSA élastomères Ae ont été effectués en utilisant une vitesse de décollement comprise entre 10 et 500 mm/min (la vitesse utilisée dans tous essais précédents était fixée à 100 mm/min).

Vitesse de décollement (mm/min)	Taux de restitution de l'énergie (N/cm) après une mise en contact avec une force de 33 N
10	10,5 ± 1,1
20	12,4 ± 1,0
50	16,9 ± 1,5
100	22,4 ± 2,1
200	24,4 ± 2,5
500	27,1 ± 2,5

Tab. II.16 : Evolution du taux de restitution de l'énergie en fonction de la vitesse de décollement utilisée lors du pelage de HMPSA élastomères Ae mis en contact avec une force de 33 N sur la cataphorèse

Le tableau II.16 et la figure II.57 représentent l'évolution du taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage en fonction de la vitesse de décollement utilisée. Les résultats montrent que le taux de restitution de l'énergie s'accroît linéairement avec l'augmentation de la vitesse de pelage si celle-ci reste inférieure à 50 mm/min. Ces résultats confirment les travaux effectués par Barquins et Maugis [BAR 81] qui avaient obtenu la même indication lors de leurs travaux sur les élastomères polyuréthanes mais sur une gamme de vitesses de décollement plus faible, inférieures à 1 mm/s soit 60 mm/min (cf. fig. II.13, § II.2.3.3.5). De même, Kendall [KEN 75a], lors du pelage à 90° d'élastomères déposés sur du verre, avait mis en évidence qu'entre 1 $\mu\text{m/s}$ et 10 mm/s, le taux de restitution de l'énergie variait linéairement avec la vitesse de pelage (cf. fig. II.14, § II.2.3.3.5).

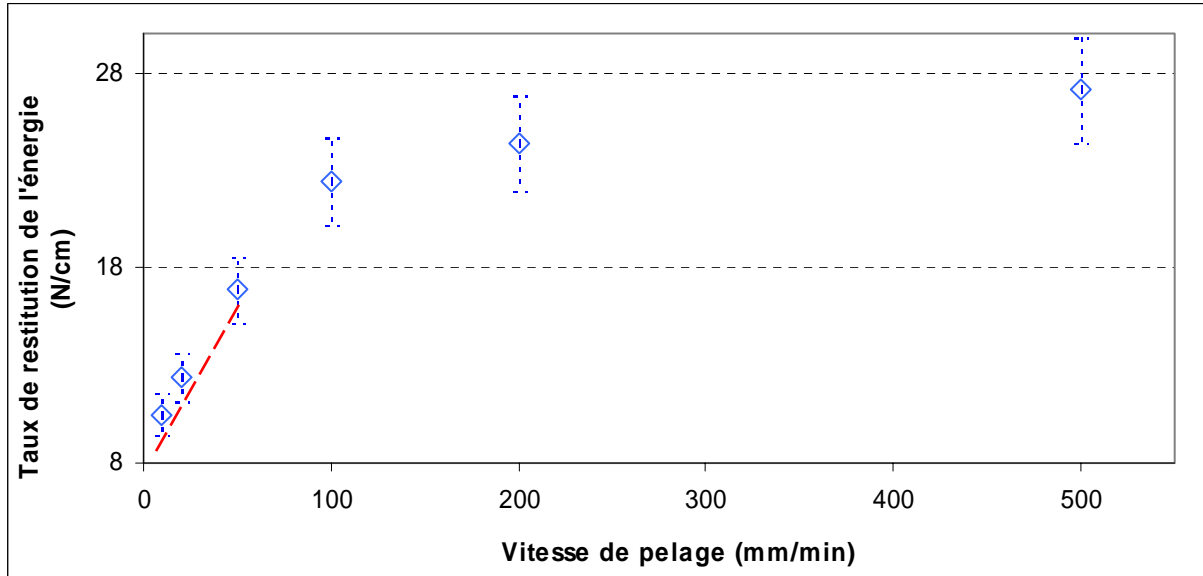


Fig. II.57 : Variation du taux de restitution de l'énergie G d'un HMPSA élastomères Ae en fonction de la vitesse de pelage (mise en contact avec une force de 33 N sur un substrat de cataphorèse)

Si la vitesse de décollement dépasse 100 mm/min, le taux de restitution de l'énergie continue d'augmenter en fonction de la vitesse de pelage mais beaucoup plus faiblement. Ce taux de proportionnalité, entre vitesse de pelage et accroissement du taux de restitution de l'énergie, diminue au fur et à mesure que la vitesse de décollement augmente. Lors du pelage de HMPSA élastomères sur la cataphorèse et avec des vitesses de décollement comprises entre 10 et 500 mm/min, le taux de restitution de l'énergie semble varier linéairement avec le logarithme de la vitesse de pelage comme le montre la figure II.58.

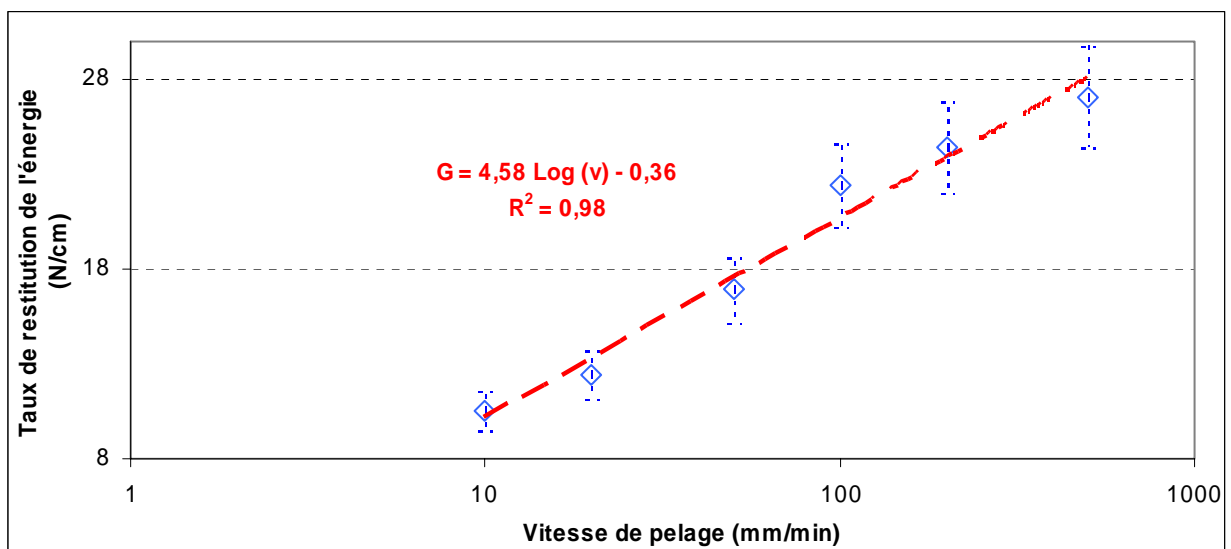


Fig. II.58 : Variation du taux de restitution de l'énergie G d'un HMPSA élastomères Ae en fonction du logarithme de la vitesse de pelage (mise en contact avec une force de 33 N sur un substrat de cataphorèse)

II.5.5.4 Conclusion

Les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage de HMPSA élastomères dépendent fortement des forces de mise en contact et des vitesses de décollement utilisées lors de l'essai. Lors de nos travaux, nous avons montré que G varie linéairement avec la force de mise en contact [ZOS 97], mais seulement entre deux limites spécifiques à chaque famille et à chaque référence d'adhésif étudiée. En effet, il existe une limite basse d'adhérence liée à la péosité intrinsèque du PSA et une limite haute liée à la cohésion de l'adhésif en dehors desquelles l'adhérence est stable et indépendante de la force de mise en contact.

Le taux de restitution de l'énergie est aussi très sensible à la vitesse de pelage utilisée lors des essais. Notre étude effectuée lors du pelage de HMPSA élastomères a montré que la valeur de G augmente proportionnellement avec la vitesse de décollement sur une gamme de vitesses comprises entre 10 et 50 mm/min [KEN 75a], [BAR 81]. Lorsque cette vitesse dépasse 100 mm/min, le taux de restitution de l'énergie continue d'augmenter mais de plus en plus faiblement. Pour des vitesses de décollement comprises entre 10 et 500 mm/min, la valeur de G semble varier linéairement avec le logarithme de la vitesse de pelage.

II.5.6 Discussion sur la méthode de détermination du G lors du pelage des HMPSA élastomères

II.5.6.1 Introduction

Lors de la mesure de l'adhérence des feuilles d'étanchéité, les HMPSA élastomères sont toujours pelés en étant accolés à une mousse de renfort en polyoléfine. La figure II.44 (cf. § II.5.2.2.2) montre que le pelage de l'ensemble se décompose en une déformation du cordon d'adhésif (allongement des fibrilles) et en une flexion de la mousse de renfort. Afin de déterminer si la déformation de la mousse de renfort influence l'élongation de l'adhésif durant le pelage, des essais de traction seront effectués pour déterminer s'il existe une relation entre les modules d'Young des mousses de renfort et l'adhérence mesurée lors du pelage.

Ces résultats seront utilisés afin de discuter de la validité du calcul de G lors des essais de pelage des HMPSA élastomères. Nous déterminerons alors si le taux de restitution de l'énergie obtenu est intrinsèque à la rupture cohésive dans l'adhésif ou s'il est fortement influencé par la déformation de la mousse de renfort.

II.5.6.2 Détermination du module d'Young des mousses de renfort

II.5.6.2.1 Présentation des essais de traction et des échantillons

Les essais de traction permettent d'obtenir une courbe représentative de la relation contrainte/déformation. Les essais de traction ont été réalisés à 100 mm/min qui est aussi la vitesse utilisée pour les essais de pelage. Les échantillons de mousse de renfort testés lors des essais de traction proviennent de deux fournisseurs de feuilles d'étanchéité (Ae et Be). Le tableau II.17 présente leurs compositions et leurs densités. Les dimensions des éprouvettes haltères, découpées dans la masse de la feuille d'étanchéité, sont présentées sur la figure II.59. Ces dimensions ne correspondent pas à une norme précise mais elles sont dictées par la courbure des feuilles d'étanchéité, ce qui nous a conduit à prélever des éprouvettes aux dimensions restreintes.

Fournisseur	Composition chimique (%)	Densité (kg / m ³)
Ae	65 % polypropylène / 35 % polyéthylène	45 kg / m ³
Be	100 % polypropylène	35 kg / m ³

Tab. II.17 : Caractéristiques des deux mousses de renfort testées

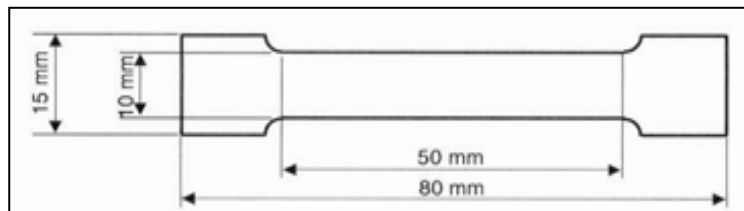


Fig. II.59 : Dimensions de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction (épaisseur : 2 mm)

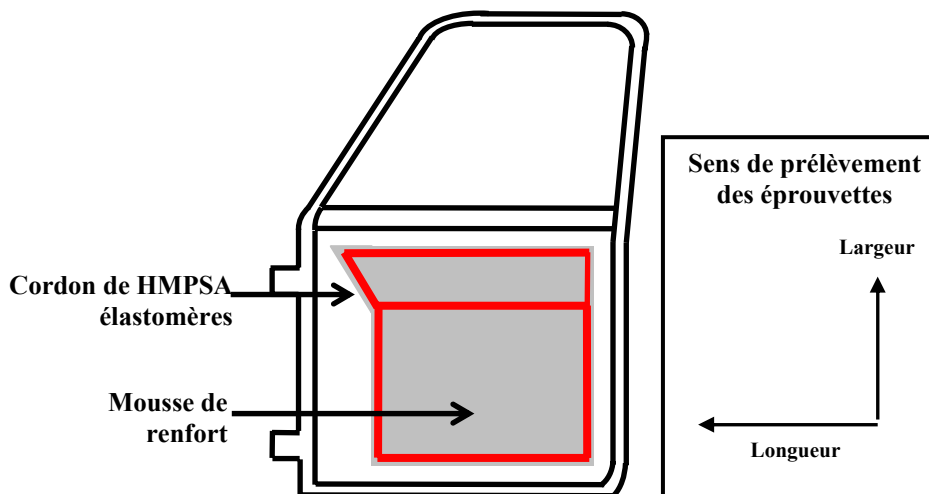


Fig. II.60 : Positionnement de la feuille d'étanchéité et sens de prélèvement des éprouvettes

La figure II.60 représente les sens d'échantillonnage des mousses en sachant que la feuille a une épaisseur de 2 mm. Ces éprouvettes ont été réalisées en tenant compte du sens de prélèvement : parallèlement au sens de mise en forme de la feuille : **sens longueur** ou perpendiculairement au sens de mise en forme de la feuille : **sens largeur**.

La figure II.61 représente la courbe : contrainte = f (déformation) obtenue lors d'un essai de traction réalisé sur une mousse de renfort de type Be. Le module d'Young (E_m) a été calculé en prenant la tangente à la courbe entre 0,05 et 1 % d'allongement, nous l'appellerons «module apparent» et nous le symboliserons par : « E_m ».

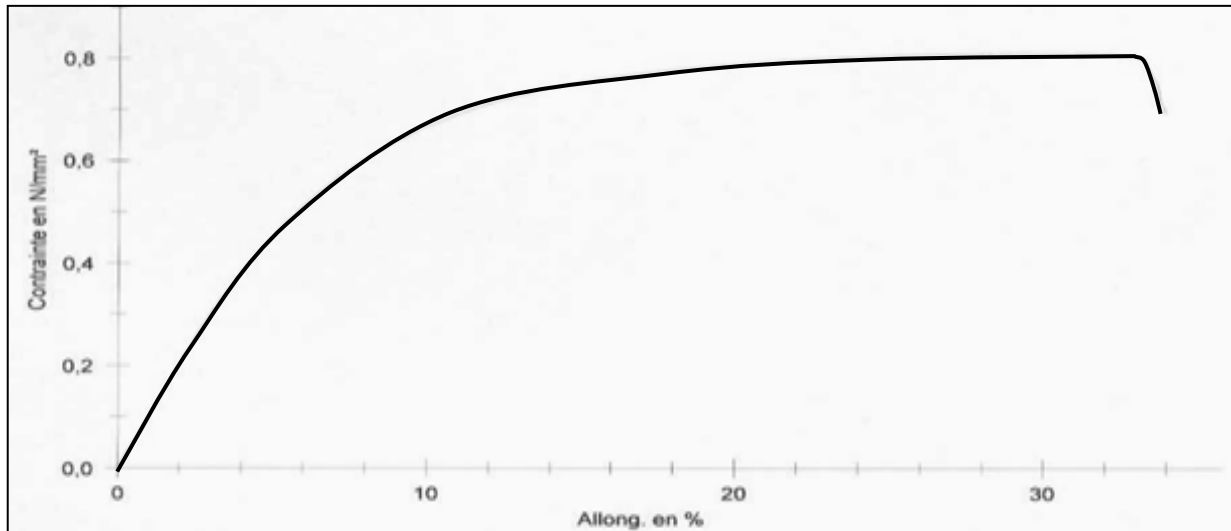


Fig. II.61 : Courbe de traction d'une mousse de renfort Be, essai réalisé avec une vitesse de 100 mm/min

II.5.6.2.2 Influences du fournisseur et du sens de prélèvement sur le «module apparent» (« E_m »)

Le tableau II.18 présentent les «modules apparents» obtenus en fonction du fournisseur et du sens de prélèvement de l'échantillon.

Fournisseur de feuilles d'étanchéité	Sens de prélèvement de la mousse de renfort	«Module apparent» : « E_m » (MPa)
Ae	Longueur	16,2 ± 0,7
	Largeur	12,3 ± 0,9
Be	Longueur	23,0 ± 0,6
	Largeur	10,1 ± 0,6

Tab. II.18 : Détermination des «modules apparents» en fonction du fournisseur de la feuille d'étanchéité et du sens de prélèvement (vitesse de sollicitation de 100 mm/min)

Les différences de «modules apparents» entre les fournisseurs de mousse sont assez importantes et peuvent s'expliquer par la diversité des compositions chimiques et des densités de moussage utilisées. Cependant, le sens de prélèvement a un impact tout aussi important sur le «module apparent», notamment pour les mousses Be où « E_m »_{longueur} est plus de deux fois supérieur à « E_m »_{largeur}.

II.5.6.3 Corrélation entre les essais de traction et de pelage

La figure II.62 représente la comparaison entre les valeurs de G issues du pelage de deux types de feuilles d'étanchéité (cordon de HMPSA élastomères/mousse de renfort), effectués après une mise en contact avec une force de 33 N sur la cataphorèse, et les «modules apparents» (« E_m ») de ces mousses de renfort. Cette comparaison a été effectuée entre des résultats d'essais de pelage où l'adhésif atteint de grandes déformations et d'essais de traction où nous avons mesuré les modules aux faibles déformations. Cette approximation nous est imposée par l'utilisation d'une même vitesse de pelage et de traction (100 mm/min). La référence de mousse de renfort, qui sert de support au cordon de colle, change entre les différents essais mais la référence de HMPSA élastomères reste identique.

D'après les résultats, le taux de restitution de l'énergie varie légèrement d'une référence de feuille d'étanchéité à l'autre mais il ne semble pas être lié à la valeur du «module apparent» de la mousse de renfort, qui varie selon le fournisseur et le sens de prélèvement.

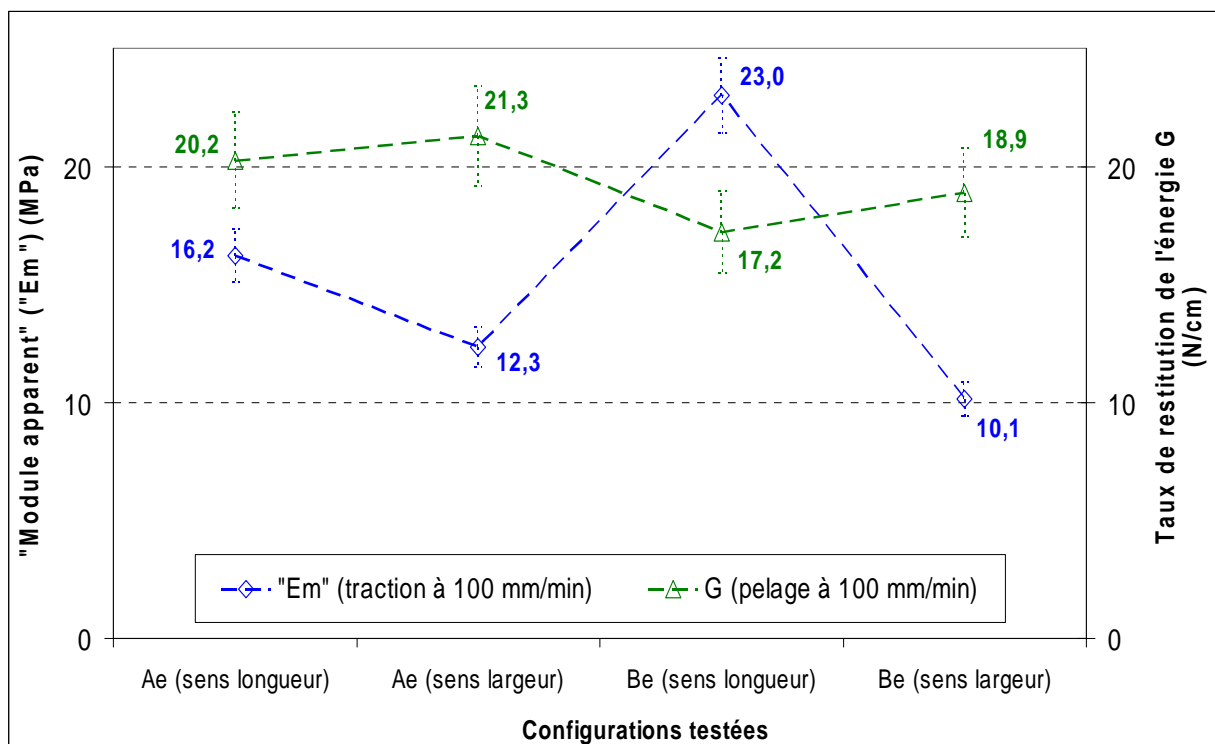


Fig. II.62 : Comparaison entre les «modules apparents» des mousses de renfort (« E_m ») et les taux de restitution de l'énergie (G) issus des essais de pelage des feuilles d'étanchéité

II.5.6.4 Influence de la mousse de renfort sur les essais de pelage des HMPSA élastomères

II.5.6.4.1 Etude théorique

Une étude théorique a été entreprise afin de déterminer si l'adhésif influence la déformation de la mousse de renfort. D'après Kendall [KEN 73], lors d'une dissipation confinée comme dans le cas du pelage d'une bande élastique (incompressible) d'épaisseur h_m , de largeur b_m et de module d'Young E_m (mesuré à forte déformation) :

- le moment de la section de la bande de mousse de renfort (I) s'écrit selon l'équation II.7 :

$$I = \frac{1}{12} \cdot b_m \cdot h_m^3 \quad (\text{Equation II.7})$$

- la longueur de bande décollée (L') dans le sens perpendiculaire à la force F appliquée s'écrit selon l'équation II.8 :

$$L' = \sqrt{\left(2 \cdot E_m \cdot \frac{I}{F_r}\right) \cdot (1 - \cos \theta)} \quad (\text{Equation II.8})$$

- en remplaçant l'équation II.7 dans l'équation II.8 avec $\theta = 90^\circ$, L' s'écrit selon l'équation II.9 :

$$L' = \sqrt{\frac{E_m \cdot h_m^3}{6 \cdot \frac{F_r}{b_m}}} \quad (\text{Equation II.9})$$

La longueur de la bande de mousse de renfort qui se décolle (L') peut donc se calculer en fonction de sa largeur, de son épaisseur et de son module d'Young. Afin de simplifier notre approche théorique lors du calcul de L' , nous allons prendre comme module d'Young : la valeur du «module apparent» (« E_m »). Celui-ci sera déduit des essais de traction présentés précédemment, bien que cette mesure de « E_m » soit effectuée avec une faible sollicitation de la mousse de renfort (les essais de traction étant réalisés avec une vitesse de 100 mm/min, identique à celle utilisée dans la majorité des essais de pelage).

En comparant L' à la longueur totale d'interface adhésif/cataphorèse (L) sur laquelle le cordon de colle et les fibrilles s'allongent, on peut estimer grâce au rapport L'/L si la flexion de la bande de mousse de renfort influence fortement ou non l'allongement des fibrilles de HMPSA élastomères.

II.5.6.4.2 Applications pratiques

Le tableau II.19 présente le calcul de la longueur de bande de mousse de renfort décollée (L') et l'estimation de la contribution de la flexion de cette bande sur l'élongation de l'adhésif (L'/L) dans le cas du pelage d'échantillons provenant de deux références de feuilles d'étanchéité (A_e et B_e) et avec deux sens de prélèvement (longueur et largeur). L'épaisseur moyenne des bandes de mousse de renfort (h_m) est de 2 mm. La valeur de L , 35 mm, a été déterminée d'après les observations par caméra rapide et correspond à la distance minimale par rapport au début du coude de flexion, à partir de laquelle l'adhésif ne se déforme plus sous l'effet du pelage.

Fournisseur	Sens de prélèvement	« E_m » (MPa)	$G = F_r/b_a$ (N/mm)	L' (mm)	L (mm)	L'/L
Ae	Longueur	16,2	2,02	3,27	35	0,09
	Largeur	12,3	2,13	2,77	35	0,08
Be	Longueur	23,0	1,72	4,22	35	0,12
	Largeur	10,1	1,89	2,67	35	0,08

Tab. II.19 : Longueur de bande décollée : L' et calcul du rapport L'/L en fonction du fournisseur de feuille d'étanchéité et du sens de prélèvement

Les résultats montrent que le rapport L'/L est très inférieur à 1, signifiant que la flexion de la bande influence peu la déformation du cordon d'adhésif lors du pelage. Ces faibles valeurs de L'/L confirment les images obtenues avec la caméra rapide qui montrent une flexion hétérogène («par segments») de la bande de mousse de renfort (cf. fig. II.44, § II.5.2.2.2). La déformation de celle-ci serait donc conditionnée par l'allongement des fibrilles.

II.5.6.4.3 Discussion sur la validité du calcul de la valeur de G

Dans cette partie, nous discuterons de la validité de l'approximation permettant de calculer le taux de restitution de l'énergie grâce aux essais de pelage à 90° (cf. équation II.3, § II.2.3.2). Cette discussion est nécessaire car la largeur de la zone de contact entre l'adhésif et le substrat (b_a) est deux fois plus faibles que la largeur de la bande de mousse de renfort (b_m) utilisée dans les essais de pelage, comme le montre la figure II.63. Nous prendrons une valeur de b_a (5 mm) mesurée après mise en contact des HMPSA élastomères sur la cataphorèse avec une force de 33 N.

Comme le supposent les mesures précédentes (cf. tab. II.19, § II.5.6.4.2), nous essaierons de confirmer lors de cette discussion que la déformation de la bande de mousse de renfort n'influence pas le taux de restitution de l'énergie lors du décollement du cordon d'adhésif. Notons que nous prendrons volontairement une épaisseur de la mousse de renfort (h_m) très supérieure à celle du cordon de HMPSA élastomères afin de déterminer l'effet maximum de cette mousse de renfort sur les essais de pelage du système.

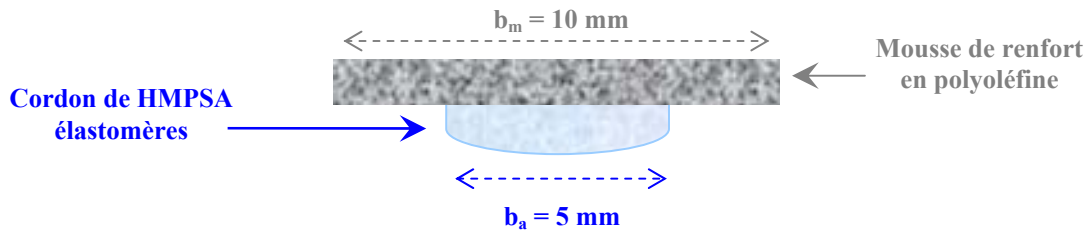


Fig. II.63 : Vue en coupe de l'ensemble cordon de HMPSA élastomères/mousse de renfort

D'après les équations de comportement d'un système lors d'un essai de pelage [DAR 03b] et en postulant l'existence d'une fonction dissipation qui ne dépend que de la vitesse de décollement tout en négligeant les contraintes résiduelles, l'expression du comportement élastique ($\varepsilon = \Delta L / L_0$) de la bande de mousse de renfort lors du pelage des HMPSA élastomères s'écrit selon l'équation II.10 :

$$\frac{F_r}{b_m} = E_m \cdot h_m \cdot \frac{\Delta L}{L_0} = E_m \cdot h_m \cdot \varepsilon \quad (\text{Equation II.10})$$

où F_r est la force à la rupture mesurée pendant le régime permanent,
 b_m est la largeur de la bande de mousse de renfort,
 E_m est le module d'Young de la bande de mousse de renfort,
 h_m est l'épaisseur de la bande de mousse de renfort (2 mm),
 ΔL est l'allongement de la bande de mousse de renfort par la force appliquée,
 L_0 est la longueur initiale de la bande de mousse de renfort.

L'équation II.11 représente l'expression du taux de restitution de l'énergie en fonction des largeurs respectives du cordon de HMPSA élastomères et de la bande de mousse de renfort :

$$G = \left(\frac{F_r}{b_a} \cdot (1 - \cos \theta) \right) + \left(\frac{b_m}{b_a} \cdot \frac{E_m \cdot h_m}{2} \cdot \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^2 \right) \quad (\text{Equation II.11})$$

où b_a est la largeur de la zone de contact entre l'adhésif et le substrat,
 θ est l'angle de pelage.

En utilisant les équations II.10 et II.11, on obtient l'expression du taux de restitution de l'énergie en fonction de (F_r/b_a) et de (F_r/b_m) :

$$G = \left(\frac{F_r}{b_a} \cdot (1 - \cos \theta) \right) + \left(\frac{b_m}{b_a} \cdot \frac{1}{2 \cdot h_m \cdot E_m} \cdot \left(\frac{F_r}{b_m} \right)^2 \right) \quad (\text{Equation II.12})$$

Pour savoir si l'équation II.12 est bien équivalente à l'équation II.4 (cf. § II.2.3.2) utilisée pour les mesures de G lors pelage à 90°, il faut déterminer si la déformation élastique en fonction de b_m est très inférieure à $G = \frac{F_r}{b_a}$ comme le présente l'équation II.13 :

$$\frac{1}{2 \cdot h_m \cdot E_m} \cdot \frac{F_r^2}{b_a \cdot b_m} \ll \frac{F_r}{b_a} \quad (\text{Equation II.13})$$

Fournisseur	Sens de prélèvement	«E _m » (MPa)	G = F _r /b _a (N/mm)	Déformation élastique (1/2.h _m .E _m). (F _r ² /b _a .b _m) (N/mm)
Ae	Longueur	16,2	2,02	0,03
	Largeur	12,3	2,13	0,04
Be	Longueur	23,0	1,72	0,02
	Largeur	10,1	1,89	0,04

Tab. II.20 : Comparaison de la déformation élastique avec le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage à 90° d'un système composé d'un cordon de HMPSA élastomères (de largeur b_a=5 mm) et d'une bande de mousse de renfort en polyoléfine (de largeur b_m=10 mm)

D'après les résultats présentés dans le tableau II.20, on en déduit que la déformation élastique $\frac{1}{2 \cdot h_m \cdot E_m} \cdot \frac{F_r^2}{b_a \cdot b_m}$ est très inférieure à la valeur de G, confirmant l'équation II.13.

En tenant compte de l'incertitude des mesures de G et de «E_m», l'influence de la largeur de la bande de mousse de renfort semble être un paramètre négligeable lors de la mesure du taux de restitution de l'énergie des HMPSA élastomères.

Cette discussion va se poursuivre par l'étude de l'influence de la déformation de la bande de mousse de renfort sur la mesure de G. Nous allons calculer la déformation par flexion de la bande de mousse de renfort et en déduire une majoration de la dissipation correspondante en faisant l'hypothèse : $\sigma = E_m \cdot \varepsilon$.

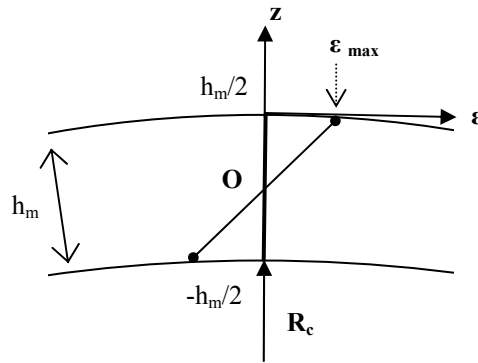


Fig. II.64 : Mode de déformation d'une plaque mince en flexion

On peut dissocier la déformation élastique (ε) en deux composantes selon les équations II.14 et II.15 :

$$\varepsilon_e = \frac{F_r}{E_m \cdot h_m \cdot b_m} \quad \text{: qui est une déformation en extension (homogène dans l'épaisseur),} \quad (\text{Equation II.14})$$

$$\varepsilon_{\max} = \frac{h_m}{2 \cdot R_c} \quad \text{: qui est la déformation maximale en flexion.} \quad (\text{Equation II.15})$$

où R_c est le rayon de courbure de la bande de mousse de renfort lors de l'essai de pelage (d'après les observations, R_c est d'au moins 20 mm).

On peut estimer ε_e en utilisant les données du tableau II.20. Les résultats nous montrent alors que la déformation élastique en extension (ε_e) varie entre 2 et 4 % et qu'elle peut donc être négligée. D'après la figure II.64, la déformation en flexion (ε_f) selon l'axe z s'écrit suivant l'équation II.16 :

$$\varepsilon_f(z) = \varepsilon_{\max} \cdot \left(\frac{2 \cdot z}{h_m} \right) \quad (\text{Equation II.16})$$

Le travail de déformation de la bande de mousse de renfort peut s'écrire selon l'équation II.17 :

$$W_{d\acute{e}f} \approx \left[2 \int_0^{h_m/2} \frac{E_m \cdot \varepsilon_f^2}{2} dz \right] = \left[E_m \cdot \varepsilon_{\max}^2 \int_0^{h_m/2} \frac{4}{h_m^2} z^2 dz \right] = E_m \cdot \varepsilon_{\max}^2 \frac{h_m}{6} \quad (\text{Equation II.17})$$

Ce travail représente en première approximation un majorant de la dissipation de l'énergie attribuable à la déformation de la bande de mousse de renfort (par unité de surface) :

$$W_{d\acute{e}f} \approx \frac{h_m \cdot E_m}{6} \cdot \varepsilon_{\max}^2 \approx \frac{h_m \cdot E_m}{6} \cdot \left(\frac{h_m}{2 \cdot R_c} \right)^2 \quad (\text{Equation II.18})$$

Fournisseur	Sens de prélèvement	«E _m » (MPa)	G = F _r /b _a (N/m ou J/m ²)	Dissipation d'énergie W _{déf} (J/m ²)
Ae	Longueur	16,2	2020	0,01
	Largeur	12,3	2130	0,01
Be	Longueur	23,0	1720	0,02
	Largeur	10,1	1890	0,01

Tab. II.21 : Comparaison de la dissipation de l'énergie causée par la déformation (D) de la mousse de renfort avec le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage à 90° d'un système composé d'un cordon de HMPSA élastomères et d'une bande de mousse de renfort en polyoléfine

Le tableau II.21 permet de comparer la dissipation de l'énergie causée par la déformation de la bande de mousse de renfort avec le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage. D'après les résultats, la contribution de la mousse de renfort à la valeur de G est négligeable. L'adhésif, qui réduit très fortement la courbure de la bande de mousse de renfort comme l'a montré le calcul de L' (cf. tab. II.19, § II.5.6.4.2), limite de manière importante la contribution de la déformation de la bande de mousse de renfort à la valeur de G. Nous pourrions cependant affiner notre modèle en tenant compte de la réversibilité de la déformation de la mousse de renfort au cours du pelage et en faisant des essais de traction à déformation constante.

Le calcul de G peut donc s'effectuer en utilisant la formule : $G = \frac{F_r}{b_a}$ qui est caractéristique d'une rupture cohésive dans l'adhésif et en négligeant l'influence de la mousse de renfort, ce qui confirme l'approximation utilisée au début de ce chapitre (cf. § II.2.3.2).

II.5.6.5 Conclusion

Le «module apparent» de la mousse de renfort varie de manière importante en fonction de la référence du fournisseur (selon leur composition chimique et leur densité) et en fonction du sens de prélèvement de l'échantillon testé (parallèle ou perpendiculaire au sens de mise en forme). Après comparaison des mesures issues des essais de pelage et de traction, l'évolution du taux de restitution de l'énergie ne semble pas être liée à la valeur du «module apparent» de la mousse de renfort.

Une première étude théorique a montré que la flexion de la bande influence peu la déformation du cordon d'adhésif lors du pelage, confirmant ainsi les observations qui mettaient en évidence une flexion hétérogène de la bande de mousse de renfort conditionnée par l'allongement des fibrilles durant le pelage.

Une deuxième étude théorique a permis de montrer que la différence entre la largeur de la zone de contact adhésif/substrat et celle de bande de mousse de renfort n'avait pas d'effet mesurable sur le taux de restitution de l'énergie car la contribution de la déformation élastique de la mousse de renfort à la valeur de G est négligeable.

La courbure de la bande de mousse de renfort limite de manière importante la contribution de la déformation de la bande de mousse de renfort à la valeur de G . Un calcul nous a permis de valider l'approximation utilisée pour la détermination de G utilisée dans ce chapitre et qui sera employé dans le prochain (cf. § III). Lors du pelage à 90° des HMPSA élastomères, la valeur de G est donc déterminée par le quotient de la force de rupture sur la largeur de contact adhésif/substrat.

II.5.7 Conclusion

Une tôle recouverte de cataphorèse a été utilisée afin d'étudier le comportement mécanique des PSA lors du pelage et l'influence de certains paramètres expérimentaux. Bien que la surface de la cataphorèse soit plus rugueuse que celle des finitions peintures, sa composition chimique de surface, à base de liant époxydique, est très reproductible et peut être utilisée comme substrat de référence pour caractériser et comparer les PSA. Dans le cas du pelage sur la cataphorèse, il y a une rupture cohésive dans les PSA et l'énergie d'adhésion est influencée par l'extension maximale des fibrilles.

La dissipation de l'énergie des adhésifs a été mesurée localement le long du coude de flexion et a été comparée à l'élongation des fibrilles observée grâce à une caméra rapide. Les lois de comportement des PSA montrent que la majorité de l'énergie est dissipée dans les deux premiers millimètres du coude de flexion lorsque l'élongation des fibrilles est maximale. L'allure des courbes des lois de comportement des HMPSA élastomères et de PSA acryliques dépend principalement de deux paramètres :

- 1) le caractère élastomère/acrylique de l'adhésif, qui influence fortement la longueur d'étirement des fibrilles et la dissipation locale de l'énergie le long du coude de flexion,
- 2) l'aire de contact entre la colle et le substrat qui permet d'expliquer les différences de comportement entre chaque référence d'adhésif. Au sein d'une famille de PSA, le taux de restitution de l'énergie semble proportionnel à la surface de colle en contact avec le substrat.

D'après les essais de pelage effectués, le taux de restitution de l'énergie (G) est influencé, entre autre, par deux paramètres expérimentaux : la force de mise en contact et la vitesse de décollement (nous n'avons pas étudié les influences de la température ou de l'humidité lors des essais). G varie linéairement avec la force de mise en contact entre deux limites inhérentes à chaque adhésif. Il existe deux valeurs du taux de restitution de l'énergie, basse et haute, qui sont liées respectivement à la pégosité intrinsèque et à la cohésion de l'adhésif, en dehors desquelles l'adhérence est stable et indépendante de la force de mise en contact. Par ailleurs, nos travaux montrent que G semble augmenter linéairement avec la vitesse de décollement si celle-ci est comprise entre 10 et 50 mm/min. Cependant, l'étude sur une gamme de vitesses comprises entre 10 et 500 mm/min, montre que le taux de restitution de l'énergie varie en fonction du logarithme de la vitesse de pelage.

Le taux de restitution de l'énergie n'est pratiquement pas influencé par la mousse de renfort en polyoléfine lors du pelage des HMPSA élastomères. Des essais ont montré que le taux de restitution de l'énergie n'était pas lié au «module apparent» de la mousse de renfort en polyoléfine qui recouvre les cordons de colle. Les observations, montrant que la forme de la mousse de renfort durant le pelage est dictée par l'élongation de l'adhésif, ont été confirmées par un calcul théorique qui montre que la dissipation de l'énergie liée à la déformation de la bande de mousse de renfort est négligeable. De même, la différence de largeur entre la zone de contact HMPSA élastomères/substrat et la bande de mousse de renfort n'influence pas la valeur de G . Nous avons donc confirmé la validité de l'approximation utilisée dans le calcul du taux de restitution de l'énergie, celui-ci dépendant essentiellement de l'énergie dissipée lors de la rupture cohésive dans l'adhésif.

II.6 Conclusion

Les propriétés des HMPSA élastomères et des PSA acryliques ont été caractérisées d'après les analyses morphologiques et l'étude des compositions générale et d'extrême surface. La principale différence entre les deux familles de PSA est leur polarité de surface. Les HMPSA élastomères sont constitués d'hydrocarbures insaturés et saturés, ce qui leur confère une surface apolaire. Les PSA acryliques ont une surface très polaire composée d'acrylate d'alkyle et d'acide acrylique.

Dans le cas du collage des feuilles d'étanchéité par des HMPSA élastomères, deux références (Ae et Be), provenant chacune d'un fournisseur distinct, ont été étudiées. Ces deux cordons d'adhésif ont une composition générale identique à base de copolymères styrène-isoprène et similaire à celle trouvée dans la littérature. Le moussage à l'azote des cordons de HMPSA élastomères Be est plus homogène que celui des HMPSA élastomères Ae. Des composés siliconés issus du papier de protection polluent en faible quantité l'extrême surface des HMPSA élastomères. Enfin, la composition de la mousse de renfort diffère selon le fournisseur : mélange de mousses de polyéthylène et de polypropylène dans le cas Ae et mousse de polypropylène seule dans le cas Be.

Deux types de PSA acryliques provenant chacun d'un fournisseur différent (Aa et Ba) ont été analysés. Les références Aa sont constituées par deux couches d'adhésifs acryliques recouvrant une mousse de polyéthylène (non collante) alors que les références Ba sont acryliques dans la masse. La taille, la forme et la répartition des cellules de gaz à la surface du cordon d'adhésif sont différentes selon le type de PSA acryliques, Aa ou Ba. Par contre, leur composition générale, qui semble identique pour les deux références, est proche du poly(acrylate de butyle-acide acrylique) cité dans la littérature. L'extrême surface des adhésifs Ba est légèrement plus oxygénée que celle des références Aa et comporte des composés azotés non identifiés et non détectés à l'extrême surface des adhésifs Aa.

Afin de mesurer l'adhérence de ces PSA sur le substrat, le test de pelage est le principal essai utilisé : il permet de calculer le taux de restitution de l'énergie G . Selon la littérature, les paramètres les plus influents sur la mesure de l'adhérence lors du pelage sont :

- l'épaisseur et la masse moléculaire de l'adhésif,
- la rugosité de surface du substrat,
- la force et la durée de mise en contact de l'adhésif sur le substrat,
- la vitesse de décollement et la température lors de l'essai.

D'après la littérature, des phénomènes d'interdiffusion par reptation de chaînes d'adhésif à l'interface sont possibles mais ce sont surtout les phénomènes de cavitation qui ont le plus de chances de se produire car des bulles d'air peuvent se retrouver piégées à l'interface entre le PSA et le substrat lors de la mise en contact. L'adhérence serait due en partie à la résistance au mouvement de décollement de ces cavités qui agissent comme de minuscules ventouses.

Une tôle recouverte de cataphorèse a été utilisée comme substrat de référence afin d'étudier le comportement mécanique des PSA lors du pelage et l'influence de paramètres expérimentaux. Lors du pelage des PSA sur la cataphorèse, la rupture est cohésive dans les adhésifs et l'énergie d'adhésion est influencée par l'extension maximale des fibrilles.

La dissipation de l'énergie des adhésifs a été mesurée localement le long du coude de flexion pour être comparée à l'élongation des fibrilles, observée grâce à une caméra rapide. Les lois de comportement des PSA obtenues ont montré que la majorité de l'énergie est dissipée dans les deux premiers millimètres du coude de flexion, lorsque l'élongation des fibrilles est maximale. Ces lois de comportement dépendent d'une part, du caractère élastomère/acrylique de l'adhésif, qui influence l'étirement des fibrilles et la dissipation locale de l'énergie le long du coude de flexion, et d'autre part de la surface de colle en contact avec le substrat. Au sein d'une même famille de PSA, les taux de restitution de l'énergie semblent être liés à la surface de colle en contact avec le substrat [FEL 03]. Dans la suite de notre étude, cette différence de comportement sera prise en compte lors de la caractérisation de l'adhérence entre les PSA et les finitions peintures (cf. § III).

Nous avons ensuite effectué des essais de pelage pour étudier l'influence de la force de mise en contact et de la vitesse de décollement sur le taux de restitution de l'énergie. L'impact des autres paramètres évoqués dans la littérature (masse moléculaire et épaisseur de l'adhésif, rugosité du substrat et durée de mise en contact, température d'essai) n'a pas été caractérisé.

Nos travaux ont montré que la valeur de G varie linéairement avec la force de mise en contact (comme le montraient les résultats trouvés dans la littérature). Nous avons aussi mis en évidence qu'il existait deux limites (basse et haute) spécifiques à chaque référence d'adhésif et en dehors desquelles l'adhérence est stable et indépendante de la force de mise en contact. Ces deux limites sont liées à la pégosité intrinsèque et à la cohésion de chaque adhésif [FEL 03]. De plus, le taux de restitution de l'énergie augmente linéairement avec la vitesse de décollement lorsque celle-ci est comprise entre 10 et 50 mm/min. L'étude sur une gamme de vitesses comprises entre 10 et 500 mm/min, met en évidence que G augmente avec le logarithme de la vitesse de pelage.

Nos travaux ont enfin montré que le taux de restitution de l'énergie, mesuré lors du pelage des HMPSA élastomères, n'était pratiquement pas influencé par la mousse de renfort en polyoléfine qui recouvre les cordons de colle. La dissipation de l'énergie liée à la déformation de la mousse de renfort est négligeable devant le taux de restitution de l'énergie résultant de l'élongation des fibrilles de HMPSA élastomères et de la rupture cohésive dans l'adhésif. Nous ne prendrons donc pas en compte l'influence de la mousse de renfort lors de l'étude de l'adhérence des HMPSA élastomères sur les finitions peintures (cf. § III.).

Chapitre III. Corrélation adhésion/adhérence entre les PSA et les finitions peintures

III.1	Introduction.....	148
III.2	Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des HMPSA élastomères.....	149
	<i>III.2.1 Introduction.....</i>	<i>149</i>
	<i>III.2.2 Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis (1K et 2K) et laque E.....</i>	<i>149</i>
	<i>III.2.3 Influence des familles d'additifs utilisées dans les vernis 1K.....</i>	<i>154</i>
	<i>III.2.4 Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des HMPSA élastomères.....</i>	<i>155</i>
	<i>III.2.5 Conclusion.....</i>	<i>160</i>
III.3	Analyse des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures...	163
	<i>III.3.1 Introduction.....</i>	<i>163</i>
	<i>III.3.2 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage.....</i>	<i>164</i>
	<i>III.3.3 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage.....</i>	<i>168</i>
	<i>III.3.4 Influence de la force de mise en contact initiale des adhésifs.....</i>	<i>171</i>
	<i>III.3.5 Conclusion.....</i>	<i>172</i>
III.4	Schémas des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures..	173
	<i>III.4.1 Introduction.....</i>	<i>173</i>
	<i>III.4.2 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage.....</i>	<i>174</i>
	<i>III.4.3 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage.....</i>	<i>177</i>
	<i>III.4.4 Conclusion.....</i>	<i>180</i>
III.5	Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des PSA acryliques.....	182
	<i>III.5.1 Introduction.....</i>	<i>182</i>
	<i>III.5.2 Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis 1K et laque E.....</i>	<i>182</i>
	<i>III.5.3 Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des PSA acryliques.....</i>	<i>184</i>
	<i>III.5.4 Conclusion.....</i>	<i>188</i>
III.6	Compatibilité des constituants à l'interface PSA / finitions peintures.....	190
	<i>III.6.1 Introduction.....</i>	<i>190</i>
	<i>III.6.2 Définition des paramètres de solubilité (δ_i).....</i>	<i>190</i>
	<i>III.6.3 Calcul des paramètres de solubilité (δ_i) des constituants à l'interface.....</i>	<i>194</i>
	<i>III.6.4 Interaction entre les PSA et les surfaces de la cataphorèse et du vernis.....</i>	<i>195</i>
	<i>III.6.5 Interaction entre les solvants et les constituants de la surface des vernis.....</i>	<i>197</i>
	<i>III.6.6 Conclusion.....</i>	<i>199</i>
III.7	Conclusion.....	200

III.1 Introduction

Après avoir déterminé la composition d'extrême surface des finitions peintures avant et après nettoyage (cf. § I) et caractérisé les propriétés physico-chimiques et mécaniques des HMPSA élastomères et des PSA acryliques (cf. § II), nous allons étudier l'adhérence de ces adhésifs après les avoir mis en contact sur les vernis et la laque (nettoyés ou non par un solvant avant collage). Ce troisième et dernier chapitre permettra tout d'abord d'établir l'influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures (cf. tab. I.1, § I.3.1) sur le niveau d'adhérence des HMPSA élastomères qui ont été les adhésifs les plus étudiés. La force de mise en contact initiale des PSA est de 33 N (sauf indication contraire). Nous définirons l'impact du type de finitions peintures : vernis 1K, base «hydro»/vernis 2K ou laque E sur les taux de restitution de l'énergie des HMPSA élastomères mesurés lors des essais de pelage. Nous caractériserons ensuite l'influence des familles d'additifs utilisées dans la formulation des vernis sur cette adhérence. Enfin, nous déterminerons l'action du nettoyage solvanté des finitions peintures avant collage sur l'adhérence de ces adhésifs. L'importance de la nature du solvant, polaire (éthanol) ou apolaire (heptane), sera caractérisée.

L'étude de l'interface entre les finitions peintures et les HMPSA élastomères se poursuivra par l'analyse de l'extrême surface des faciès de rupture après pelage. Le MEB et le XPS seront utilisés pour comparer les compositions chimiques des deux côtés des faciès de rupture (peinture et adhésif) avec les analyses effectuées avant collage. Ces résultats nous permettront ensuite d'obtenir des schémas d'organisation de l'extrême surface des faciès de rupture selon le type de finition peinture et l'utilisation ou non d'un nettoyage solvanté avant collage. Ces schémas seront utilisés afin de définir les lieux et les mécanismes de rupture rencontrés à l'interface.

Nous étudierons ensuite l'adhérence entre les finitions peintures et les PSA acryliques. Des essais de pelage seront réalisés pour mesurer les taux de restitution de l'énergie en fonction du type de finition peinture (vernis 1K et laque E) et l'influence du nettoyage solvanté avant collage. Pour chaque cas rencontré, l'adhérence des PSA acryliques sera comparée avec celle obtenue lors du pelage des HMPSA élastomères.

Nous terminerons ce chapitre en essayant d'expliquer les phénomènes d'adhésion rencontrés. Nous mettrons en relation l'adhérence mesurée lors du pelage avec les compatibilités chimiques entre les deux familles de PSA et les finitions peintures. De plus, l'influence des deux solvants utilisés, l'heptane et l'éthanol, sera précisée en calculant leurs facteurs de solubilité vis-à-vis des différents constituants des vernis et de la laque. Ces résultats nous serviront à expliquer l'impact du caractère apolaire/polaire du solvant sur la composition d'extrême surface des finitions peintures avant collage et sur l'adhérence des HMPSA élastomères et des PSA acryliques.

III.2 Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des HMPSA élastomères

III.2.1 Introduction

Environ cinq essais de pelage par système étudié ont été effectués afin de déterminer la relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et les propriétés physico-chimiques des surfaces des peintures automobiles. Pour chaque finition peinture (non nettoyée avant collage), les taux de restitution de l'énergie de ces adhésifs mesurés par pelage à 90° (cf. § II.2.3.2) seront corrélés aux compositions élémentaires d'extrême surface des vernis 1K, des finitions base «hydro»/vernis 2K et de la laque E blanc banquise (cf. § I.3). Nous caractériserons ensuite l'influence sur l'adhérence des HMPSA élastomères de plusieurs familles d'additifs utilisées dans la formulation des vernis : agents anti-UV et tensioactifs siliconés (cf. § I.5). Enfin, nous étudierons l'effet du nettoyage solvanté apolaire ou polaire (cf. § I.4) des finitions peintures avant collage sur l'adhérence des HMPSA élastomères.

III.2.2 Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis (1K et 2K) et laque E

III.2.2.1 Adhérence sur les vernis 1K

Nous avons commencé par étudier l'adhérence des HMPSA élastomères en fonction de la composition d'extrême surface de quatre vernis 1K distincts. Les essais de pelage ont été menés sur des vernis, réticulés sans base pigmentée sous-jacente à 140°C pendant 17 minutes et non nettoyés avant collage. Le tableau III.1 permet de mettre en relation les taux de restitution de l'énergie avec les fractions atomiques mesurées par XPS (cf. § I.3.2.3) sur les vernis 1K provenant de quatre fournisseurs distincts (A, B, C et D). Sur ce tableau, tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone (qui n'est pas représentée).

L'adhérence des adhésifs varie du simple au double entre d'une part, les vernis 1KA et 1KB, et d'autre part les vernis 1KC et 1KD. Pour le premier groupe de vernis 1K (fournisseurs A et B), le taux de silicium est relativement important et le taux d'azote est plus faible que sur les autres vernis. Dans le cas des vernis du second groupe (fournisseurs C et D), l'extrême surface est caractérisée par un faible taux de silicium (cas du vernis 1KD) et/ou un taux important d'azote (cas des vernis 1KC et 1KD) assez important qui prouve que le réseau azoté est très présent à l'extrême surface de ces deux vernis malgré la présence d'additifs siliconés.

Finitions peintures (non nettoyées)	Vernis 1KA	Vernis 1KB	Vernis 1KC	Vernis 1KD
<u><i>G (N/cm)</i></u>	<u><i>5,3 ± 0,8</i></u>	<u><i>5,9 ± 0,5</i></u>	<u><i>11,2 ± 1,3</i></u>	<u><i>11,5 ± 1,4</i></u>
Silicium (% _{at})	3,4 ± 0,3	2,5 ± 0,3	4,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3
Azote (% _{at})	4,1 ± 0,2	3,2 ± 0,2	5,2 ± 0,1	4,6 ± 0,2
Oxygène (% _{at})	16,1 ± 0,3	16,4 ± 0,5	21,4 ± 0,5	19,8 ± 0,2

Tab. III.1 : Résultats des mesures d'adhérence des HMPSA élastomères et des analyses de la composition d'extrême surface de plusieurs vernis 1K (non nettoyés) avant collage

L'adhérence des HMPSA élastomères peut être reliée aux taux de silicium et d'azote présents à l'extrême surface du vernis, qui caractérisent respectivement la présence des additifs siliconés et du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane (cf. § I.3.4 et § I.5.5). Seul le cas du vernis 1KC est différent. L'adhérence des HMPSA élastomères y est importante alors que l'extrême surface de ce vernis possède un taux important de silicium mais aussi un taux d'azote supérieur à celui détecté sur les autres vernis. Le taux d'azote élevé est caractéristique d'un réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane apparent en surface mais le fort taux de silicium plaide pour la présence d'une quantité importante d'additifs siliconés ou une formulation différente de celle des additifs siliconés utilisés pour les autres vernis testés.

La faible adhérence mesurée sur certains vernis 1K est certainement causée par un taux important d'additifs siliconés présents à l'extrême surface des vernis. Cette couche de tensioactifs à base de polysiloxane gêne l'adhésion des HMPSA élastomères en empêchant l'établissement de liaisons de Van der Waals avec le réseau azoté des vernis à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane.

III.2.2.2 Adhérence sur les finitions base «hydro»/verniss 2K

Nous avons mesuré l'adhérence des HMPSA élastomères sur plusieurs couples base «hydro»/verniss 2K (non nettoyés avant collage). Les taux de restitution de l'énergie ont été mis en relation avec les compositions élémentaires d'extrême surface de ces finitions peintures, établies précédemment par XPS et ToF-SIMS (cf. § I.3.2.3).

Finitions peintures (non nettoyées)	Base «hydro» D gris métallisé / Vernis 2KA	Base «hydro» D gris métallisé / Vernis 2KB	Base «hydro» A bleu opaque / Vernis 2KA	Base «hydro» A bleu opaque / Vernis 2KB
<u><i>G (N/cm)</i></u>	<u><i>8,8 ± 0,9</i></u>	<u><i>6,1 ± 0,5</i></u>	<u><i>8,5 ± 0,8</i></u>	<u><i>7,8 ± 0,7</i></u>
Silicium (%_{at})	3,5 ± 0,3	4,6 ± 0,3	3,5 ± 0,3	4,8 ± 0,3
Azote (%_{at})	3,1 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,5 ± 0,1	4,6 ± 0,2
Oxygène (%_{at})	23,5 ± 0,3	23,2 ± 0,4	24,1 ± 0,4	23,1 ± 0,3

Tab. III.2 : Résultats des mesures d'adhérence des HMPSA élastomères et des analyses de la composition d'extrême surface des finitions : base «hydro»/vernis 2K (non nettoyées) avant collage

Comme le montre le tableau III.2, l'adhérence sur les vernis 2K (quelle que soit la base pigmentée sous-jacente) est toujours légèrement supérieure à celle mesurée sur les vernis 1KA et 1KB (5,3 à 5,9 N/cm) mais elle est inférieure à celle mesurée sur les vernis 1KC et 1KD (11,2 à 11,5 N/cm). Les taux de silicium et d'azote des couples base «hydro»/vernis 2K utilisés comme supports sont assez proches de ceux des vernis 1K mais le taux d'oxygène mesuré en surface des vernis 2K est supérieur (environ 24 %) à celui mesuré en surface des vernis 1K (de 16 à 21 %). Les différences entre les niveaux d'adhérence des HMPSA élastomères pourraient être causées par la migration de composés relativement plus oxygénés qui proviendraient des bases sous-jacentes ou par le processus de réticulation des vernis 2K qui permet d'obtenir un réseau final plus homogène et un taux de réticulation plus élevé que celui des vernis 1K (cf. § I.2.2.2.2). Nous allons maintenant étudier certains paramètres influençant l'adhérence des HMPSA élastomères sur les couples base «hydro»/vernis 2K : le fournisseur de vernis 2K et l'aspect et le fournisseur de base «hydro».

III.2.2.2.1 Influence du fournisseur de vernis 2K

D'après le tableau III.2 et indépendamment des autres paramètres, le taux de restitution de l'énergie est toujours plus faible après pelage sur un vernis 2KB qu'après pelage sur un vernis 2KA. L'écart d'adhérence mesuré entre ces deux vernis varie de 10 à 30 % selon l'aspect de la base «hydro» sous-jacente. Cette faible adhérence est corrélée avec un taux de silicium qui est toujours plus important à l'extrême surface des vernis 2KB : de 18 à 27 % supérieur à celui mesuré en surface du vernis 2KA, selon l'aspect de la base sous-jacente. L'adhérence des HMPSA élastomères sur les vernis 2K est différente selon le taux de composés siliconés présent à l'extrême surface du vernis, ce taux variant en fonction de la formulation utilisée par le fournisseur.

III.2.2.2 Influence de l'aspect de la base «hydro»

La figure III.1 permet de comparer les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage des HMPSA élastomères avec les taux de silicium et d'azote détectés à l'extrême surface des deux couples base «hydro»/vernis 2KA. Notons que les fournisseurs de bases et de vernis peuvent être différents (cf. tab. I.1, § I.3.1). Dans le cas des vernis 2KA recouvrant une base «hydro» d'aspect gris métallisé (du fournisseur D) ou bleu opaque (du fournisseur A), la valeur de G est stable et les fractions atomiques étudiées (ainsi que les taux d'oxygène et de carbone qui ne figurent pas sur le graphique) sont sensiblement équivalents en extrême surface. L'adhérence des HMPSA élastomères sur ce vernis 2KA n'est pas influencée par l'aspect et/ou le fournisseur de la base «hydro» sous-jacente.

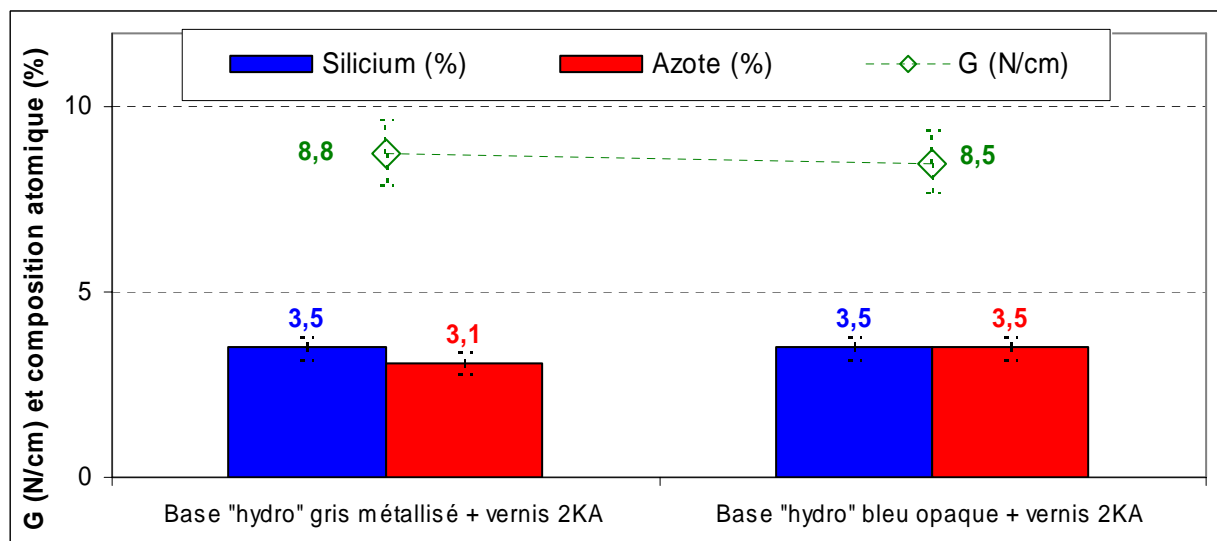


Fig. III.1 : Comparaison en fonction de l'aspect de la base de la relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition d'extrême surface des couples base «hydro»/vernis 2KA

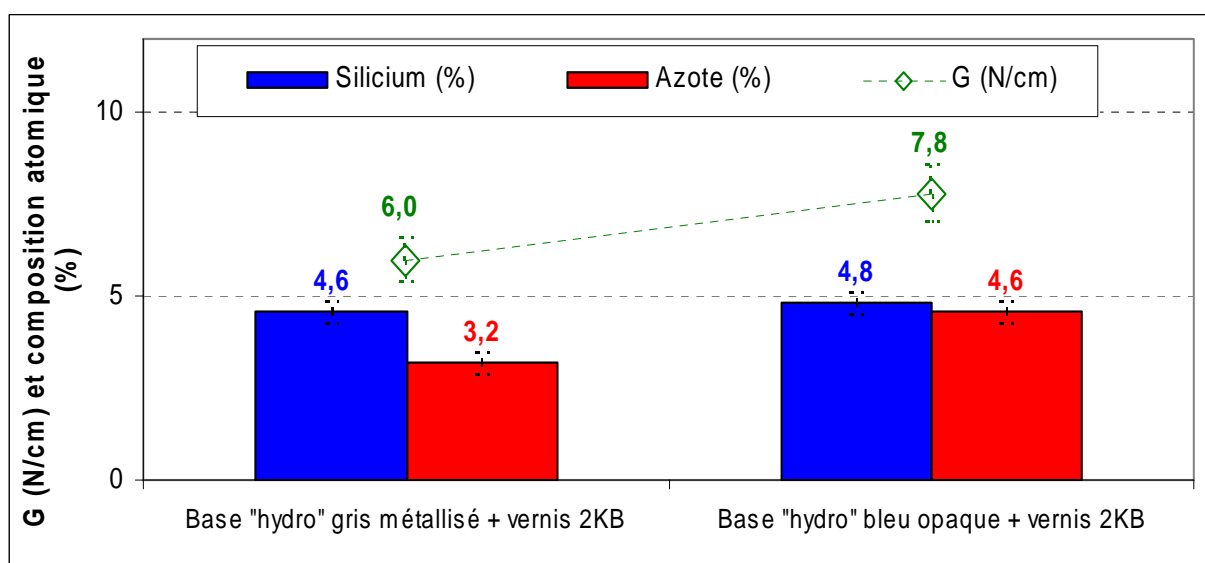


Fig. III.2 : Comparaison en fonction de l'aspect de la base de la relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition d'extrême surface des couples base «hydro»/vernis 2KB

Dans le cas d'un vernis 2KB recouvrant une base «hydro» bleu opaque (du fournisseur A), la figure III.2 montre que le taux de restitution de l'énergie est supérieur de 30 % à celui mesuré dans le cas du pelage sur le même vernis 2KB recouvrant une base «hydro» gris métallisé (du fournisseur D). Les analyses par XPS montrent que le taux d'azote mesuré à la surface du couple base «hydro» bleu opaque/vernis 2KB est supérieur de 30 % à celui détecté en surface du couple base gris métallisé/vernis 2KB et que les taux de silicium, d'oxygène et de carbone (ces deux derniers ne sont pas représentés sur la figure III.2) sont identiques.

La composition d'extrême surface des vernis 2KB et l'adhérence des HMPSA élastomères sur ce substrat varient en fonction de l'aspect et/ou du fournisseur de la base «hydro» sous-jacente. La migration vers l'extrême surface du vernis 2KB de composés non identifiés présents dans la formulation initiale de la base gris métallisé pourrait être à l'origine de ces résultats. Ces composés ne sont pas des tensioactifs siliconés car le taux de silicium est pratiquement identique quel que soit l'aspect de la base «hydro».

Cette hypothèse est confirmée par les analyses par XPS et ToF-SIMS effectuées sur l'extrême surface des bases «hydro» gris métallisé et bleu opaque réticulées seules (sans vernis). La base «hydro» gris métallisé contient de plus grandes quantités de composés carbonés et oxygénés mais moins de polysiloxane à son extrême surface que la base «hydro» bleu opaque (cf. tab. I.7, § I.4.3.3.2). Comme les taux de restitution de l'énergie mesurés sur les vernis 2KA sont indépendants de l'aspect (et du fournisseur) de la base «hydro» sous-jacente (cf. tab III.2, § III.2.2.2), l'adhérence des HMPSA élastomères dépendrait en priorité du couple base «hydro» /vernis 2K étudié et de leur fournisseur respectif.

III.2.2.3 Adhérence sur la laque E (et comparaison avec les vernis)

Les essais de pelage de HMPSA élastomères effectués sur la laque E (non nettoyée avant collage) ont permis de déterminer l'effet liés à sa composition d'extrême surface, qui est distincte de celle des vernis 1K et 2K (cf. § I.3.2.3.3), sur le taux de restitution de l'énergie.

La figure III.3 permet de comparer l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition chimique d'extrême surface mesurée sur la laque E avec les résultats obtenues sur des vernis 1K et sur des couples base «hydro»/vernis 2K (tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone). Sur cette figure, les données obtenus avec la laque E ont été comparées avec celles mesurées pour les deux vernis 1K et les deux couples base «hydro»/vernis 2K pour lesquels l'adhérence des adhésifs avait été la plus faible et la plus forte. Le taux de restitution de l'énergie des HMPSA élastomères est beaucoup important lors du pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage), que dans le cas du pelage sur les vernis 1K et 2K (non nettoyés avant collage). L'impact des composés oxygénés détectés à l'extrême surface de la laque est inexistant sur l'adhérence des HMPSA élastomères alors que le taux de tensioactifs siliconés détectés en surface des vernis influence fortement les taux de restitution de l'énergie.

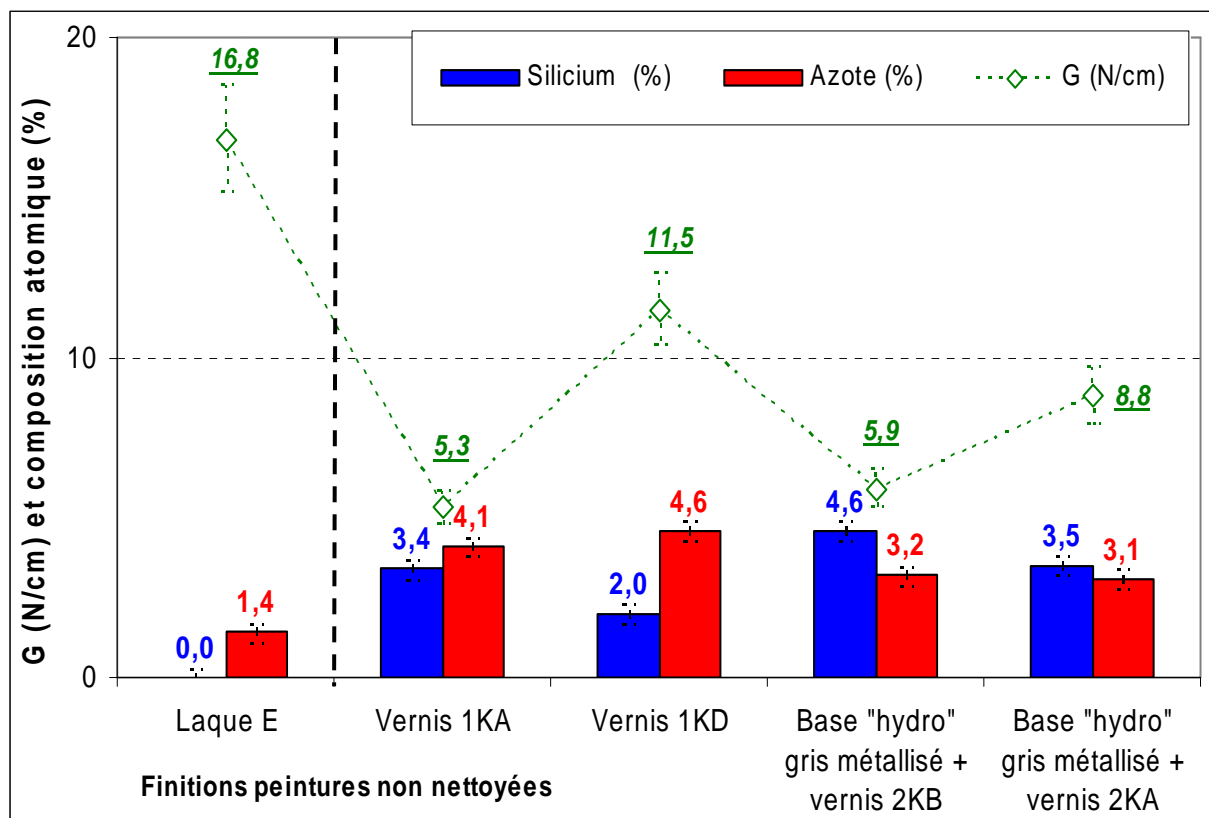


Fig. III.3 : Comparaison de la relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition d'extrême surface de la laque E avec celles trouvées pour les vernis 1K et 2K

III.2.3 Influence des familles d'additifs utilisées dans les vernis

L'étude de l'adhérence des HMPSA élastomères sur les finitions peintures s'est poursuivie par la mesure du taux de restitution de l'énergie sur plusieurs formulations de vernis 1KA. Des essais de pelage ont été effectués sur des vernis formulés avec ou sans agents anti-UV et avec ou sans additifs siliconés (cf. § I.5). La figure III.4 permet de comparer l'adhérence des HMPSA élastomères avec la composition chimique d'extrême surface de ces formulations de vernis (tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone).

L'absence de tensioactif siliconé dans la formulation des vernis 1KA est déterminante sur l'adhérence des HMPSA élastomères : le taux de restitution de l'énergie est multiplié par deux ou trois suivant la présence ou non d'agents anti-UV dans la formulation du vernis. Ces essais confirment que les tensioactifs siliconés (agents de mouillage et agents de lissage du vernis) gênent énormément l'adhésion des HMPSA élastomères sur certains vernis en l'absence de nettoyage. L'établissement de liaisons chimiques ou physiques entre les adhésifs et le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis (non recouvert par des tensioactifs siliconés) est la condition principale pour obtenir une adhérence optimale.

L'influence des agents anti-UV sur la valeur de G est beaucoup moins importante que celle des additifs siliconés. Dans le cas des vernis formulés sans agent anti-UV, une légère augmentation du taux d'azote est observée tandis que les taux de restitution de l'énergie s'accroissent légèrement (de 5,8 à 7,0 N/cm dans le cas d'un vernis 1KA complet ou d'un vernis formulé sans agent anti-UV et de 15,9 à 17,1 N/cm dans le cas d'un vernis 1KA formulé sans additif siliconé avec ou sans agents anti-UV).

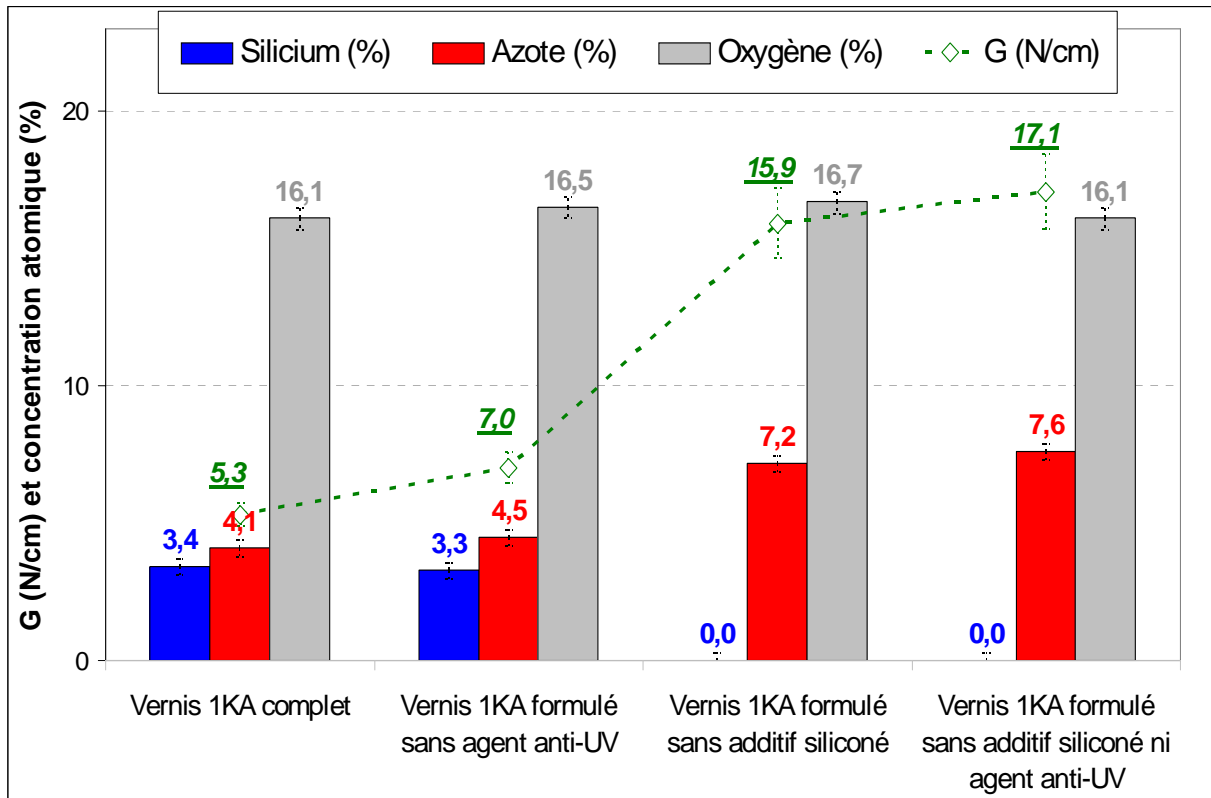


Fig. III.4 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et les compositions d'extrême surface des vernis selon les additifs utilisés dans leur formulation

III.2.4 Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des HMPSA élastomères

III.2.4.1 Présentation des essais réalisés

Après avoir établi l'influence du nettoyage solvanté sur la chimie d'extrême surface des finitions peintures (cf. § I.4), nous avons voulu déterminer si les changements de compositions de l'extrême surface des vernis (1K et 2K) et de la laque E engendrés par l'utilisation de solvants polaires et apolaires influençaient l'adhérence des HMPSA élastomères. Nous avons donc mesuré les taux de restitution de l'énergie de ces adhésifs après avoir nettoyé avant collage les finitions peintures avec de l'éthanol ou de l'heptane.

III.2.4.2 Adhérence sur les vernis 1K nettoyés à l'éthanol

La figure III.5 montre que les taux de restitution de l'énergie des HMPSA élastomères mesurés sur des vernis 1K nettoyés à l'éthanol avant collage sont beaucoup plus importants que lorsque les vernis ne sont pas nettoyés avant collage (cf. tab. III.1, § III.2.2.1). Pour les vernis 1KC et 1KD, l'adhérence est légèrement supérieure à celle mesurée sans nettoyage mais c'est avec les vernis où l'adhérence était la plus faible sans nettoyage (1KA et 1KB) que l'adhérence devient très importante si un nettoyage à l'éthanol est utilisé avant collage.

Ces résultats confirment que les additifs à base de polysiloxane gênent l'adhérence des HMPSA élastomères sur certains vernis 1K et que leur disparition, grâce à un nettoyage à l'éthanol, permet d'obtenir une nette amélioration de l'adhérence.

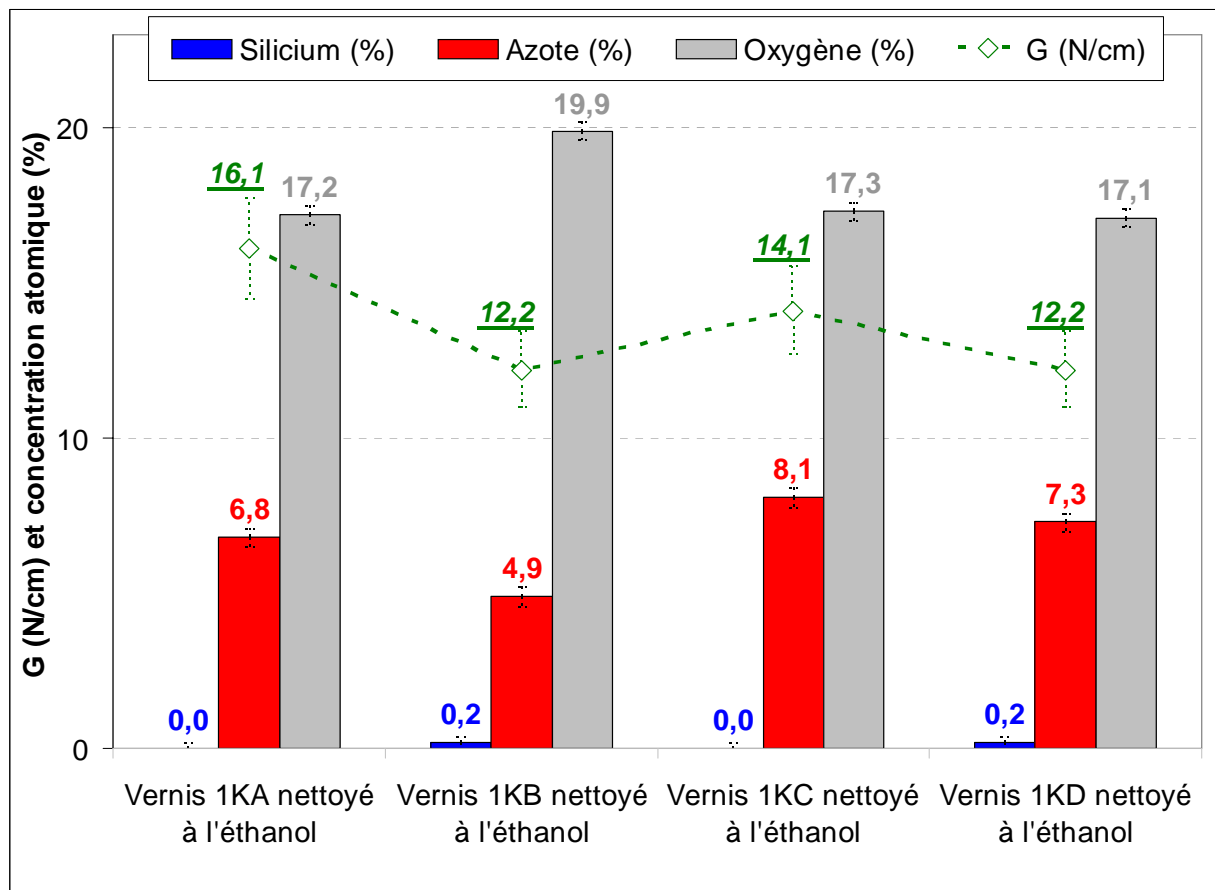


Fig. III.5 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition de surface des vernis 1K nettoyés à l'éthanol

III.2.4.3 Adhérence sur les couples base «hydro»/verniss 2K nettoyés à l'éthanol

L'action du nettoyage à l'éthanol, qui enlève les tensioactifs siliconés recouvrant le réseau polyacrylate-polyuréthane du vernis 2K, se caractérise au niveau de la composition d'extrême surface par un taux de silicium qui devient négligeable et par le taux d'azote qui augmente (cf. § I.4.3.3.2). La figure III.6 représente les influences du nettoyage à l'éthanol avant collage sur les compositions d'extrême surface des couples base «hydro»/verniss 2K et sur l'adhérence des HMPSA élastomères (tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone). Les taux de restitution de l'énergie sur les couples base «hydro»/verniss 2K nettoyés à l'éthanol avant collage sont ainsi multipliés par deux par rapport aux taux de restitution de l'énergie mesurés sur un couple base «hydro»/verniss 2K non nettoyé avant collage. L'éthanol permet d'augmenter très nettement l'adhérence des HMPSA élastomères sur le vernis 2K.

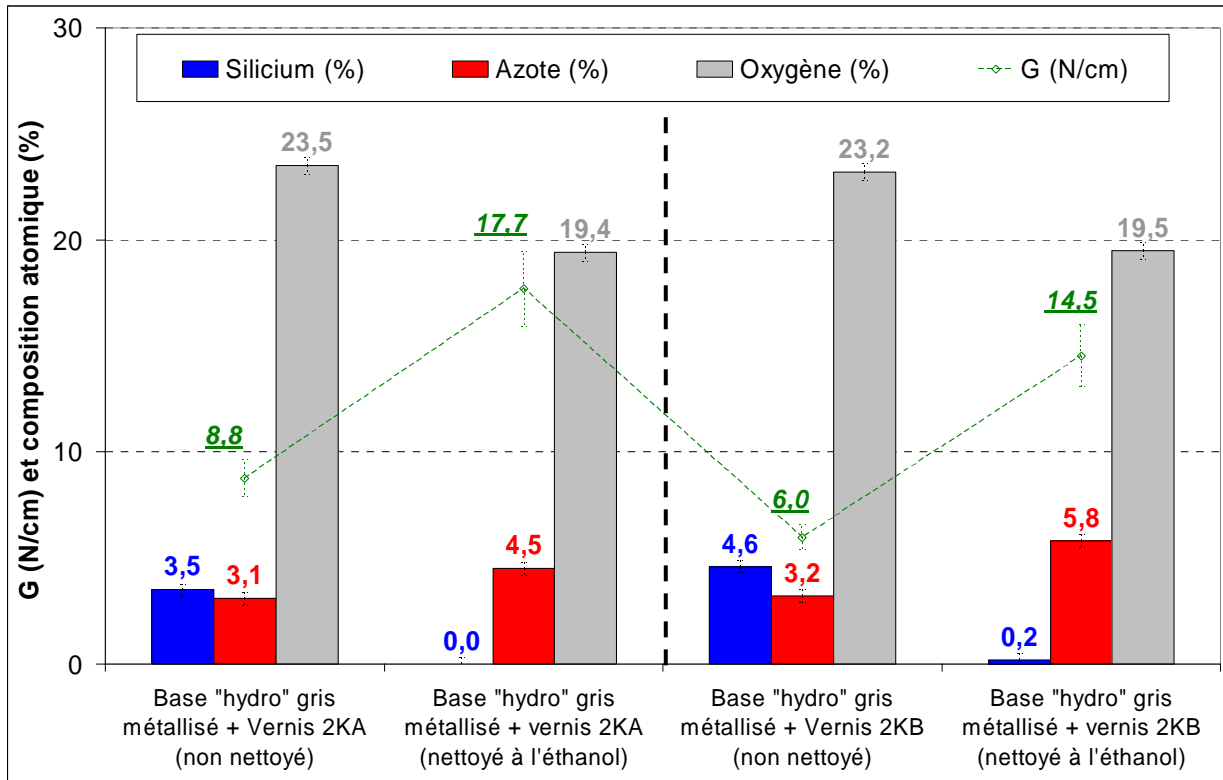


Fig. III.6 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition de surface des couples base «hydro»/verniss 2K nettoyés à l'éthanol avant collage

Ces résultats confirment que les tensioactifs à base de polysiloxane, lorsqu'ils sont présents à l'extrême surface des couples base «hydro»/verniss 2K, gênent l'adhérence des HMPSA élastomères. Le nettoyage à l'éthanol des verniss avant collage est très important pour obtenir une tenue optimale de l'assemblage collé.

III.2.4.4 Adhérence sur la laque E nettoyée à l'éthanol (et comparaison avec les vernis)

Dans le cas de la laque E nettoyée à l'éthanol, une très forte augmentation du taux d'azote (6,3 %) est détectée par XPS à son extrême surface par rapport au taux mesuré sur une laque non nettoyée (1,4 %) (cf. § I.4.3.3.3). Comme le montre le tableau III.3, les taux de restitution de l'énergie mesurés après pelage des HMPSA élastomères sur une laque E nettoyée à l'éthanol avant collage sont pratiquement identiques (de 16,8 à 17,4 N/cm) à ceux mesurés après pelage sur une laque non nettoyée. Les composés organiques proportionnellement plus oxygénés et moins azotés que le réseau polyacrylate-mélatamine, qui recouvrent l'extrême surface de la laque E (avant nettoyage), ne gênent pas l'adhésion des HMPSA élastomères. Ces composés oxygénés peuvent être enlevés par le nettoyage à l'éthanol, ce qui découvre le réseau azoté sous-jacent mais n'augmente pas l'adhérence des adhésifs. Ceux-ci adhèrent aussi bien sur la couche de composés oxygénés d'extrême surface de la laque que sur son réseau à base de polyacrylate-mélatamine.

Laque E	Sans nettoyage	Après nettoyage à l'éthanol
<u>G (N/cm)</u>	<u>16,8 ± 0,8</u>	<u>17,4 ± 0,9</u>
Silicium (%_{at})	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
Azote (%_{at})	1,4 ± 0,2	6,3 ± 0,3
Oxygène (%_{at})	20,9 ± 0,3	17,2 ± 0,3

Tab. III.3 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et la composition d'extrême surface de la laque (avec ou sans nettoyage à l'éthanol avant collage)

III.2.4.5 Influence du solvant de nettoyage sur l'adhérence des HMPSA

La figure III.7 permet de comparer, pour plusieurs formulations d'un vernis 1KA (complet, avec ou sans agents anti-UV et avec ou sans additifs siliconés), les influences des nettoyages à l'heptane et à l'éthanol avant collage sur les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage des HMPSA élastomères.

Pour les vernis 1KA formulés sans additif siliconé (avec ou sans agents anti-UV), l'adhérence des HMPSA élastomères est identique que la surface des vernis ait été nettoyée à l'éthanol ou à l'heptane avant collage. Dans ces cas, le taux de restitution de l'énergie est similaire à celui obtenu après pelage sur la laque E. L'absence de tensioactif siliconé dans la formulation initiale des vernis permet d'obtenir la meilleure adhérence possible de la part des HMPSA élastomères et le choix du type de solvant de nettoyage (apolaire ou polaire) ne se pose pas.

Dans les cas des vernis 1KA complet ou formulé sans agent anti-UV, le nettoyage à l'heptane enlève beaucoup moins de composés siliconés que le nettoyage à l'éthanol (cf. § I.4.4). Le taux de restitution de l'énergie mesuré après pelage des HMPSA élastomères est beaucoup plus faible si le vernis a été nettoyé à l'heptane que si le vernis a été nettoyé à l'éthanol. La disparition totale des additifs siliconés de la surface des vernis complets ou formulés sans agent anti-UV grâce à un nettoyage à l'éthanol permet, à la différence du nettoyage à l'heptane, d'obtenir une adhérence optimale des HMPSA élastomères.

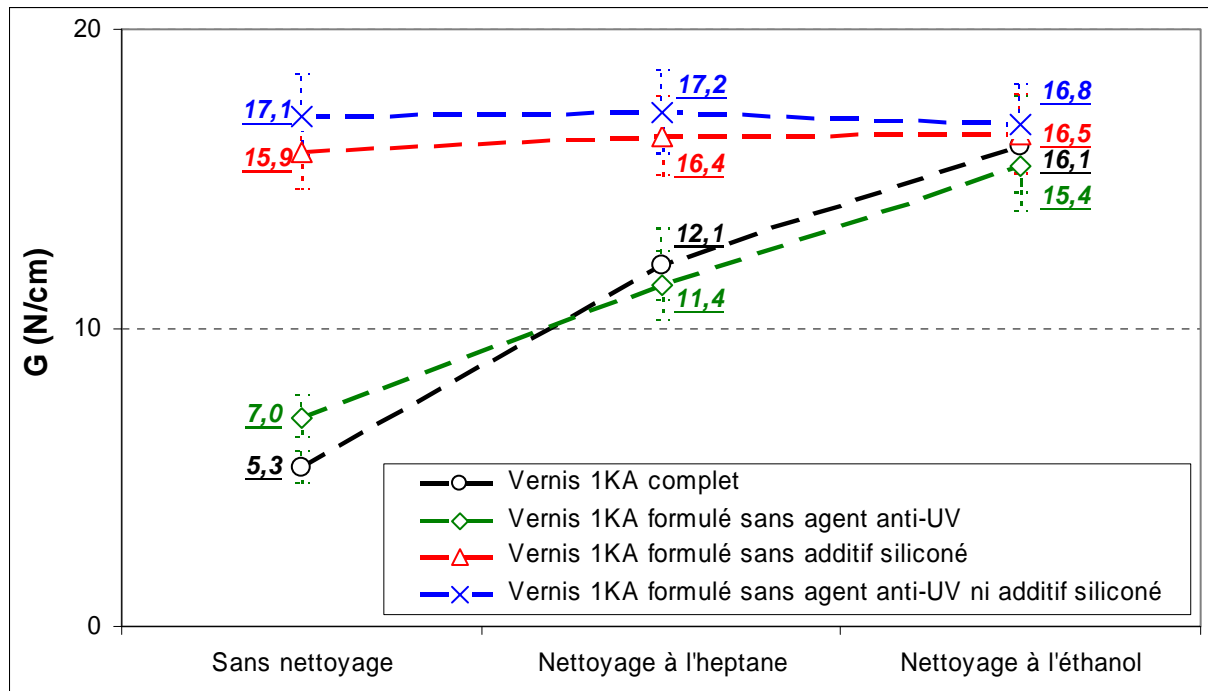


Fig. III.7 : Influence du choix du solvant pour le nettoyage des vernis 1KA formulé avec ou sans agents anti-UV, avec ou sans additifs siliconés sur l'adhérence des HMPSA élastomères

Dans les cas des finitions base «hydro»/verniss 2K nettoyées avant collage, la figure III.8 montre que le taux de restitution de l'énergie, mesuré lors du pelage des HMPSA élastomères, est beaucoup plus important lorsque le système est nettoyé à l'éthanol que lorsqu'il est nettoyé à l'heptane. Comme dans le cas des vernis 1K complet, l'action du nettoyage à l'heptane sur les vernis 2K est moins efficace que le nettoyage à l'éthanol : seul ce solvant permet d'enlever totalement les composés siliconés de l'extrême surface des vernis 2K et d'obtenir une adhérence des HMPSA élastomères optimale.

Cette différence d'adhérence selon le solvant de nettoyage pourrait être causée par une interaction plus ou moins importantes entre les additifs siliconés d'extrême surface des vernis et le solvant (selon sa polarité). De plus, d'un point de vue industriel, l'évaporation du solvant sur le papier n'est pas à négliger lors du nettoyage avant collage sur chaîne de montage. La plus faible évaporation de l'éthanol (78°C), par rapport à l'heptane (98°C) [RID 86], permettrait dans le premier cas qu'une plus grande quantité de solvant soit en contact avec la surface du vernis, aboutissant alors à un enlèvement total des additifs siliconés de la surface du vernis.

Dans le cas de la laque E, le type de solvant de nettoyage n'influence pas l'adhérence des HMPSA élastomères. Comme le montraient déjà les essais de pelage effectués sur une laque E nettoyée à l'éthanol avant collage (cf. tab. III.3, § III.2.4.4), le nettoyage à l'heptane ne modifie pas l'adhérence des HMPSA élastomères qui reste très importante : $17,2 \pm 0,3$ N/cm. Le choix du type de solvant n'est pas problématique car l'adhérence est similaire avec et sans nettoyage solvanté avant collage.

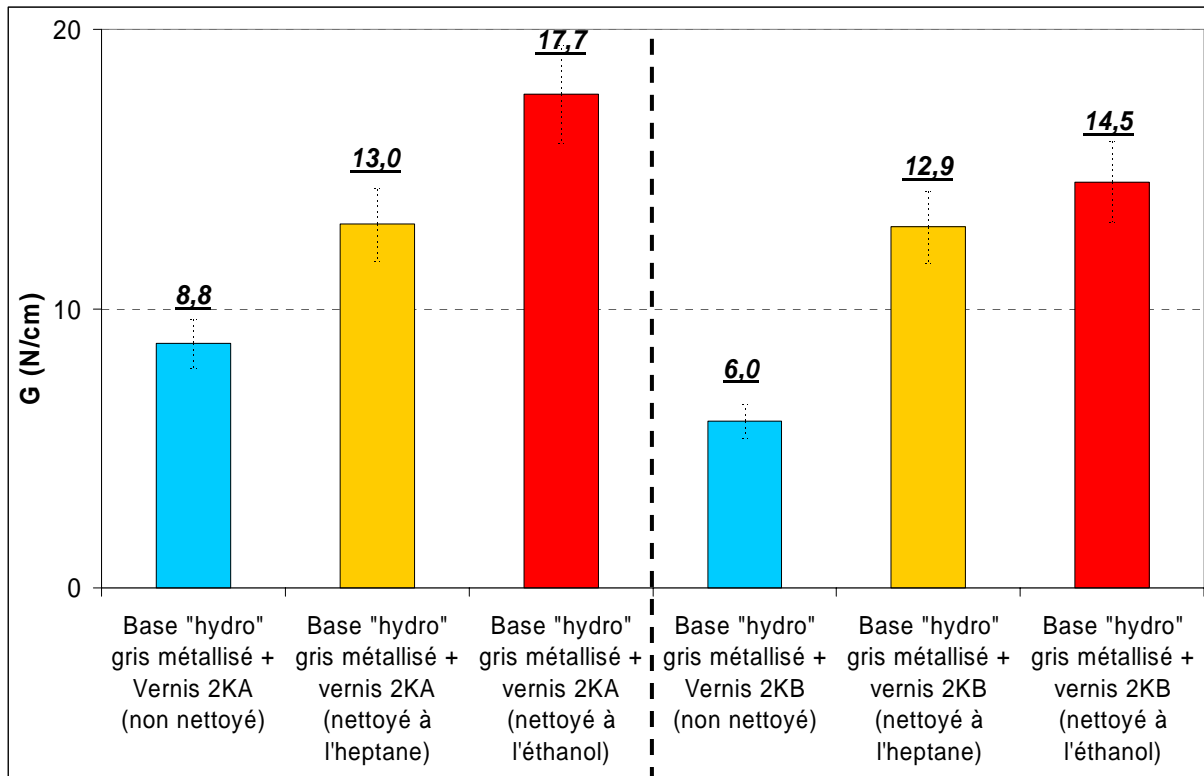


Fig. III.8 : Influence du choix du solvant pour le nettoyage des finitions peintures sur l'adhérence des HMPSA élastomères

III.2.5 Conclusion

Les essais de pelage ont montré que l'adhérence des HMPSA élastomères sur les vernis 1K et 2K (non nettoyés avant collage) était affectée par la présence à leur extrême surface d'une couche d'additifs à base de polysiloxane qui recouvrait le réseau azoté à base de polyacrylate-polyuréthane. Les analyses d'extrême surface et les essais d'adhérence effectués sur des vernis formulés sans tensioactif siliconé ont confirmé que ces composés à base de polysiloxane gênaient l'adhésion des HMPSA élastomères.

La figure III.9 représente la variation du taux de restitution de l'énergie en fonction de la composition d'extrême surface (représentée par le rapport entre le taux d'azote et le taux de silicium) de diverses formulations de vernis 1KA ayant été nettoyées ou non à l'éthanol avant collage. Nous avons utilisé pour tracer ce graphique un taux de silicium résiduel après nettoyage de 0,1 % qui constitue la limite de détection en XPS de cet élément.

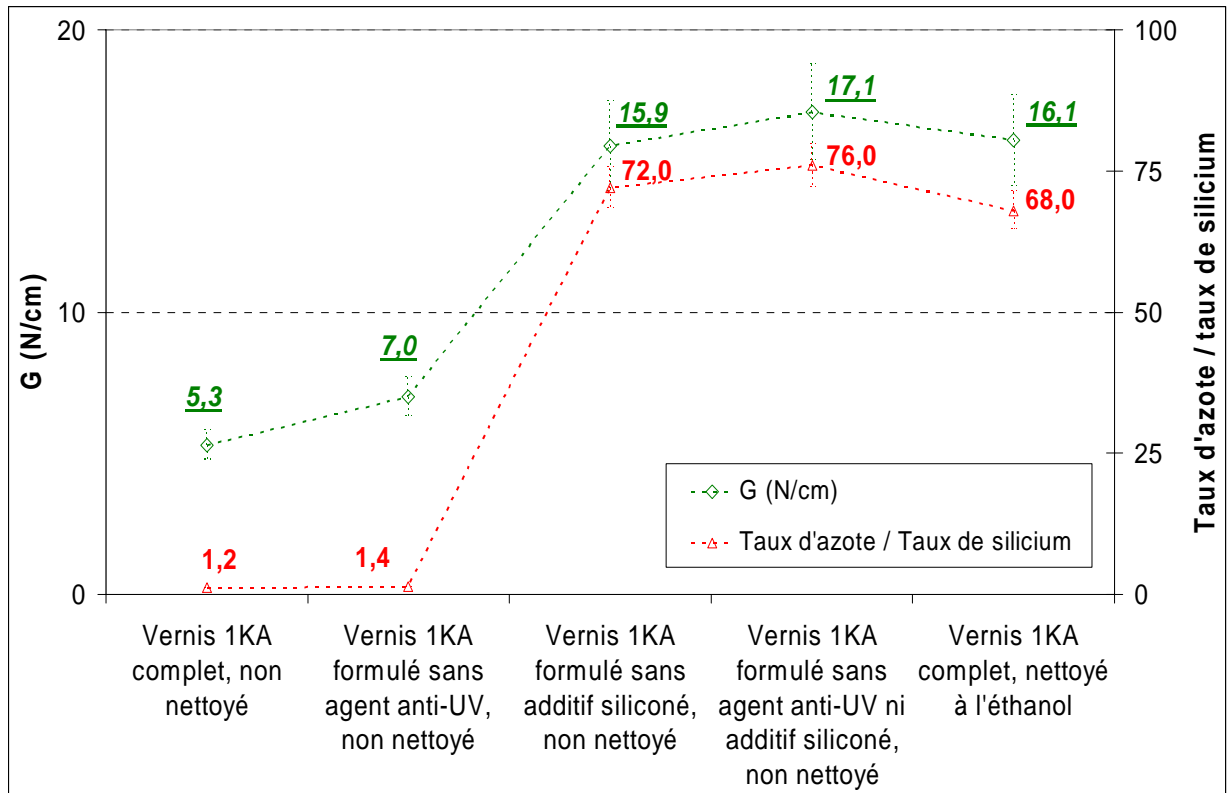


Fig. III.9 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et le rapport taux d'azote/taux de silicium mesuré à l'extrême surface d'un vernis 1K (formulé avec ou sans additif siliconé et nettoyé ou non à l'éthanol avant collage)

Cette figure montre que l'évolution du taux de restitution de l'énergie, mesuré lors du pelage des HMPSA élastomères, est liée à la variation du rapport entre le taux d'azote et le taux de silicium. Ce résultat confirme la relation étroite entre la présence de tensioactifs siliconés à l'extrême surface des vernis et une faible adhérence de la part des HMPSA élastomères.

La même adhérence, par ailleurs très importante, est obtenue lorsque le vernis est formulé sans additif siliconé ou lorsqu'il est nettoyé à l'éthanol avant collage. L'emploi d'un solvant polaire pour nettoyer les vernis est plus indiqué qu'avec un solvant apolaire. L'éthanol permet d'enlever plus efficacement l'ensemble des additifs siliconés que l'heptane. C'est avec des vernis nettoyés à l'éthanol avant collage que l'on obtient la meilleure adhérence des HMPSA élastomères, celle-ci étant dictée principalement par l'établissement de liaisons de Van der Waals avec le substrat (cf. § II.2.1). Ces phénomènes confirment les études montrant que l'apparition d'une couche de pollution à la surface du substrat empêchait la formation de fibrilles lors du pelage des PSA et diminuait fortement l'énergie d'adhésion [CRE 03] (cf. § II.2.3.5).

Dans le cas de l'adhérence sur les couples base «hydro»/vernis 2K, certaines différences avec les vernis 1K apparaissent. L'extrême surface du vernis 2KB qui présente un taux de silicium (et de composés siliconés) plus important que celle du vernis 1KA semble moins adhérer avec les HMPSA élastomères que ce dernier. L'adhérence entre ces adhésifs et le vernis 2KB serait sensible au type de base sous-jacente. Dans le cas de la base «hydro» gris métallisé provenant du fournisseur D, le taux de restitution de l'énergie est nettement plus faible que lorsque c'est la base «hydro» bleu opaque provenant du fournisseur A qui est utilisée. Il semblerait qu'une migration de composés non siliconés provenant de la base ou une mauvaise interaction entre produits provenant de fournisseurs différents, soit la cause de la faible adhérence des HMPSA élastomères mesurée sur le couple base «hydro»/vernis 2KB.

Les mesures d'adhérence concernant la laque E ont prouvé que la présence de composés oxygénés (non siliconés) à l'extrême surface des laques non nettoyées avant collage ne gêne pas l'adhérence des HMPSA élastomères. En effet, comme le montre la figure III.10, le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage sur une laque non nettoyée avant collage est similaire à celui mesuré sur une laque nettoyée à l'éthanol avant collage. L'adhérence des HMPSA élastomères reste toujours très importante sur la laque E blanc banquise quel que soit le solvant de nettoyage utilisé.

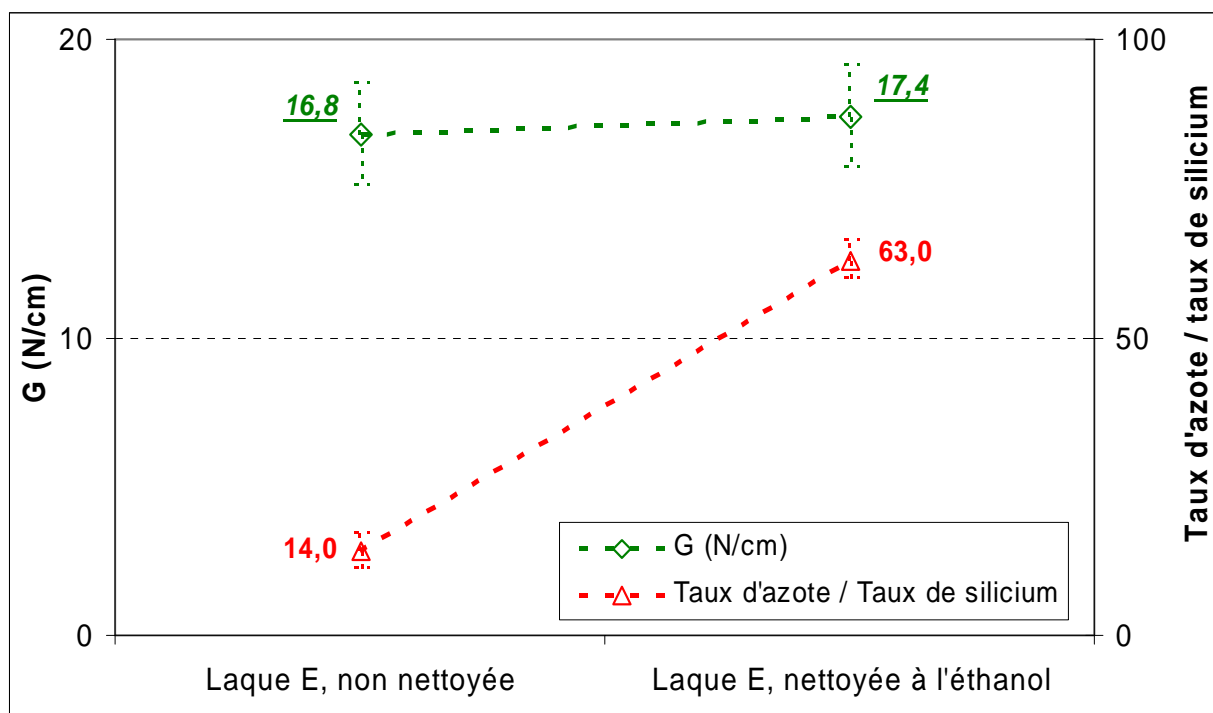


Fig. III.10 : Relation entre l'adhérence des HMPSA élastomères et le rapport taux d'azote/taux de silicium mesuré à l'extrême surface d'une laque E (nettoyée ou non à l'éthanol)

III.3 Analyse des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures

III.3.1 Introduction

Des observations par MEB et des analyses d'extrême surface par XPS ont été réalisées sur les deux côtés du faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères. Les résultats obtenus vont nous aider à comparer les compositions d'extrême surface des finitions peintures et des adhésifs avant le collage et après le pelage des HMPSA élastomères. Les lieux et les mécanismes de propagation de la rupture à l'interface pourront être mis en évidence en déterminant :

- 1) la modification de la composition chimique de la surface de l'adhésif après pelage par des composés provenant de la peinture : tensioactifs siliconés, stabilisants, agents anti-UV ou fragments azotés du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis 1K ou du réseau polyacrylate-mélatamine de la laque E,
- 2) la pollution de la surface de peinture par des chaînes moléculaires carbonées provenant des cordons de HMPSA élastomères.

Les caractérisations des faciès de rupture par XPS ont été facilitées par l'étude des compositions atomiques de chaque antagoniste. Comme les HMPSA élastomères sont à base de styrène-isoprène-styrène et de résine terpénique, ils sont presque exclusivement composés de carbone (l'hydrogène étant indétectable par XPS), avec quelques pourcents de silicium et d'oxygène issus des produits siliconés du papier de protection (cf. § II.3.3). L'azote est absent de la composition de ces adhésifs mais cet élément est présent dans le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane des vernis 1K et le réseau polyacrylate-mélatamine de la laque E. Les variations des quantités de carbone et d'azote à l'extrême surface des deux côtés des faciès de rupture, avant collage et après pelage, vont nous renseigner sur l'évolution de l'interface peinture/HMPSA élastomères lors du pelage et sur l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux :

- le type de finition peinture : vernis 1K ou laque E,
- la présence d'additifs siliconés dans la formulation des vernis 1K,
- l'utilisation ou non d'un nettoyage à l'éthanol des finitions peintures avant le collage,
- la force de mise en contact lors du collage des HMPSA élastomères.

III.3.2 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage

III.3.2.1 Analyse des faciès de rupture côté finitions peintures

Les faciès de rupture côté finition peinture ont été observés au MEB après pelage des adhésifs. Les figures III.11 et III.12 permettent de comparer deux images de ces faciès de rupture respectivement après pelage sur un vernis 1KA et sur une laque E (non nettoyés avant collage). Ces observations pourront être comparées avec celle de la surface du vernis obtenue avant collage (cf. fig. I.10, § I.3.2.1.1) qui ne présentait aucune rugosité apparente. Sur la figure III.11, le vernis est recouvert par des résidus d'adhésif après pelage qui forment des filaments plus ou moins épais sur la surface. Cependant, on ne peut pas exclure que toute la surface du vernis soit recouverte par une couche d'adhésif de quelques nanomètres d'épaisseur par endroit (et non détectable au MEB).

D'après l'étude au MEB des faciès de rupture côté vernis 1K (non nettoyés avant collage), il semble que la rupture à l'interface adhésif/verniss se produise majoritairement dans l'épaisseur du cordon de HMPSA élastomères lors du pelage.



Fig. III.11 : Photographie au MEB des faciès de rupture côté vernis (non nettoyé avant collage) après pelage des HMPSA élastomères

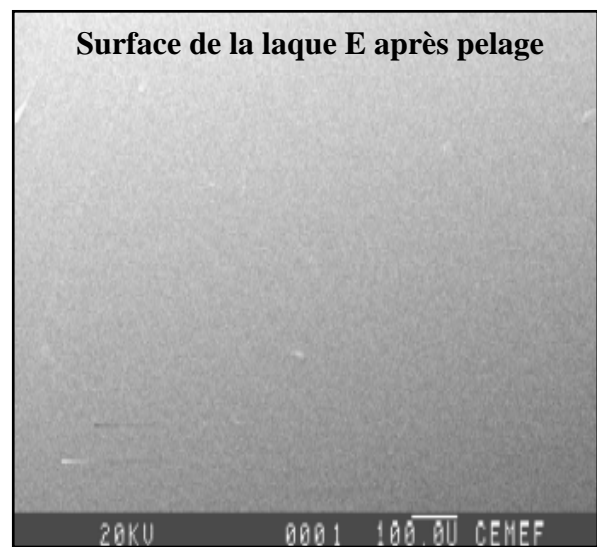


Fig. III.12 : Photographie au MEB des faciès de rupture côté laque (non nettoyée avant collage) après pelage des HMPSA élastomères

Sur la figure III.12, la surface de la laque E après pelage apparaît lisse et dénuée de résidu d'adhésif. Cette image est identique à celle obtenue avec une laque E avant collage. Il semble, d'après ces observations au MEB, que la rupture se propage soit dans les couches de surface de la laque, soit dans l'adhésif mais sur une très faible épaisseur de manière à ne laisser aucune trace d'adhésif sur la laque détectable par MEB après pelage.

Une étude plus approfondie de l'extrême surface de ces faciès de rupture côté finition peinture est nécessaire afin de déterminer plus précisément les lieux et les mécanismes de rupture à l'interface HMPSA élastomères/finitions peintures (non nettoyées avant collage). Les faciès de rupture, côté finition peinture (vernis 1K ou laque E), ont été analysés par XPS. La figure III.13 représente l'évolution des taux de carbone et d'azote mesurés à l'extrême surface des finitions peintures après pelage par rapport aux taux de carbone et d'azote initiaux (avant collage des HMPSA élastomères).

Une légère augmentation du taux de carbone, provenant de l'adhésif, a été mesurée sur le vernis 1KA complet après pelage par rapport au taux initial mesuré sur le vernis avant collage. Cette augmentation du taux de carbone caractérise la présence de résidus carbonés de colle après pelage, ce qui confirme les observations effectuées au MEB sur des plages d'analyse de l'ordre de 500 μm x 500 μm .

La figure III.13 montre aussi que l'augmentation du taux de carbone est plus importante après pelage des HMPSA élastomères sur des vernis 1KA formulés sans additif qu'après pelage sur un vernis complet. Par rapport aux valeurs initiales (avant la mise en contact des adhésifs), le taux d'azote est stable après pelage sur les vernis 1KA complet alors qu'il diminue fortement après pelage sur des vernis 1KA formulés sans additif. Ce dernier témoignant d'un important recouvrement du réseau azoté du vernis (formulé initialement sans additif) par des résidus carbonés provenant de l'adhésif.

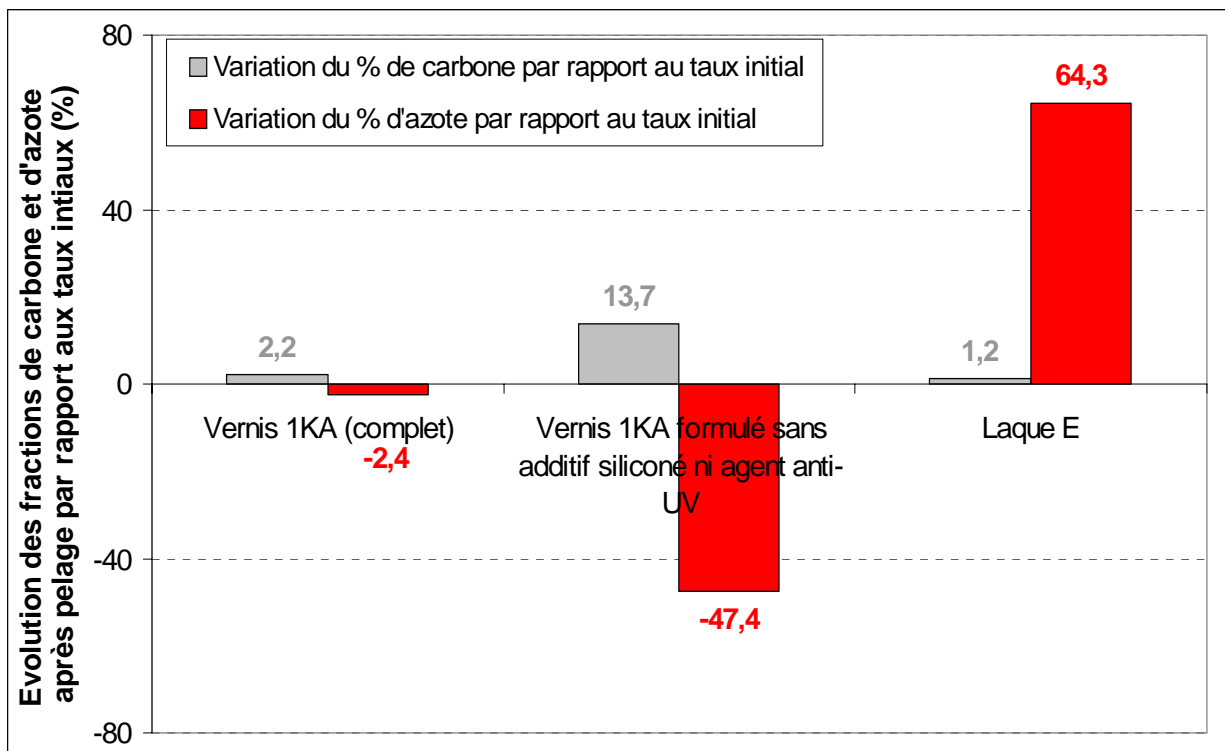


Fig. III.13 : Variations des taux de carbone et d'azote mesurés sur les faciès de rupture côté peinture après pelage (mise en contact avec une force de 33 N) par rapport aux taux de carbone et d'azote initiaux (avant mise en contact des HMPSA élastomères)

La quantité de résidus carbonés d'adhésif recouvrant le réseau azoté du vernis est plus importante après pelage sur un vernis 1KA formulé sans additif pour lequel l'adhérence mesurée est très forte (cf. § III.2.3) qu'après pelage sur un vernis 1KA complet où l'adhérence des HMPSA élastomères est très faible (cf. § III.2.2.1). Il existerait une relation entre le taux de résidus carbonés après pelage et l'adhérence des adhésifs sur le vernis. Lors du pelage sur un vernis 1K non nettoyé avant collage, il y a propagation de la rupture dans l'adhésif, dans une zone plus ou moins proche de l'interface selon sa formulation initiale (avec ou sans additifs siliconés), qui laisse des résidus d'adhésifs sur le vernis.

D'après la figure III.13, le taux d'azote détecté sur la laque E (non nettoyée avant collage) augmente fortement après pelage alors que le taux de carbone reste stable. Aucune trace de résidu carboné d'adhésif n'est détectée par XPS en surface de la laque, ce qui confirme les observations au MEB (cf. fig. III.12). L'augmentation du taux d'azote montre que le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine de la laque E est beaucoup plus apparent après pelage. A la différence des vernis 1K, la propagation de la rupture semble s'effectuer à l'extrême surface de la laque E (non nettoyée avant collage des HMPSA élastomères) qui est constituée d'une couche de composés oxygénés. Le transfert d'une partie de ces composés vers l'adhésif lors du pelage expliquerait la plus grande détection du réseau azoté du côté laque.

III.3.2.2 Analyse des faciès de rupture côté HMPSA élastomères

Des analyses par XPS des cordons HMPSA élastomères (référence Be) ont été effectuées après pelage sur plusieurs substrats : vernis 1KA complet, vernis 1KA formulé sans additif et laque E (non nettoyés avant collage). La figure III.14 permet de comparer les fractions atomiques détectées à l'extrême surface des HMPSA élastomères avant collage et après pelage. En tenant compte de l'incertitude qui est d'environ 0,5 %, aucune variation de la composition chimique d'extrême surface des adhésifs n'a été mise en évidence après collage et pelage des adhésifs sur des vernis 1KA complet non nettoyés avant collage. Comme la surface des cordons de HMPSA élastomères avant collage présente des traces de silicium provenant du papier de protection siliconé (cf. § II.3.3), le transfert d'additifs siliconés provenant de l'extrême surface du vernis ne peut pas être mise en évidence sur les faciès de rupture côté adhésif.

Il faut remarquer qu'aucune trace d'azote, caractéristique du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis, n'a été décelée sur les faciès de rupture côté adhésif après pelage sur un vernis 1KA complet (non nettoyé avant collage). L'analyse des faciès de rupture des HMPSA élastomères après pelage sur ces vernis 1K n'a pas mis en évidence de transfert de composés chimiques du vernis vers l'adhésif tels que des stabilisants, des agents anti-UV ou des fragments de réseau azoté.

Seuls sont détectés des fragments carbonés de l'adhésif sur le côté peinture du faciès de rupture. Ce résultat confirme que la rupture se propage dans le cordon de HMPSA élastomères lors du pelage sur des vernis à une distance très proche de l'interface en raison du faible niveau d'adhérence.

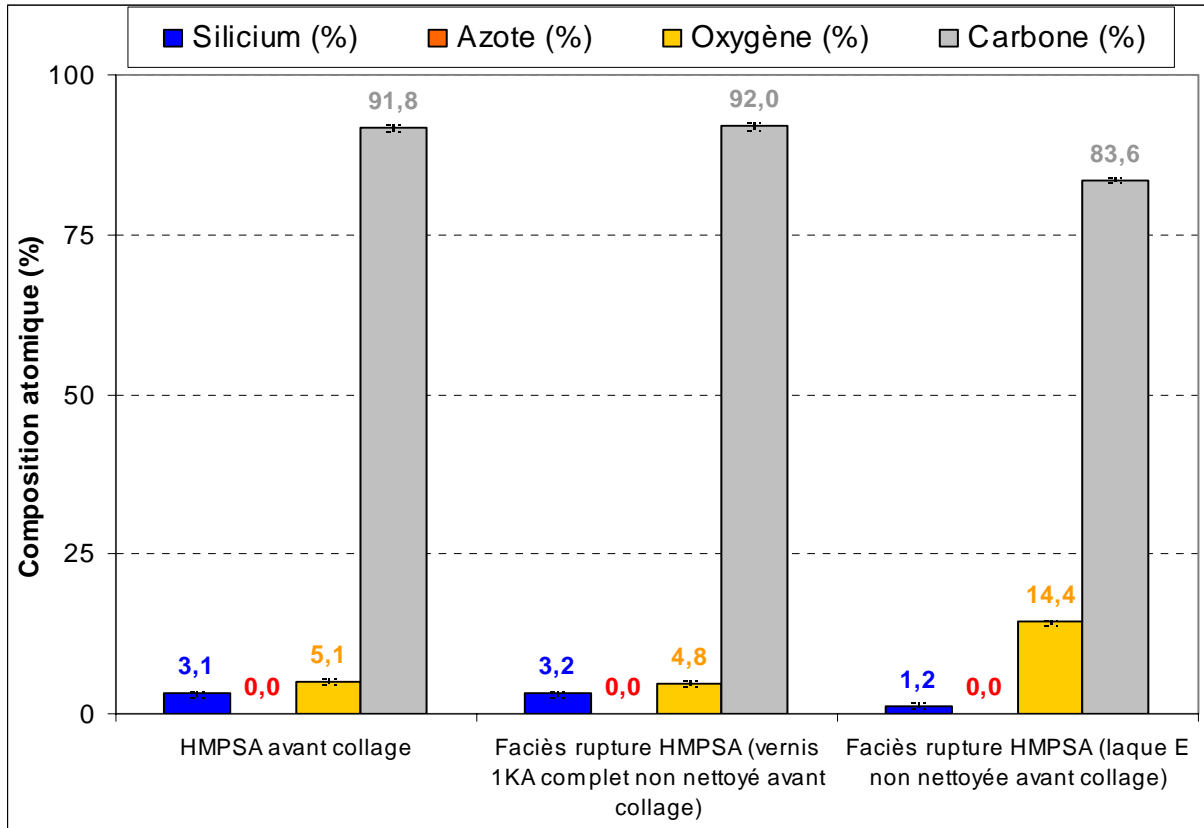


Fig. III.14 : Compositions atomiques des faciès de rupture côté HMPSA élastomères après pelage sur plusieurs substrats : vernis 1K complet et laque E (non nettoyés avant collage) et comparaison avec la composition d'extrême surface de l'adhésif avant collage

L'analyse des faciès de rupture côté HMPSA élastomères après pelage sur la laque E non nettoyée avant collage met en évidence une très forte augmentation du taux d'oxygène (le taux initial d'oxygène étant dû à la présence de composés siliconés provenant du papier de protection). Celui-ci est pratiquement multiplié par trois par rapport aux taux d'oxygène mesurés à l'extrême surface des adhésifs avant collage ou après pelage sur des vernis 1K.

Cette augmentation du taux d'oxygène mesurée sur la surface de l'adhésif après pelage résulte de la capture de composés oxygénés recouvrant le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine de la laque E. Ces données corroborent l'analyse par XPS des faciès de rupture du côté laque qui mettait en évidence une augmentation du taux d'azote dû à la disparition, lors du pelage, des composés oxygénés recouvrant le réseau polyacrylate-mélatamine. Ce résultat confirme que la rupture lors du pelage des HMPSA élastomères se propage dans l'extrême surface de la laque E si elle n'est pas nettoyée avant collage.

III.3.3 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage

III.3.3.1 Analyse des faciès de rupture côté finitions peintures

Après avoir mis en contact les cordons de HMPSA élastomères sur les surfaces de vernis et de laque nettoyées à l'éthanol, nous avons observé après pelage les faciès de rupture côté finitions peintures au MEB.

Les figures III.15 et III.16 permettent de comparer deux images de ces faciès de rupture respectivement après pelage sur un vernis 1KA et sur une laque E (nettoyés à l'éthanol avant collage). Contrairement aux images des faciès de rupture obtenues après pelage sur des finitions peintures non nettoyées avant collage (cf. § III.3.2.1.1), les résidus d'adhésifs, observés sur les figures III.15 et III.16, semblent recouvrir sur une épaisseur plus ou moins grande toute la surface du vernis 1K et de la laque E (nettoyés à l'éthanol avant collage). Dans ces deux cas, la rupture s'effectue dans l'épaisseur du cordon de HMPSA élastomères lors du pelage.



Fig. III.15 : Photographie au MEB des faciès de rupture côté vernis (nettoyé à l'éthanol avant collage) après pelage des HMPSA élastomères

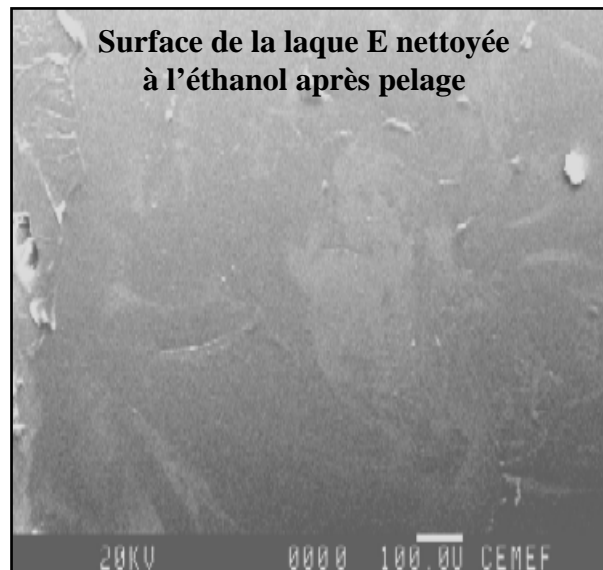


Fig. III.16 : Photographie au MEB des faciès de rupture côté laque (nettoyée à l'éthanol avant collage) après pelage des HMPSA élastomères

Pour confirmer cette hypothèse, des analyses par XPS ont été effectuées après pelage des HMPSA élastomères sur des surfaces de vernis 1K et de laque E nettoyées à l'éthanol avant collage. La figure III.17 permet de comparer l'évolution de l'augmentation du taux de carbone et d'azote après pelage par rapport à leurs taux initiaux.

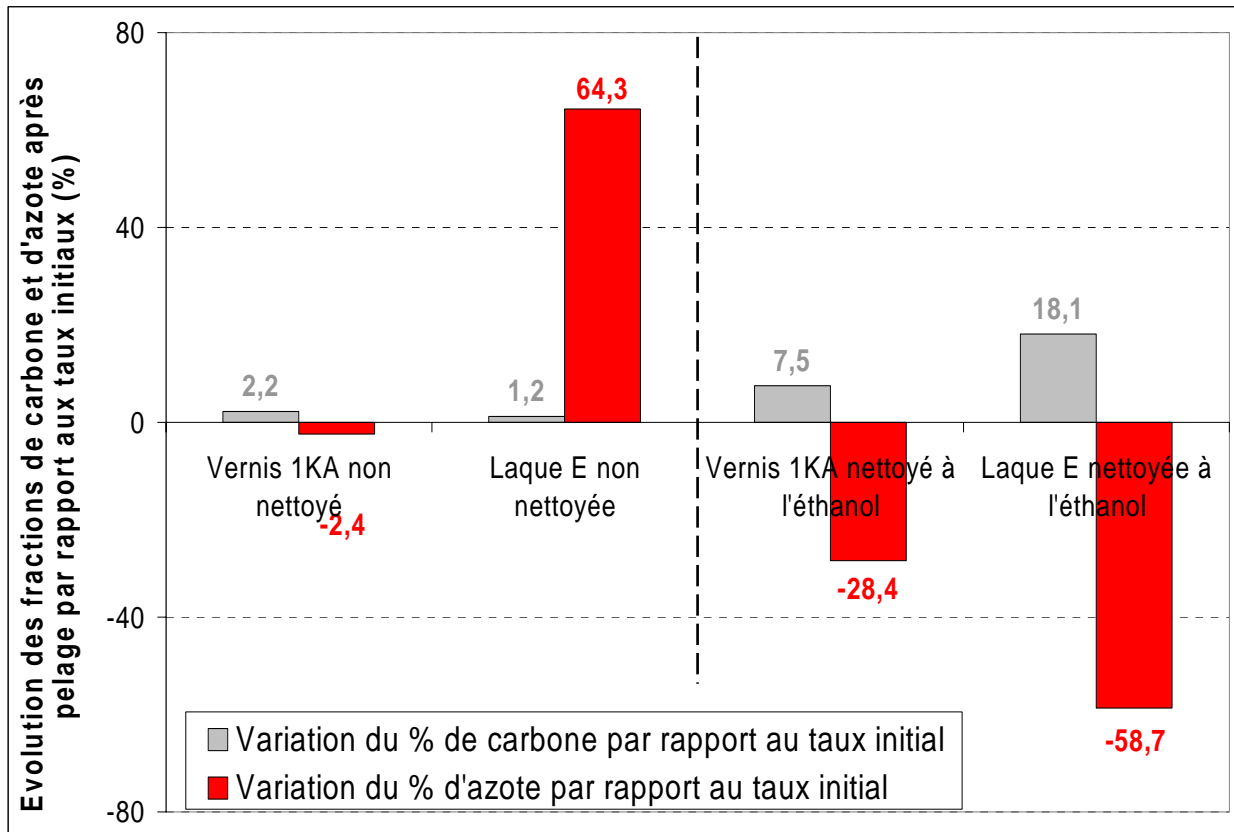


Fig. III.17 : Influence du nettoyage à l'éthanol des vernis et de la laque sur les variations des taux de carbone et d'azote mesurés sur les faciès de rupture côté finition peinture après pelage par rapport aux taux de carbone et d'azote initiaux (avant collage des HMPSA élastomères)

Pour le vernis 1KA (complet), l'augmentation du taux de carbone due à la présence de résidus d'adhésif est trois fois plus importante après pelage sur un vernis nettoyé à l'éthanol avant collage que sur le même vernis 1K non nettoyé avant collage (cf. fig. III.13, § III.3.2.1). Les analyses XPS ont montré que le taux de carbone sur la laque E (nettoyée avant collage) après pelage augmentait significativement, confirmant la présence de résidus carbonés de HMPSA élastomères. De plus, le taux d'azote à l'extrême surface des vernis 1K et de la laque E (nettoyés avant collage) diminue fortement après pelage, confirmant que les réseaux polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis 1K et polyacrylate-mélatamine de la laque E sont recouverts majoritairement par des résidus carbonés d'adhésifs.

Ces résultats s'expliquent par le fait que si la laque E est nettoyée à l'éthanol avant collage des HMPSA élastomères, la couche de composés oxygénés située à son extrême surface disparaît et la propagation de la rupture lors du pelage s'effectue dans l'adhésif comme dans le cas des vernis. Lorsque les finitions peintures (verniss 1K ou laque E) sont nettoyées à l'éthanol avant collage, il y a propagation de la rupture dans l'épaisseur de l'adhésif. Cependant, on ne peut exclure que quelques zones présentant une rupture interfaciale sur une surface micrométrique puissent exister car les résultats des analyses XPS sont des moyennes effectuées sur des zones de 0,3 cm².

III.3.3.2 Analyse des faciès de rupture côté HMPSA élastomères

La figure III.18 permet de comparer les fractions atomiques détectées à l'extrême surface des HMPSA élastomères avant collage et après pelage sur des finitions peintures nettoyées à l'éthanol avant collage. Aucune variation de la composition d'extrême surface des adhésifs n'a été mise en évidence après pelage des adhésifs sur des vernis 1KA complet nettoyés à l'éthanol avant collage. De plus, aucune trace d'azote, caractéristique du réseau du vernis, n'a été décelée sur les faciès de rupture côté adhésif après pelage sur un vernis 1KA complet nettoyé à l'éthanol avant collage.

Il ne semble pas exister de transfert de composés chimiques du vernis (nettoyé avant collage) vers l'adhésif tels que des fragments de réseau azoté. Ce résultat confirme que la rupture se propage essentiellement dans le cordon de HMPSA élastomères lors du pelage à une distance plus importante de l'interface que dans le cas du vernis 1K non nettoyé avant collage du fait d'une adhérence plus importante entre les deux antagonistes.

D'après la figure III.18, la composition d'extrême surface des HMPSA élastomères, après pelage sur de la laque E nettoyée à l'éthanol avant collage, est comparable à celle trouvée après pelage sur des vernis 1K (nettoyés avant collage). Après un nettoyage à l'éthanol, la surface de la laque E ne possède plus la couche de composés oxygénés et le réseau polyacrylate-mélamine est apparent. La rupture se produit alors dans le cordon d'adhésif.

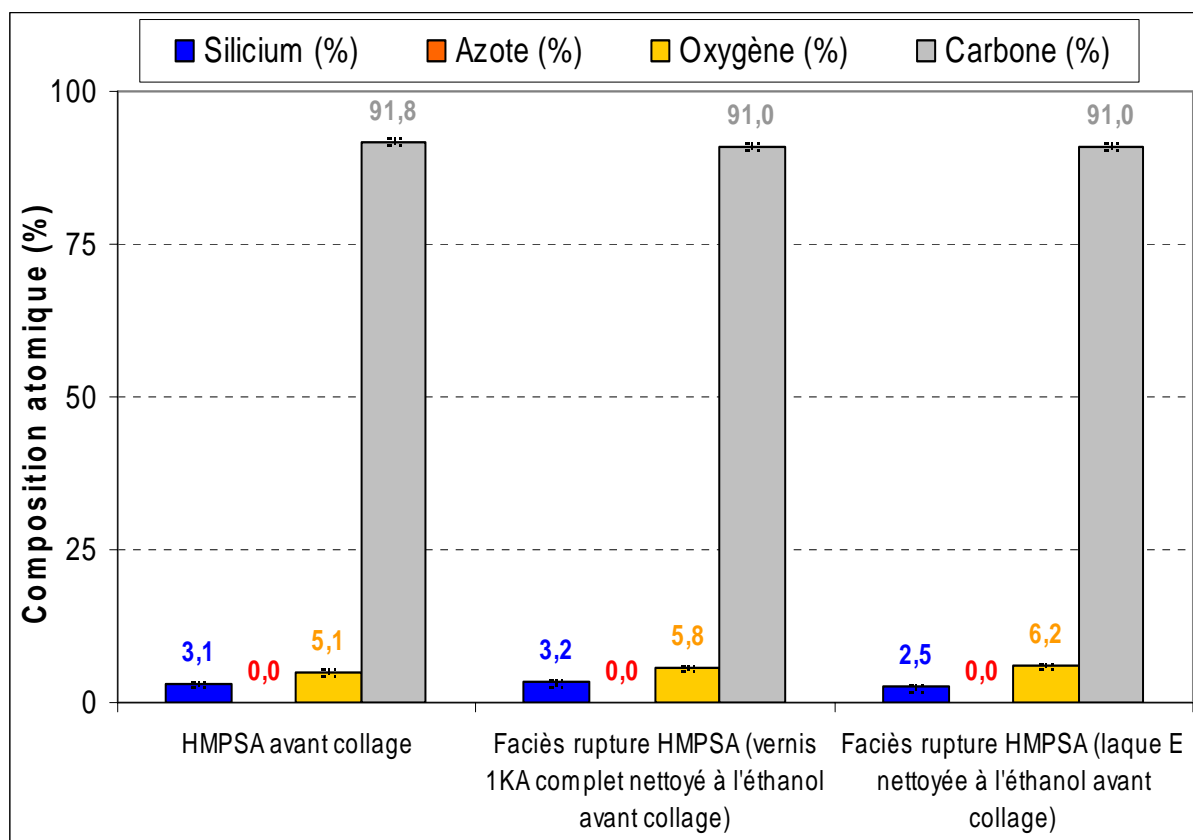


Fig. III.18 : Compositions atomiques des faciès de rupture côté HMPSA élastomères après pelage sur plusieurs substrats : vernis 1K complet et laque E (nettoyés à l'éthanol avant collage) et comparaison avec la composition d'extrême surface de l'adhésif avant collage

III.3.4 Influence de la force de mise en contact initiale des adhésifs

Des cordons de HMPSA élastomères ont été mis en contact sur plusieurs finitions peintures avec une force de 3 ou de 33 N. La figure III.19 représente la variation du taux de carbone à l'extrême surface de vernis et de la laque E après pelage des HMPSA élastomères par rapport à sa valeur initiale.

Dans les cas du pelage sur du vernis 1KA complet (nettoyé à l'éthanol avant collage) et du vernis 1KA formulé sans additif, l'augmentation du taux de carbone sur les faciès de rupture (côté peinture) est plus importante après une mise en contact avec une force de 33 N qu'après une mise en contact avec une force de 3 N. Ces résultats corroborent les taux de restitution de l'énergie qui varient en fonction de la force appliquée entre 3 et 33 N. Dans le cas du vernis 1KA complet (nettoyé à l'éthanol avant collage), la valeur de G augmente de 8,5 à 16,1 N/cm lorsque la force de mise en contact varie de 3 à 33 N. Dans le cas du vernis 1KA formulé sans additif, la valeur de G s'accroît de 4,2 à 13,7 N/cm. La quantité de résidus carbonés provenant de l'adhésif, détectée à la surface du vernis après pelage semble être liée au niveau d'adhérence des HMPSA élastomères sur le vernis.

Dans le cas du pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage) et bien que la valeur de G augmente de 10,8 à 16,8 N/cm lorsque la force de mise en contact varie de 3 à 33 N, l'augmentation du taux de carbone est très faible (côté laque) quelle que soit la force de mise en contact utilisée. La force de mise en contact influence l'adhérence avec la laque E mais la quantité de résidus carbonés de HMPSA élastomères recouvrant la laque après pelage ne varie pas et reste très faible. Ce résultat confirme que le lieu de propagation de la rupture lors du pelage diffère selon le substrat utilisé : vernis ou laque E.

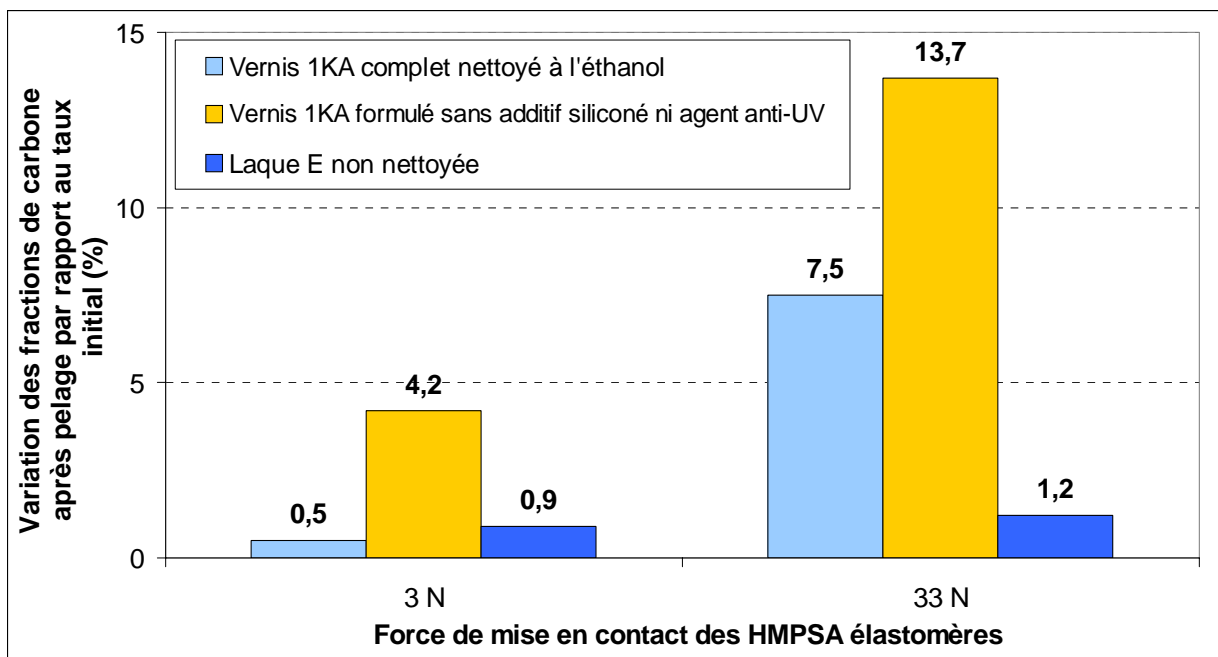


Fig. III.19 : Variation par rapport aux taux de carbone initial (avant le collage) du taux de carbone mesuré sur les faciès de rupture côté finition peinture après pelage (nettoyée ou non avec de l'éthanol avant collage et avec une force de mise en contact variant de 3 ou de 33 N)

III.3.5 Conclusion

Les analyses des faciès de rupture de peintures après pelage ont confirmé la relation entre la composition chimique de l'extrême surface des vernis et l'adhérence des HMPSA élastomères. L'étude par MEB et/ou par XPS de ces faciès de rupture a permis de déterminer si la rupture se produisait dans la finition peinture ou dans l'adhésif en fonction du type de substrat (vernis 1K ou laque E), de l'utilisation ou non d'un nettoyage solvanté avant collage et de la force de mise en contact utilisée.

Les caractérisations des faciès de rupture côté HMPSA élastomères après pelage sur des vernis 1K (complet ou formulé sans additif) non nettoyés avant collage ne montrent aucun transfert de composés chimiques du vernis vers l'adhésif. Des résidus carbonés adhésifs sont par contre détectés à l'extrême surface des vernis 1KA complet ou formulé sans additif et non nettoyés avant collage. La rupture se propage à l'extrême surface des adhésifs lorsque ceux-ci sont pelés sur des vernis 1K complet, bien que les techniques utilisées ne permettent pas de conclure si la rupture se propage totalement dans l'extrême surface des adhésifs ou s'il existe des zones de rupture purement interfaciale. La faible adhérence détectée lors du pelage sur des vernis complets s'expliquerait par la présence d'une interphase entre le vernis et l'adhésif. Cette interphase serait composée majoritairement par de l'adhésif mais serait modifiée chimiquement par la présence des additifs siliconés détectés par XPS à l'extrême surface du vernis. Après pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage), l'augmentation importante du taux d'oxygène détectée à l'extrême surface des cordons de HMPSA élastomères confirme les observations au MEB et montre que la rupture s'est propagée à l'intérieur de la couche d'extrême surface de la laque E (non nettoyée avant collage). Les analyses XPS ont permis de caractériser la capture des composés oxygénés de la laque E par l'adhésif lors du pelage.

La composition d'extrême surface des vernis 1K et de la laque E est modifiée par un nettoyage d'éthanol et l'adhérence des HMPSA élastomères augmente fortement lors du pelage. Les mesures par XPS du taux de carbone à l'extrême surface des vernis 1K et de la laque E (nettoyés avant collage) après pelage montrent que la rupture se propage pour chaque substrat dans le cordon de HMPSA élastomères. Comme les résidus d'adhésif semblent recouvrir uniformément et sur une plus grande épaisseur les finitions peintures (nettoyées avant collage) après pelage, on peut en déduire que la rupture se propage plus profondément dans l'adhésif lorsque les finitions peintures sont nettoyées avant collage. Cette rupture est alors cohésive dans l'adhésif à la différence du pelage sur un vernis complet car l'a zone d'interphase adhésif/additifs siliconés du vernis n'existe pas après nettoyage à l'éthanol.

Enfin, nous avons remarqué lors de nos travaux que plus la force de mise en contact des adhésifs sur le vernis 1K est élevée et plus le taux de résidus d'adhésif semble important, ce qui traduit une rupture dans l'épaisseur de l'adhésif plus lointaine de l'interface ou plus homogène que dans le cas d'une faible force de mise en contact.


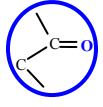
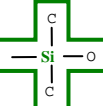
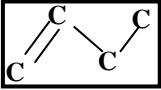
III.4 Schémas des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur les finitions peintures

III.4.1 Introduction

Nous allons maintenant décrire, de manière simplifiée et dans le cas d'une mise en contact avec une force de 33 N, l'organisation de l'extrême surface des finitions peintures et des adhésifs après pelage. Pour cela, nous utiliserons les données recueillies lors des essais de pelage des HMPSA élastomères sur les vernis 1K et la laque E et les analyses par XPS des surfaces des deux côtés des faciès de rupture (cf. § III.2 et § III.3).

Le tableau III.4 représente la légende des composés chimiques, utilisée dans les schémas des faciès de rupture des finitions peintures et des HMPSA élastomères après pelage. Les composés chimiques sont représentés par différentes icônes où sont présents les éléments servant de «marqueurs» lors des analyses XPS. Pour les HMPSA élastomères et pour chaque type de substrat : vernis 1K complet, vernis 1K formulé sans additif et laque E (nettoyé ou non à l'éthanol avant collage), nous pourrons comparer les schémas d'extrême surface après pelage avec les schémas obtenus avant collage (cf. § I.3.3, § I.4.5 et § I.5.4).

Ces schémas d'organisation nous permettront d'expliquer les mécanismes de rupture à l'interface HMPSA élastomères / peinture automobile selon le type de finition peinture utilisé et l'influence du nettoyage à l'éthanol du substrat avant collage.

Tensioactifs à base de polysiloxane présents dans les vernis	
Stabilisants et agents anti-UV présents dans les finitions peintures	
Réseau azoté des finitions peintures (polyacrylate-mélatamine-polyuréthane)	C--N--C
Composés siliconés provenant du papier de protection	
Chaînes carbonées (styrène-isoprène) des HMPSA élastomères	

Tab. III.4 : Légende des composés chimiques, utilisée dans les schémas d'extrême surface des faciès de ruptures (côtés HMPSA élastomères et finitions peintures)

III.4.2 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E non nettoyés avant collage

III.4.2.1 HMPSA élastomères / vernis 1K complet non nettoyé

Le schéma de la figure III.20 représente les extrêmes surfaces d'un vernis 1K complet (non nettoyé avant collage) et du cordon de HMPSA élastomères après pelage. Ce schéma peut être comparé à ceux obtenus après les analyses d'extrême surface effectuées sur un vernis 1K non nettoyé avant collage (cf. fig. I.24, § I.3.3) et sur un cordon de HMPSA élastomères avant collage (cf. fig. II.24, § II.3.2.4).

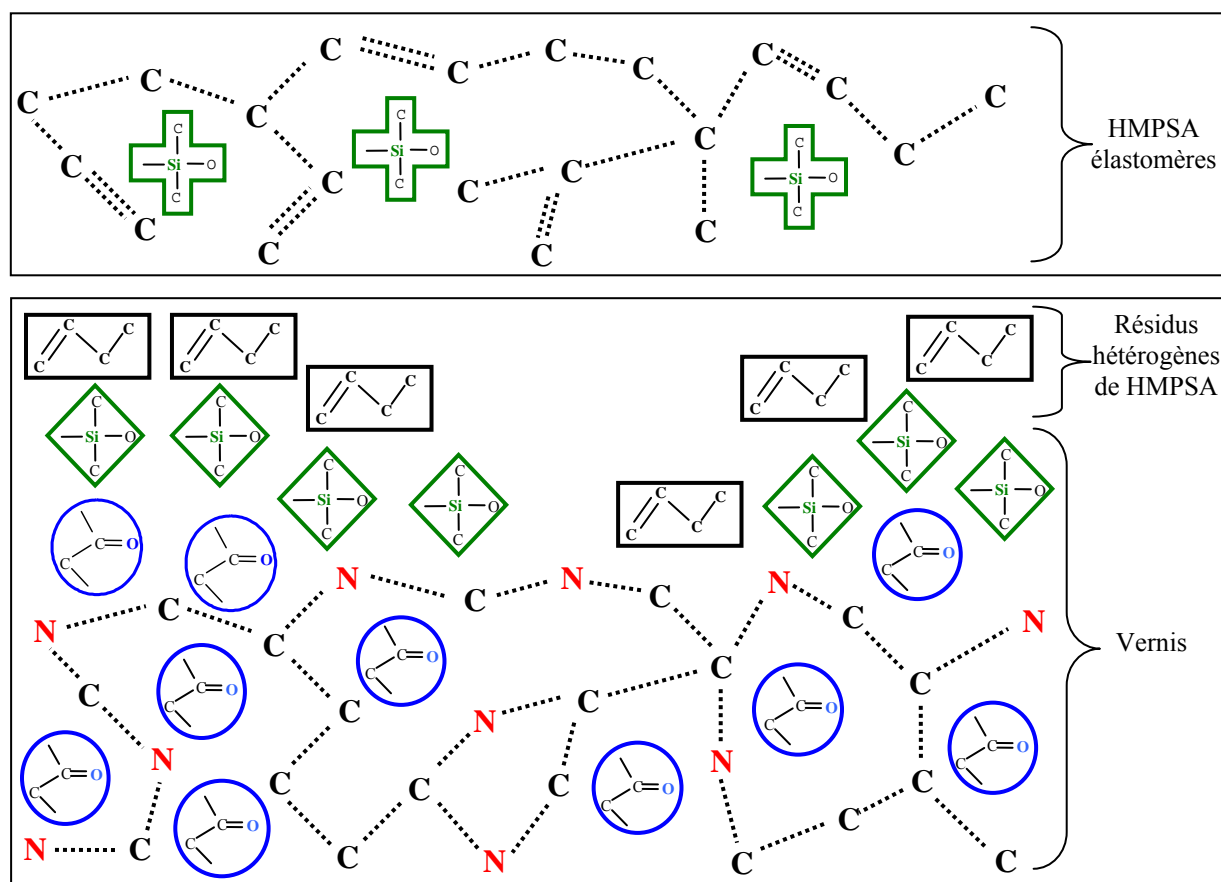


Fig. III.20 : Schéma de l'extrême surface des deux côtés du faciès de rupture après pelage de HMPSA élastomères sur un vernis complet non nettoyé avant collage

Après pelage, la composition chimique de l'extrême surface du cordon de HMPSA élastomères n'a pratiquement pas changé par rapport aux mesures effectuées avant collage : aucun composé du vernis (additifs siliconés, agents anti-UV, stabilisants ou fragment du réseau azoté) n'a été transféré vers l'adhésif lors du pelage. Les observations par MEB et les analyses par XPS des faciès de rupture des vernis ont permis de détecter $2,3 \% \pm 0,2$ de silicium soit environ un tiers de moins que le taux de silicium détecté sur le vernis 1KA complet avant collage ($3,4 \% \pm 0,3$).

Bien qu'une partie de ces tensioactifs siliconés soit recouverte par des fragments d'adhésif, ces additifs sont toujours détectables sous les résidus carbonés d'adhésifs, ce qui montre que ces résidus forment une couche inférieure par endroit à 10 nm à la surface du vernis ou qu'il existe des zones de rupture interfaciale sur le vernis 1K (non nettoyé avant collage) lors du pelage.

Ces résidus d'adhésifs sont répartis de manière hétérogène à la surface du vernis et le taux de résidus carbonés semble dépendre de l'adhérence entre le vernis 1K (non nettoyé avant collage) et les HMPSA élastomères. Lors du pelage, la rupture se propage du côté adhésif mais à une distance très faible du vernis complet, ce qui expliquerait l'hétérogénéité du recouvrement du vernis par les résidus carbonés et la faible augmentation du taux de carbone détectée par XPS sur le vernis complet après pelage.

III.4.2.2 HMPSA élastomères / vernis 1K formulé sans additif

Le schéma de la figure III.21 représente les extrêmes surfaces d'un vernis 1KA formulé sans agent anti-UV ni additif siliconé et des cordons de HMPSA élastomères après pelage. Ce schéma peut être comparé à ceux obtenus après les analyses d'extrême surface effectuées sur un vernis formulé sans additif avant collage (cf. fig. I.41, § I.5.4) et sur un cordon de HMPSA élastomères avant collage (cf. fig. II.24, § II.3.2.4).

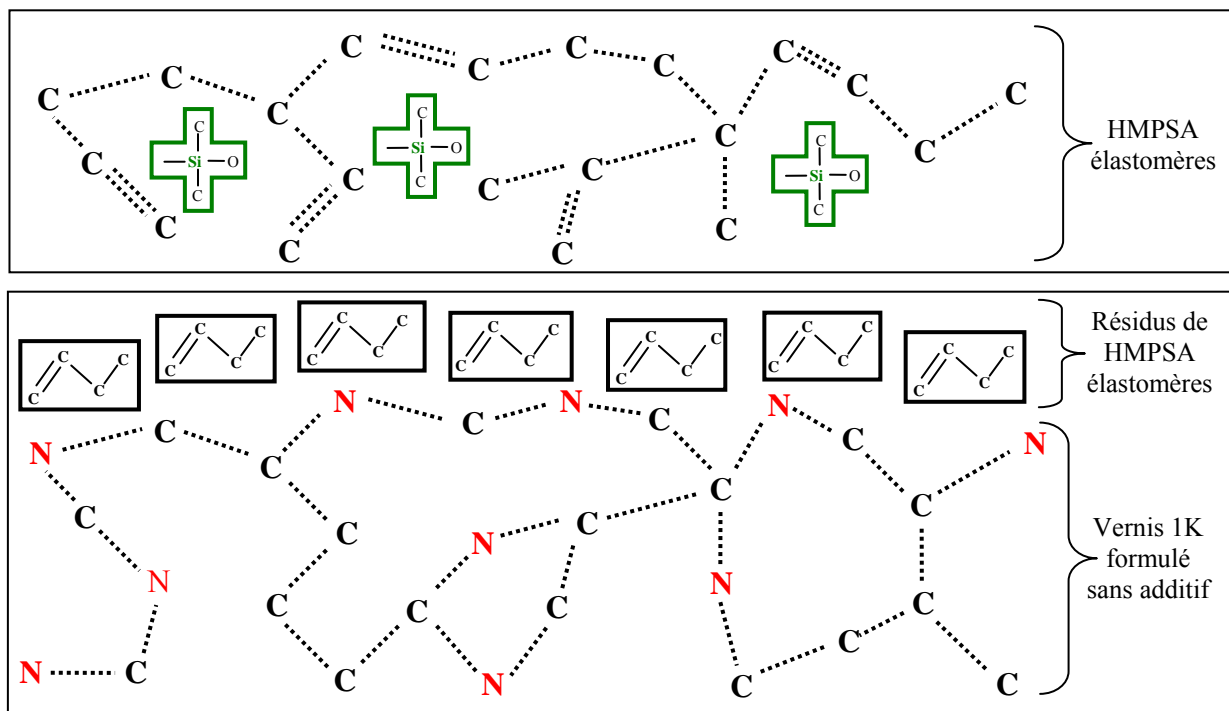


Fig. III.21 : Schéma de l'extrême surface des deux côtés du faciès de rupture après pelage de HMPSA élastomères sur un vernis formulé sans additif et non nettoyé avant collage

Comme dans le cas du pelage sur un vernis 1K complet (non nettoyé avant collage), la composition chimique de l'extrême surface de l'adhésif n'a pratiquement pas changé après pelage : aucun fragment du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis n'a été détecté sur le cordon de HMPSA élastomères après pelage.

Sur le faciès de rupture côté vernis, on détecte beaucoup plus de résidus carbonés provenant de l'adhésif que lors du pelage sur un vernis 1K complet (non nettoyé avant collage). L'adhérence entre les HMPSA élastomères et le réseau azoté du vernis formulé sans additif étant excellente, la rupture semble se propager plus profondément dans l'adhésif lors du pelage et les résidus carbonés de HMPSA élastomères recouvrant le vernis après pelage sont beaucoup plus nombreux que dans le cas du pelage sur un vernis 1K complet. Cette couche de résidus carbonés, qui recouvre la surface du vernis de manière homogène d'après les observations au MEB, n'est cependant pas très épaisse : inférieure à 10 nm. En effet, bien que le taux d'azote détecté à la surface du vernis formulé sans additif après pelage soit beaucoup plus faible que celui mesuré sur le même vernis avant collage, les atomes d'azote caractérisant le réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane sont toujours détectés par XPS.

III.4.2.3 HMPSA élastomères / laque E non nettoyée

Les extrêmes surfaces de la laque E (non nettoyée avant collage) et du cordon de HMPSA élastomères après pelage sont schématisées à la figure III.22. Ce schéma peut être comparé à ceux obtenus après les analyses d'extrême surface effectuées sur une laque E non nettoyée avant collage (cf. fig. I.25, § I.3.3) et sur un cordon de HMPSA élastomères avant collage (cf. fig. II.24, § II.3.2.4).

La composition chimique de l'extrême surface du cordon de HMPSA élastomères est modifiée après le pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage) par rapport à sa composition initiale (avant collage). Le taux d'oxygène à l'extrême surface de l'adhésif est en effet multiplié par trois, ce qui met en évidence un transfert de composés oxygénés de la laque E vers l'adhésif lors du pelage. D'après ces analyses XPS, la rupture se propage à la surface de la laque E (non nettoyée avant collage) lors du pelage et non du côté de l'adhésif. La rupture se produit en fait dans une couche constituée de composés oxygénés (non identifiés) présente à l'extrême surface de la laque. Une partie de ces composés oxygénés se retrouve fixée sur l'extrême surface des HMPSA élastomères après pelage. Parallèlement à ce phénomène, le taux d'oxygène mesuré sur le faciès de rupture côté laque diminue après pelage et le taux d'azote augmente fortement, caractérisant un réseau polyacrylate-mélatamine qui devient beaucoup plus apparent en XPS.

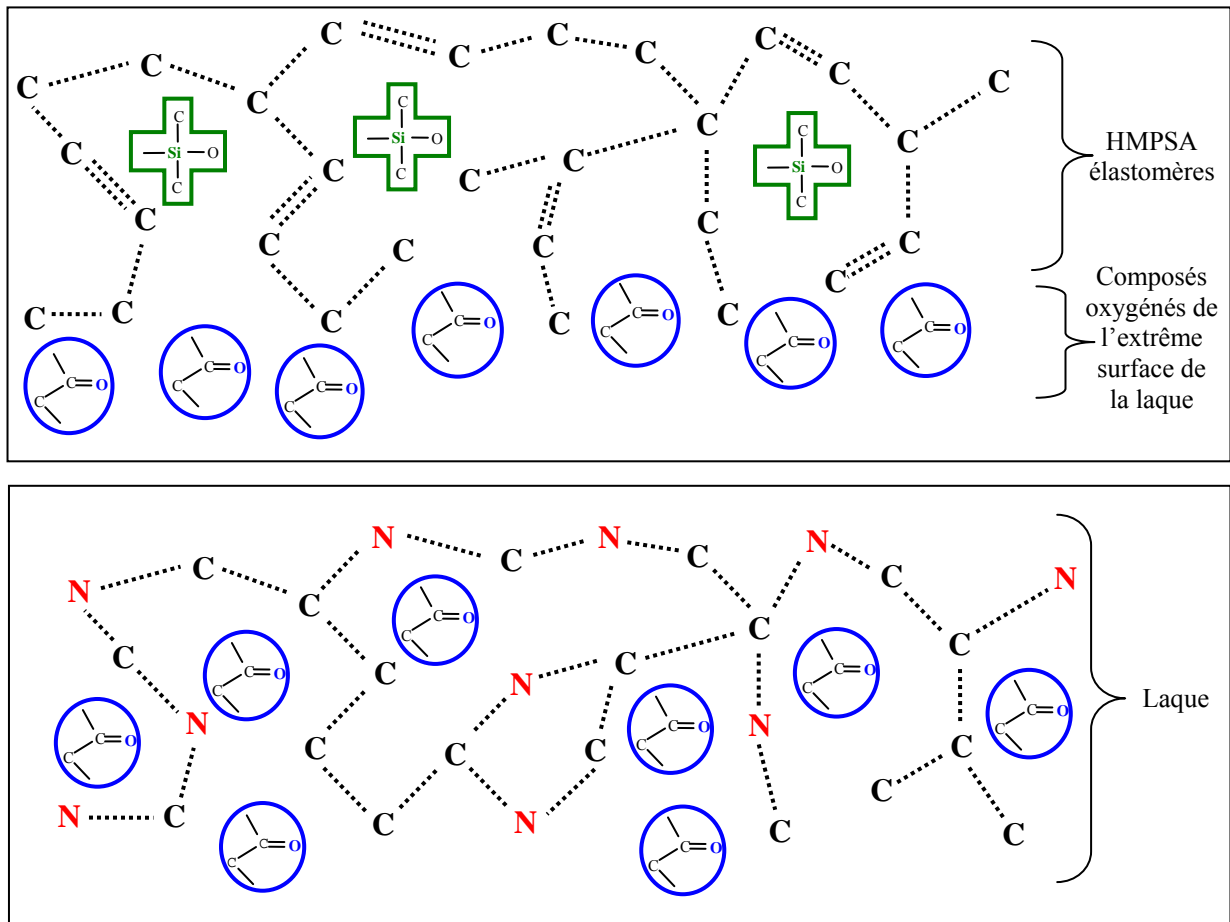


Fig. III.22 : Schéma de l'extrême surface des deux côtés du faciès de rupture après pelage de HMPSA élastomères sur une laque E non nettoyée avant collage

III.4.3 Après pelage sur un vernis 1K et une laque E nettoyés à l'éthanol avant collage

III.4.3.2 HMPSA élastomères / vernis 1K complet nettoyé à l'éthanol

Le schéma de la figure III.23 représente l'extrême surface après pelage, d'un vernis 1K complet nettoyé à l'éthanol avant collage et celle du cordon de HMPSA élastomères. Ce schéma peut être comparé à ceux obtenus après les analyses d'extrême surface effectuées sur un vernis 1K nettoyé à l'éthanol avant collage (cf. fig. I.35, § I.4.5) et sur un cordon de HMPSA élastomères avant collage (cf. fig. II.24, § II.3.2.4).

La composition de l'extrême surface de l'adhésif n'a pratiquement pas changé après pelage : aucun fragment du réseau polyacrylate-mélatamine-polyuréthane du vernis (les additifs siliconés et les agents anti-UV ayant été enlevés par le nettoyage à l'éthanol), n'a été transféré vers la surface du cordon de HMPSA élastomères. Par contre, une couche quasi-homogène de résidus carbonés provenant de l'adhésif est détectée par XPS et par MEB sur le faciès de rupture côté vernis 1K nettoyé à l'éthanol avant collage.

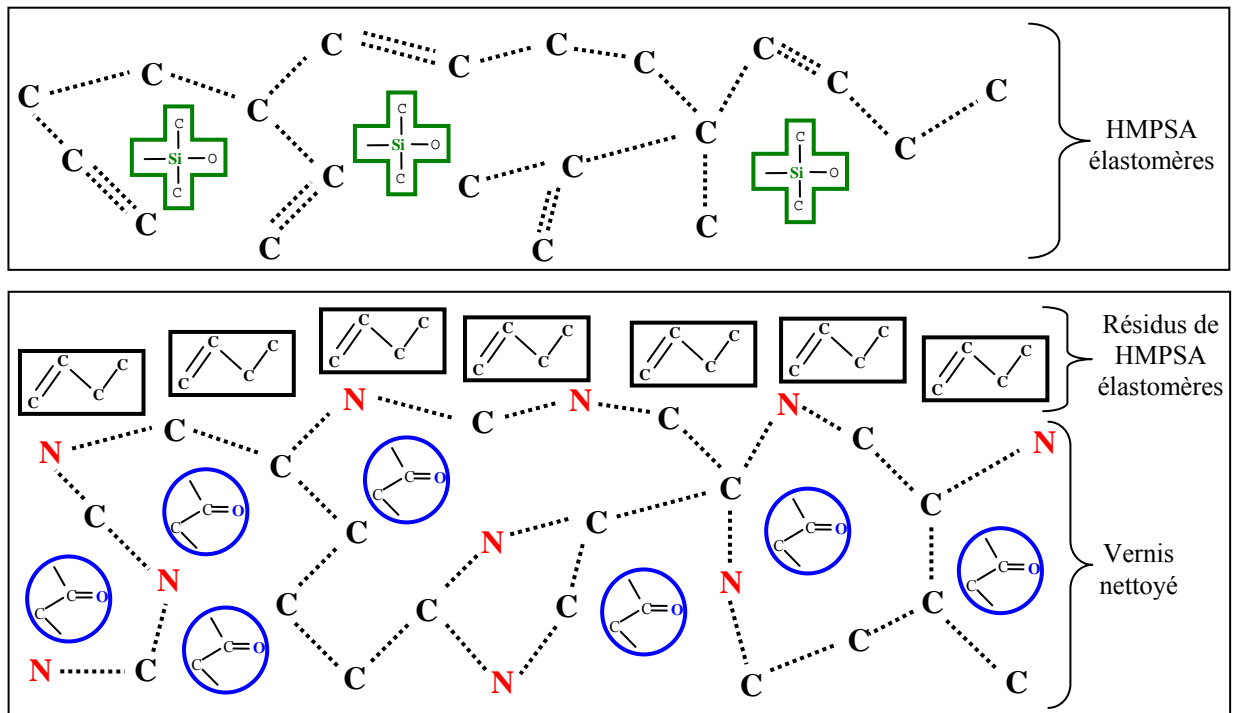


Fig. III.23 : Schéma de l'extrême surface des deux côtés du faciès de rupture après pelage de HMPSA élastomères sur un vernis complet nettoyé à l'éthanol avant collage

Lors du pelage, la rupture s'est propagée dans l'épaisseur de l'adhésif à une distance de la surface du vernis plus importante que dans le cas du pelage sur un vernis 1K complet (non nettoyé avant collage). Comme dans le cas d'un vernis 1KA formulé sans additif, l'absence de tensioactif siliconé à l'extrême surface des vernis nettoyés à l'éthanol permet d'avoir une adhérence très importante de la part des HMPSA élastomères et donc un recouvrement homogène du vernis après pelage par les résidus d'adhésif. Cette couche de fragments carbonés de HMPSA élastomères est inférieure à 10 nm. Les atomes d'azote caractérisant le réseau du vernis 1K sont toujours décelables par XPS.

III.4.3.2 HMPSA élastomères / laque E nettoyée à l'éthanol

Les extrêmes surfaces des faciès de rupture après pelage des HMPSA élastomères sur la laque E nettoyée à l'éthanol avant collage sont schématisées à la figure III.24. Ce schéma peut être comparé à ceux obtenus après les analyses d'extrême surface effectuées sur une laque E nettoyée à l'éthanol avant collage (cf. fig. I.36, § I.4.5) et sur un cordon de HMPSA élastomères avant collage (cf. fig. II.24, § II.3.2.4). La composition chimique de l'extrême surface des HMPSA élastomères après pelage sur une laque E nettoyée à l'éthanol est pratiquement identique à sa composition initiale (avant collage).

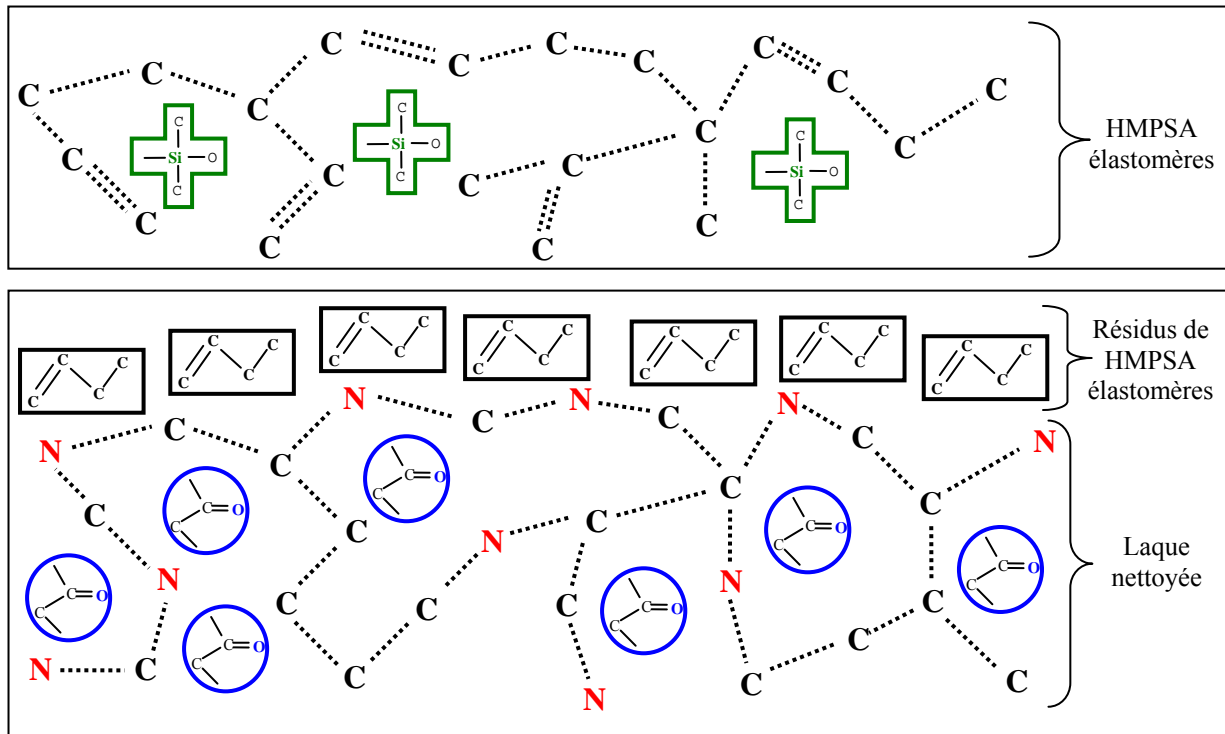


Fig. III.24 : Schéma de l'extrême surface des deux côtés du faciès de rupture après pelage de HMPSA élastomères sur une laque nettoyée à l'éthanol avant collage

Si la laque E est nettoyée à l'éthanol avant collage, la couche de composés oxygénés disparaît de son extrême surface et, bien que l'adhérence des HMPSA élastomères ne soit pas modifiée, la rupture se propage dans l'épaisseur du cordon d'adhésif. La figure III.24 représente un schéma d'organisation identique à celui présenté à la figure III.23 : des résidus carbonés d'adhésif recouvrent l'extrême surface de la laque E mais sur une assez faible épaisseur (< 10 nm) car l'azote du réseau polyacrylate-mélatamine de la laque sous-jacent est toujours détectable par XPS.

III.4.4 Conclusion

Le vernis 1K et la laque E sont deux systèmes différents ayant une couche de composés d'extrême surface distincte : les niveaux d'adhérence mesurés sur leur surface ne sont pas comparables même s'ils ont une valeur similaire. La figure III.25 récapitule les plans schématiques des surfaces des finitions peintures et des surfaces adhésives avant collage et après pelage. Les figures III.25A et III.25B décrivent les cas où le vernis 1K et la laque E ne sont pas nettoyés avant la mise en contact des adhésifs. Les figures III.25C et III.25D décrivent les cas où le vernis 1K et la laque E sont nettoyés avec de l'éthanol avant le collage des HMPSA élastomères.

L'analyse des faciès de rupture après pelage sur des vernis 1K (non nettoyés avant collage) ne montre pas de transfert de composés du vernis vers l'adhésif mais des résidus carbonés de l'adhésif sont détectés sur le vernis après pelage : la rupture semble se propager dans l'adhésif dans une zone proche de l'interface avec le vernis. Les techniques d'analyses employées ne permettent pas de conclure si le vernis est entièrement recouvert par les résidus d'adhésif ou s'il existe localement des zones de rupture à l'interface (cf. fig. III.25A). Cette interphase serait composée principalement par de l'adhésif dont la composition serait modifiée par la présence d'additifs siliconés provenant de l'extrême surface du vernis, ce qui expliquerait la faible adhérence mesurée lors du pelage des HMPSA élastomères sur le vernis non nettoyé. Après pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage), le taux d'oxygène sur la surface du faciès de rupture côté HMPSA élastomères augmente fortement et aucun résidu d'adhésif n'est observé sur la laque. Ces résultats caractérisent la capture de composés oxygénés de la laque E par l'adhésif et souligne que la rupture semble se propager dans l'extrême surface de la laque E (cf. fig. III.25B).

Les compositions de surface des peintures sont modifiées par le nettoyage. Le nettoyage enlève les additifs siliconés de la surface du vernis et augmente fortement l'adhérence des HMPSA élastomères. Les taux de restitution de l'énergie obtenus après pelage sur des vernis nettoyés à l'éthanol avant collage sont similaires à ceux mesurés lors du pelage sur des vernis formulés sans additif siliconé. Des deux solvants de nettoyage testés : apolaire (heptane) et polaire (éthanol), c'est l'éthanol qui permet d'enlever le plus efficacement les additifs siliconés recouvrant l'extrême surface des vernis. L'adhérence des HMPSA élastomères est supérieure après pelage sur un vernis préalablement nettoyé à l'éthanol que sur un vernis nettoyé à l'heptane avant collage. Sur la laque E (nettoyée à l'éthanol avant collage), le nettoyage enlève la couche de composés proportionnellement plus oxygénés et moins azotés que le réseau mais il n'influence pas l'adhérence des HMPSA élastomères qui reste identique à celle mesurée lors du pelage sur de la laque non nettoyée avant collage. L'étude des faciès de rupture après pelage sur des finitions peintures nettoyées à l'éthanol avant collage a mis en évidence que des résidus carbonés provenant de l'adhésif recouvraient uniformément les surfaces des vernis et de la laque E (cf. fig. III.25C et III.25D). La rupture semble se propager dans l'adhésif si la peinture est nettoyée avant collage mais à une distance plus importante de l'interface que dans le cas d'un vernis non nettoyé.

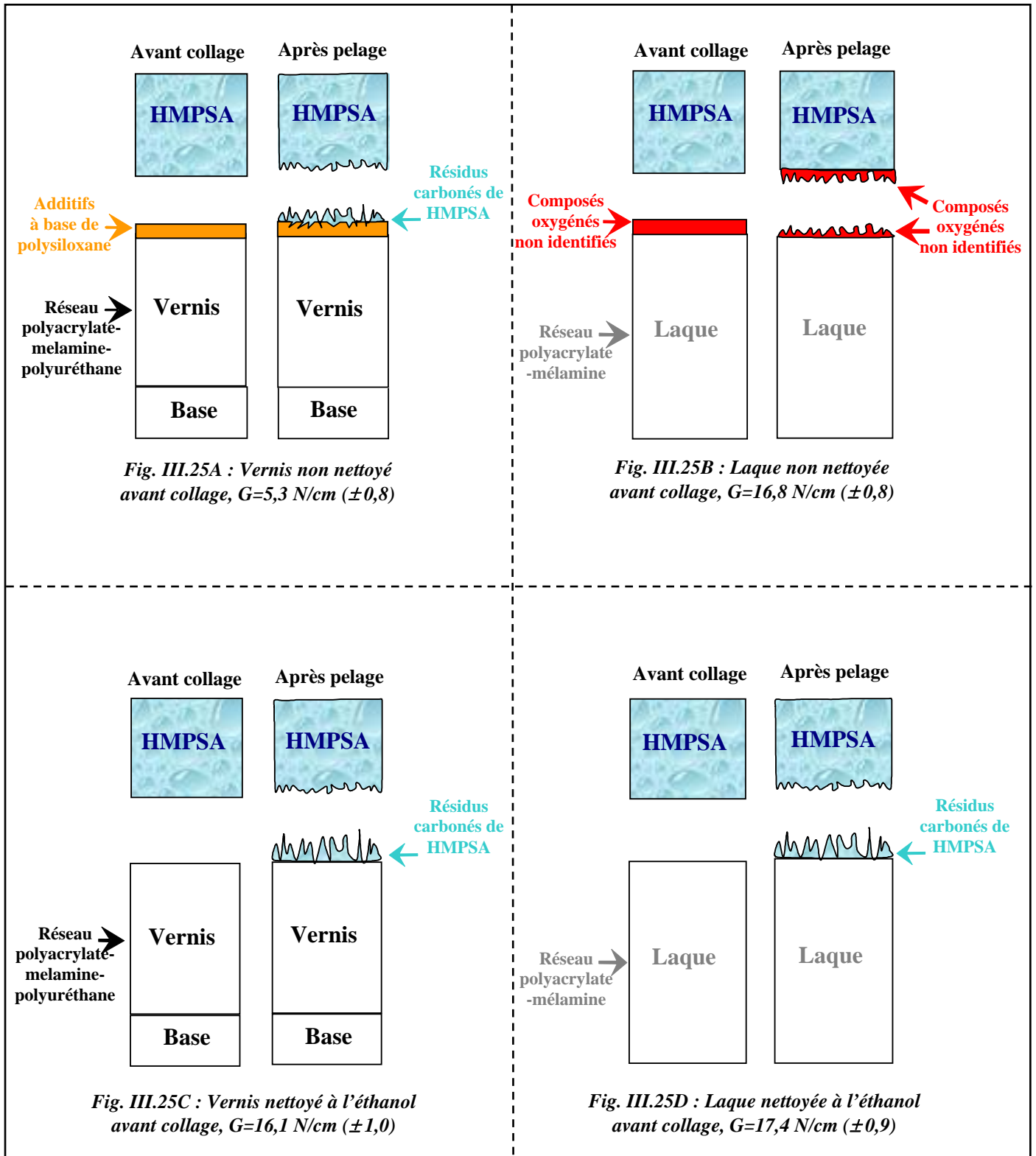


Fig. III.25 : Récapitulatif des différents cas de rupture lors du pelage des HMPSA élastomères sur des finitions peintures (vernis et laque) nettoyées ou non avant collage

III.5 Influence de la composition d'extrême surface des finitions peintures sur l'adhérence des PSA acryliques

III.5.1 Introduction

Pour chaque référence de PSA acryliques : avec un renfort en polyéthylène (Aa) ou acrylique dans la masse (Ba), nous allons déterminer l'influence du type de finition peinture : vernis 1K, ou laque E sur les taux de restitution de l'énergie mesurés lors des essais de pelage. Nous préciserons ensuite l'effet du nettoyage solvanté des finitions peintures avant collage sur l'adhérence de ces PSA acryliques, en comparant les influences respectives d'un solvant polaire : l'éthanol et d'un solvant apolaire : l'heptane.

Contrairement aux travaux effectués sur l'adhérence des HMPSA élastomères, il ne nous sera pas possible de schématiser l'extrême surface des PSA acryliques car leur composition chimique (cf. § II.4.4) ne permet pas d'analyser de façon précise les résultats obtenus par XPS sur les faciès de rupture après pelage. En effet, les compositions d'extrême surface des PSA acryliques et des finitions peintures sont trop proches pour savoir si l'un des deux est recouvert par des composés provenant de l'autre, les deux antagonistes étant constitués des mêmes atomes de carbone, d'oxygène et même d'azote (cas de l'adhésif Ba). Les déterminations du lieu et du mécanisme de rupture à l'interface PSA acryliques/peinture automobile ne seront pas possibles.

III.5.2 Influence du type de finition (non nettoyée) : vernis 1K et laque E

III.5.2.1 Adhérence sur les vernis 1K non nettoyés avant collage

Le tableau III.5 permet de comparer, pour quatre vernis 1K provenant chacun d'un fournisseur différent, les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage des PSA acryliques Aa et Ba avec les compositions atomiques de l'extrême surface des vernis (non nettoyés) avant collage, tous les pourcentages étant normés à 100 % grâce à la concentration en carbone.

Les résultats montrent que le taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Aa est pratiquement identique quel que soit le substrat contrairement à l'adhérence des HMPSA élastomères qui variait selon le fournisseur de vernis (non nettoyé avant collage). La chimie de l'extrême surface des vernis 1K influence très peu l'adhérence des références Aa, quel que soit le taux de silicium (et donc de la quantité de composés siliconés) présent à l'extrême surface des vernis. L'adhérence des PSA acryliques Ba qui a été mesurée sur seulement deux vernis (1KA et 1KB) est plus importante que celle obtenue avec les PSA acryliques Aa.

Finitions peintures (non nettoyées)		Vernis 1KA	Vernis 1KB	Vernis 1KC	Vernis 1KD
<i>G (N/cm)</i>	<i>PSA acryliques Aa</i>	<i>4,7 ± 0,5</i>	<i>3,6 ± 0,3</i>	<i>4,4 ± 0,4</i>	<i>4,8 ± 0,3</i>
	<i>PSA acryliques Ba</i>	<i>7,4 ± 0,6</i>	<i>4,6 ± 0,4</i>	<i>Non Mesuré</i>	<i>Non Mesuré</i>
Silicium (% _{at})		3,4 ± 0,3	2,5 ± 0,3	4,0 ± 0,3	2,0 ± 0,3
Azote (% _{at})		4,1 ± 0,2	3,2 ± 0,2	5,2 ± 0,1	4,6 ± 0,2
Oxygène (% _{at})		16,1 ± 0,3	16,4 ± 0,5	21,4 ± 0,5	19,8 ± 0,2

Tab. III.5 : Relation entre l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba et la composition d'extrême surface des vernis 1K (non nettoyés avant collage) selon leur fournisseur

Quelle que soit la référence de PSA acryliques, les taux de restitution de l'énergie mesurés sur le vernis 1KB sont plus faibles que ceux mesurés lors du pelage sur le vernis 1KA, contrairement aux résultats d'adhérence des HMPSA élastomères (cf. tab. III.1, § III.2.2.1). Ces adhésifs semblent plus sensibles que les PSA acryliques aux taux de tensioactifs siliconés présents à l'extrême surface des vernis.

D'après le tableau III.5, les taux de restitution de l'énergie des références Ba sont plus importants que dans le cas de l'adhérence des références Aa. Lors du pelage sur le vernis 1KA (non nettoyé avant collage), l'adhérence de l'adhésif Aa est inférieure de 35 % à celle de l'adhésif Ba, alors que sur le vernis 1KB (non nettoyé avant collage), l'adhérence de la référence Aa est inférieure de 25 % à celle de la référence Ba.

III.5.2.2 Adhérence sur la laque E non nettoyée avant collage (et comparaison avec les vernis)

Le tableau III.6 permet de comparer les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage des adhésifs Aa sur la laque E (non nettoyée avant collage) avec la composition atomique de l'extrême surface de celle-ci (tous les pourcentages sont normés à 100 % grâce à la concentration en carbone). L'adhérence des PSA acryliques Aa sur la laque E se situe dans l'intervalle des valeurs d'adhérence trouvées lors du pelage sur les quatre vernis 1K provenant de divers fournisseurs. Enfin, les essais de pelage montrent que l'adhérence sur la laque E (non nettoyée avant collage) des références Aa est inférieure de 30 % à celle des références Ba.

Finitions peintures (non nettoyées)		Vernis 1K	Laque E
<i>G (N/cm)</i>	<i>PSA acryliques Aa</i>	<i>de 3,6 à 4,7</i>	<i>4,5 ± 0,5</i>
	<i>PSA acryliques Ba</i>	<i>de 4,6 à 7,4</i>	<i>6,3 ± 0,6</i>
Silicium (% _{at})		de 2,0 à 4,0	0,0 ± 0,1
Azote (% _{at})		de 3,2 à 5,2	1,4 ± 0,2
Oxygène (% _{at})		de 16,1 à 21,4	20,9 ± 0,3

Tab. III.6 : Relation entre l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba et la composition d'extrême surface des vernis 1K et de la laque E (non nettoyés avant collage)

III.5.3 Influence du nettoyage solvanté (polaire ou apolaire) des finitions peintures avant collage des PSA acryliques

III.5.3.1 Adhérence sur les vernis 1K nettoyés à l'éthanol avant collage

Comme nous l'avons effectué pour les HMPSA élastomères, nous avons mesuré l'évolution des taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Aa et Ba après avoir nettoyé à l'éthanol les surfaces de vernis avant collage. La figure III.26 permet de comparer l'adhérence des deux références de PSA acryliques mesurée sur deux vernis (1KA et 1KB) d'abord non nettoyés puis nettoyés à l'éthanol avant collage.

L'adhérence augmente toujours lorsque la surface du vernis a été nettoyée à l'éthanol avant collage, quel que soit le fournisseur de vernis 1K et la référence de PSA acryliques utilisée. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors des essais de pelage des HMPSA élastomères : le nettoyage à l'éthanol, en enlevant les additifs siliconés de l'extrême surface des vernis permet de découvrir le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane et améliore l'adhérence des PSA acryliques. On peut en déduire que la présence d'une couche d'additifs siliconés gêne l'établissement de liaisons (de Van der Waals et/ou hydrogènes) entre les PSA acryliques et le réseau azoté à base de polyacrylate-mélatamine-polyuréthane.

Ces résultats montrent aussi que l'on retrouve, après nettoyage à l'éthanol des vernis 1K, le même écart d'adhérence entre les deux références de PSA acryliques que lorsque les vernis ne sont pas nettoyés avant collage. Lors du pelage sur un vernis 1KA nettoyé à l'éthanol, l'adhérence de la référence Aa est inférieure de 25 % à celle de la référence Ba alors que sur le vernis 1KB nettoyé à l'éthanol, l'adhérence de la référence Aa est inférieure de 30 % à celle de la référence Ba.

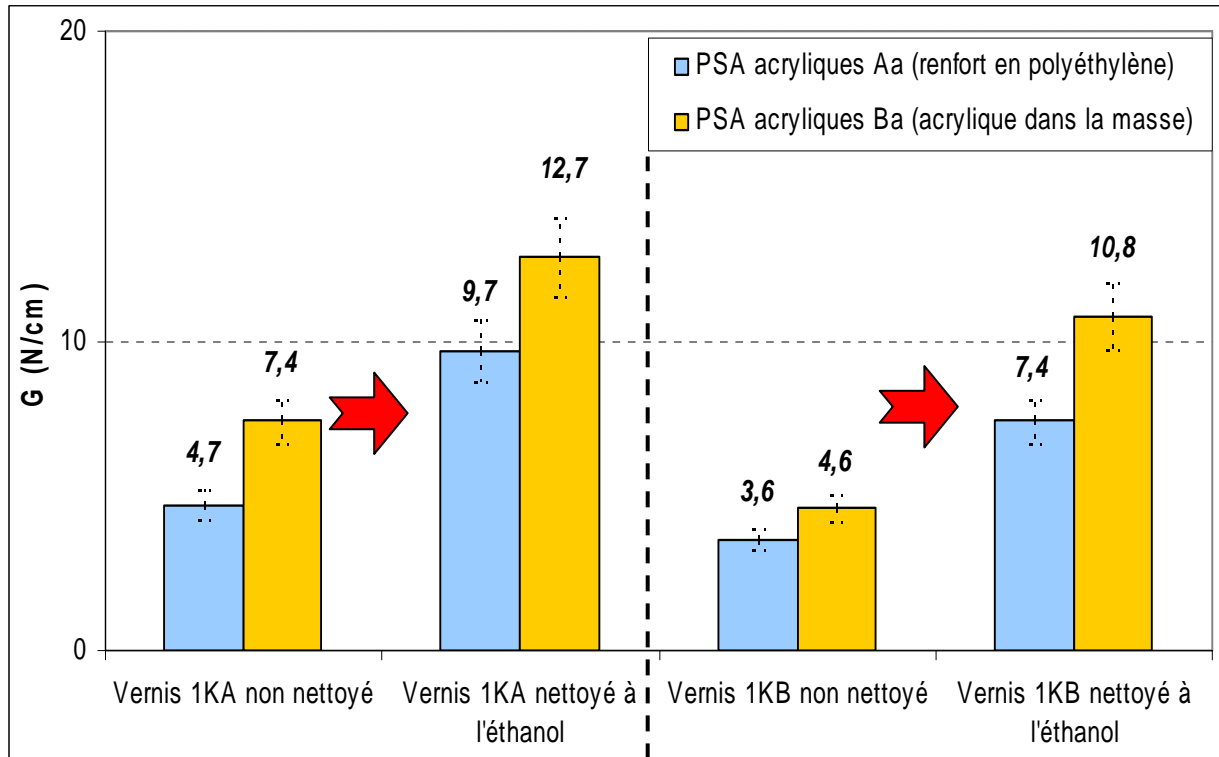


Fig. III.26 : Influence du nettoyage à l'éthanol des vernis 1KA et 1KB avant collage sur l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba (G mesuré par pelage et après mise en contact avec une force de 33 N)

Ces écarts d'adhérence entre références de PSA acryliques lors du pelage sur un même substrat peuvent être reliés à l'écart d'adhérence mesuré lors du pelage sur le substrat de référence composé de cataphorèse (cf. § II.5.3.2.1) où les taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Aa sont inférieures de 30 % à ceux des PSA acryliques Ba.

L'écart entre les adhérences, mesurées lors du pelage des références Aa et Ba sur un même substrat, varie selon la configuration de la mousse adhésive acrylique : avec renfort en polyéthylène ou acrylique dans la masse, mais ne semble pas lié à une interaction plus ou moins forte avec le substrat selon sa composition chimique d'extrême surface. Les mousses adhésives Ba se déforment plus que les mousses adhésives Aa et le taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Ba est supérieur à ceux des PSA acryliques Aa, pour un même substrat donné.

III.5.3.2 Adhérence sur la laque E nettoyée à l'éthanol avant collage

Le tableau III.7 permet de comparer les compositions d'extrême surface de la laque E (nettoyée ou non à l'éthanol avant collage) et les taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Aa mesurés lors du pelage, tous les pourcentages sont normés à 100 % avec la concentration en carbone (qui n'est pas représentée). Ces mesures sont aussi comparées à celles obtenues lors du pelage des PSA acryliques Aa sur des vernis 1KA non nettoyé ou nettoyé à l'éthanol avant collage. Les résultats mettent en évidence que l'adhérence des PSA acryliques Aa sur la laque nettoyée à l'éthanol avant collage est plus importante que celle mesurée lors du pelage sur la laque non nettoyée avant collage.

L'adhérence des PSA acryliques sur la laque E est sensible à la couche de composés oxygénés (non identifiés) qui recouvre son extrême surface (sans nettoyage). Le nettoyage à l'éthanol a une forte influence sur le taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques alors même que ce nettoyage modifie fortement la composition chimique de l'extrême surface de la laque en enlevant les composés oxygénés et en découvrant le réseau azoté à base de polyacrylate-mélamine.

Finitions peintures	Vernis 1KA non nettoyé	Vernis 1KA nettoyé à l'éthanol	Laque E non nettoyée	Laque E nettoyée à l'éthanol
<u>G (N/cm)</u>	<u>4,7 ± 0,5</u>	<u>9,7 ± 0,5</u>	<u>4,5 ± 0,5</u>	<u>8,7 ± 0,5</u>
Silicium (%_{at})	3,4 ± 0,3	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1
Azote (%_{at})	4,1 ± 0,2	6,8 ± 0,4	1,4 ± 0,2	6,3 ± 0,3
Oxygène (%_{at})	16,1 ± 0,3	17,2 ± 0,4	20,9 ± 0,3	17,2 ± 0,3

Tab. III.7 : Relation entre l'adhérence des PSA acryliques Aa et la composition d'extrême surface du vernis 1KA et de la laque E (avec ou sans nettoyage à l'éthanol avant collage)

III.5.3.3 Influence du solvant de nettoyage sur l'adhérence des PSA acryliques

Les figures III.27 et III.28 représentent l'influence sur l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba, du choix du solvant utilisé pour nettoyer des vernis 1KA et 1KB avant collage : polaire (éthanol) ou apolaire (heptane).

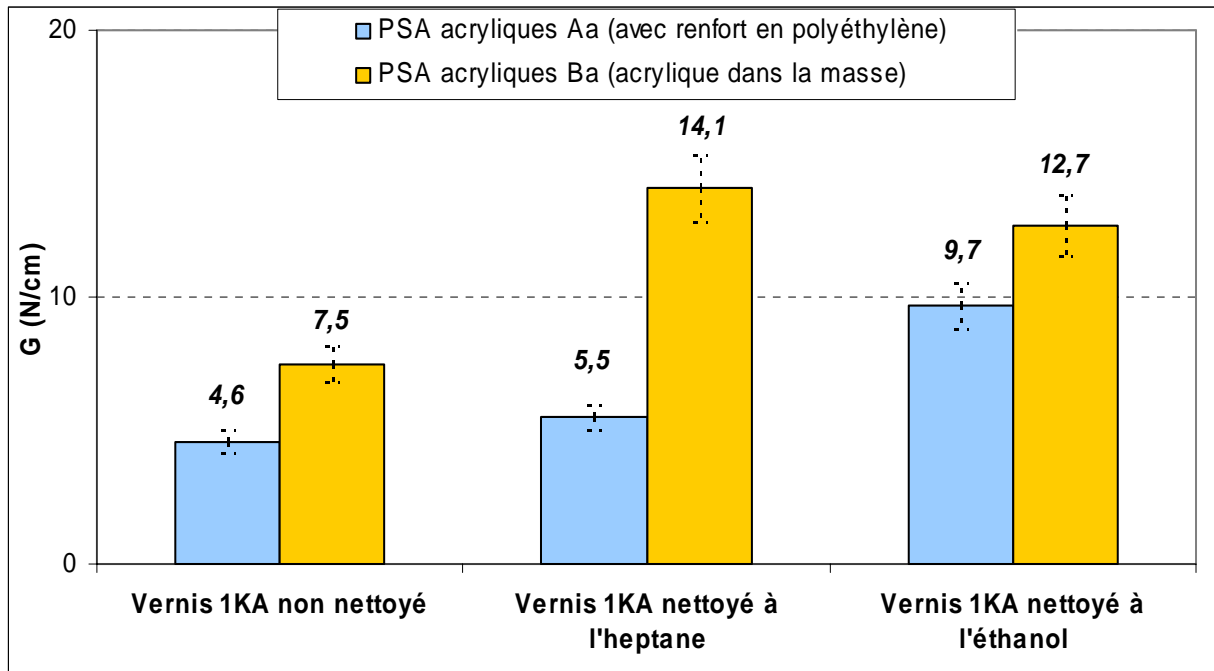


Fig. III.27 : Influence du solvant utilisé pour le nettoyage des vernis 1KA avant collage sur l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba

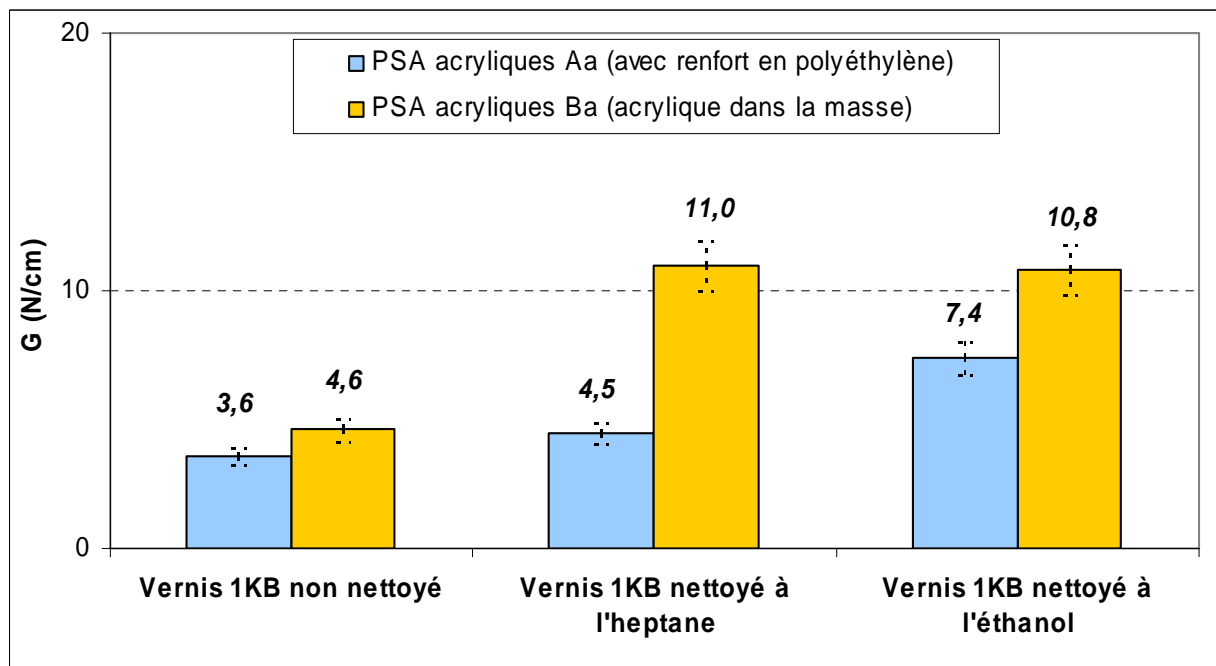


Fig. III.28 : Influence du solvant utilisé pour le nettoyage des vernis 1KB avant collage sur l'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba

Les taux de restitution de l'énergie de ces deux références d'adhésif sont beaucoup plus importants si les vernis 1KA et 1KB ont été nettoyés avant collage. L'analyse des résultats selon le type de solvant montre qu'il existe deux comportements selon la référence de PSA utilisée. Dans le cas de l'adhérence des PSA acryliques Aa, on retrouve les mêmes résultats que pour les HMPSA élastomères, le taux de restitution de l'énergie est beaucoup plus important si le vernis a été nettoyé à l'éthanol avant collage que s'il a été nettoyé à l'heptane. Celui-ci enlève beaucoup moins facilement les tensioactifs siliconés présents à l'extrême surface des vernis 1K que l'éthanol (cf. § I.4.4). L'adhésion des PSA acryliques Aa sur les vernis nettoyés à l'heptane avant collage est gênée par la présence d'une partie des composés siliconés qui recouvre toujours le réseau azoté en surface du vernis.

Au contraire des résultats obtenus pour les HMPSA élastomères (cf. § III.2.4.4), le type de solvant utilisé n'influence pas le taux de restitution de l'énergie dans le cas de l'adhérence de la référence Ba, le taux de restitution de l'énergie est identique quel que soit le solvant (polaire ou apolaire) utilisé pour nettoyer le vernis avant collage.

Comme l'heptane enlève beaucoup moins efficacement les additifs siliconés de l'extrême surface des vernis que l'éthanol, on peut en déduire que les PSA acryliques Ba sont beaucoup moins sensibles à la présence de ces additifs que les HMPSA élastomères. Même si l'adhérence des PSA acryliques est plus importante après nettoyage, témoignant que ces additifs gênent l'adhérence des adhésifs Aa et Ba, leur disparition complète (dans le cas du nettoyage à l'éthanol) n'est pas nécessaire pour obtenir une adhérence maximale des PSA acryliques Ba. Ces résultats atypiques pourraient être attribués aux composés azotés détectés à l'extrême surface des adhésifs Ba par XPS et non identifiés, qui sont absents de la surface des adhésifs Aa. Ces composés pourraient peut-être améliorer fortement l'adhérence des PSA acryliques Ba dès que ceux-ci sont en contact (plus ou moins total selon le solvant de nettoyage utilisé) avec le réseau azoté du vernis.

III.5.4 Conclusion

A la différence des HMPSA élastomères, la chimie de l'extrême surface des vernis 1K (non nettoyés avant collage) influence peu l'adhérence des PSA acryliques Aa, quel que soit le taux de silicium (et donc la quantité de composés siliconés) présent à l'extrême surface des vernis 1K. L'adhérence des adhésifs Aa et Ba sur le vernis 1KB est plus faible que celle mesurée lors du pelage sur le vernis 1KA (non nettoyé avant collage), contrairement aux résultats d'adhérence des HMPSA élastomères.

L'adhérence des PSA acryliques Aa et Ba sur la laque E (non nettoyée avant collage) se situe dans l'intervalle de valeurs trouvées lors du pelage sur les vernis 1K, ce qui montre que l'adhésion de ces PSA acryliques est autant sensible aux couches d'additifs siliconés recouvrant le vernis 1K qu'aux composés oxygénés présents à l'extrême surface de la laque E.

Comme pour les HMPSA élastomères, les taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Aa et Ba mesurés sur des vernis 1K nettoyés à l'éthanol avant collage sont beaucoup plus importants que ceux mesurés lors du pelage sur des vernis non nettoyés avant collage. Le nettoyage à l'éthanol découvre le réseau azoté en enlevant les additifs siliconés de l'extrême surface des vernis et améliore l'adhérence des PSA acryliques. L'adhérence des références Aa sur la laque E nettoyée à l'éthanol avant collage est plus importante que celle mesurée lors du pelage sur la laque E non nettoyée avant collage. L'adhésion des PSA acryliques sur la laque E est gênée par la couche de composés oxygénés recouvrant son extrême surface.

Les écarts d'adhérence entre les deux références de PSA acryliques (Aa et Ba) lors du pelage sur les vernis 1K nettoyés à l'éthanol avant collage sont identiques à ceux obtenus avec les vernis 1K et la laque E non nettoyés avant collage et à ceux mesurés lors du pelage sur la cataphorèse (cf. § II) où l'adhérence des références Aa était inférieure de 30 % à celle des références Ba. L'écart de 30 % entre les taux de restitution de l'énergie selon la référence (Aa et Ba), lors du pelage sur un même substrat, est lié à la configuration des adhésifs. La référence Ba (acrylique dans la masse) se déforme plus que la référence Aa (avec renfort en polyéthylène) et le taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques Ba est supérieur à ceux des PSA acryliques Aa quel que soit le substrat.

Les taux de restitution de l'énergie des PSA acryliques augmentent lorsque les vernis 1KA ou 1KB sont nettoyés avant collage. Les comportements sur une surface nettoyée à l'heptane ou à l'éthanol diffèrent selon la référence de PSA acryliques. Les taux de restitution de l'énergie mesurés lors du pelage des adhésifs Aa sont beaucoup plus importants si le vernis a été nettoyé à l'éthanol avant collage que s'il a été nettoyé à l'heptane (comme dans le cas de l'adhérence des HMPSA élastomères). Comme l'heptane enlève beaucoup moins facilement les tensioactifs siliconés présents à l'extrême surface des vernis que l'éthanol, l'adhésion des PSA acryliques Aa est gênée par la présence d'une partie des composés siliconés qui recouvre toujours le réseau azoté après le nettoyage à l'heptane.

Au contraire, le type de solvant utilisé lors du nettoyage des vernis 1K avant collage n'influence pas le taux de restitution de l'énergie des adhésifs Ba. Ceux-ci sont beaucoup moins sensibles à la présence de ces additifs que les PSA acryliques Aa et les HMPSA élastomères. La disparition complète des tensioactifs siliconés de l'extrême surface des vernis n'est pas nécessaire pour obtenir une adhérence optimale. Les composés azotés détectés à l'extrême surface des références Ba et non identifiés (absents des PSA acryliques Aa) pourraient améliorer leur adhérence.

III.6 Compatibilité des constituants à l'interface PSA / finitions peintures

III.6.1 Introduction

Nous allons maintenant tenter d'expliquer les niveaux d'adhérence mesurés lors des essais de pelages des HMPSA élastomères et des PSA acryliques sur les divers types de finitions peintures étudiés (vernis et laque), nettoyées ou non avant collage par de l'heptane ou de l'éthanol. Pour cela, nous allons comparer l'adhérence mesurée lors du pelage avec les compatibilités chimiques entre les deux familles de PSA avec les finitions peintures calculées selon différents modèles. De même, l'influence des deux solvants utilisés lors du nettoyage : l'heptane et l'éthanol, sera calculée théoriquement en utilisant des facteurs de solubilité afin d'expliquer l'effet du caractère apolaire/polaire du solvant sur la chimie d'extrême surface des finitions peintures.

Le paramètre de solubilité (appelé «paramètre de Hildebrand» ou «paramètre de cohésion») est généralement utilisé dans le choix d'un solvant pour la mise en œuvre de revêtements polymères, l'étude du gonflement des élastomères sous l'effet des solvants ou l'étude des mélanges de polymères. Le paramètre d'interaction (ou facteur de compatibilité) est moins connu dans le milieu industriel mais il est employé dans le cadre des mélanges de polymères. L'existence d'une interphase entre deux éléments assemblés, où les considérations théoriques en terme de mélange sont appliquées, peut être considérée dans le cas du collage. De telles approches ont déjà été utilisées, par exemple, au CEMEF (thèse d'A. Schmitt en 2000 [SCH 00]) et récemment dans un autre article de X. Zhang et al. [ZHA 03].

III.6.2 Définition des paramètres de solubilité δ_i

III.6.2.1 Etude thermodynamique des mélanges

L'expression des paramètres de solubilité a été développée pour décrire les enthalpies de mélange de liquides simples (apolaires, non associatifs), elle a ensuite été étendue aux solvants polaires et aux polymères. L'origine du paramètre de solubilité δ_i est issue des considérations thermodynamiques des mélanges entre polymères et solvants. La théorie a été étendue au cas des mélanges entre polymères. L'enthalpie libre de mélange, définie par l'équation III.1, détermine l'état du mélange.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - (T \cdot \Delta S_m) \quad (\text{Equation III.1})$$

où ΔG_m est l'enthalpie libre de mélange,

ΔH_m est l'enthalpie de mélange,

T est la température,

ΔS_m est l'entropie de mélange.

La dissolution se produit spontanément si le terme ΔG_m est négatif alors que s'il est positif, deux phases cohabitent dans le mélange. La dissolution de chaînes polymères est à relier à une faible augmentation de l'entropie, le terme correspondant à l'enthalpie est le facteur déterminant pour le signe de l'enthalpie libre [GRU 99]. J.H. Hildebrand et R.L. Scott [HIL 59] ont proposé l'équation III.2 suivante :

$$\Delta H_m = V_m \cdot \left(\sqrt{\frac{\Delta E_i^V}{V_i}} - \sqrt{\frac{\Delta E_j^V}{V_j}} \right)^2 \cdot \phi_i \cdot \phi_j \quad (\text{Equation III.2})$$

où V_m est le volume du mélange,
 ΔE_i^V est l'énergie de vaporisation de l'espèce i,
 V_i est le volume molaire de i,
 ϕ_i est la fraction volumique de i dans le mélange.

ΔE_i^V est l'énergie de vaporisation de l'espèce i mais elle est nommée également «énergie de cohésion». Le paramètre de solubilité δ_i d'une espèce i (équation III.3) est alors défini comme étant la force d'attraction entre molécules du matériau.

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta E_i^V}{V_i}} \quad (\text{Equation III.3})$$

où δ_i est le paramètre de solubilité de l'espèce i.

ΔH_m peut alors être reformulée selon l'équation III.4 :

$$\Delta H_m = V_m \cdot (\delta_i - \delta_j)^2 \cdot \phi_i \cdot \phi_j \quad (\text{Equation III.4})$$

Plus $(\delta_i - \delta_j)^2$ est faible, plus ΔH_m est faible et plus le mélange est favorable. Lors de l'application de cette théorie à l'étude de l'assemblage : couche de finition (avec ou sans nettoyage) / adhésif (HMPSA élastomères ou PSA acryliques), nous comparerons les valeurs de $(\delta_i - \delta_j)^2$ pour plusieurs couples i/j constituant les interfaces possibles. Dans le cas des copolymères, une loi de mélange permettra de déduire le paramètre de solubilité d'après l'équation III.5 :

$$\delta_m = \sum_i \delta_i \cdot \phi_i \quad (\text{Equation III.5})$$

où δ_m est le paramètre de solubilité du copolymère.

III.6.2.2 Détermination de δ_i par la méthode de Hoy

Les valeurs de δ_i peuvent être obtenues expérimentalement mais cette mesure est fortement dépendante du solvant choisi pour étudier le polymère. Afin d'évaluer une valeur de δ_i uniquement caractéristique du polymère et non pas d'un couple polymère - solvant, un moyen indirect a été choisi. Il s'agit de la méthode de Hoy qui est une méthode de contribution de groupe basée sur le principe d'additivité pour la détermination des propriétés thermodynamiques [GRU 99]. Les contributions des divers groupes fonctionnels contenus dans un motif de répétition du polymère étudié sont alors prises en compte. Le principe d'additivité est utilisé dans les cas de fonction d'attraction molaire (équations III.6 et III.7), du volume molaire du motif du polymère (équation III.8) et de la correction de Lyderson pour la non-idéalité du mélange de copolymères (équation III.9).

$$F_t = \sum_j n_j \cdot F_{t,j} \quad (\text{Equation III.6})$$

où F est la fonction d'interaction molaire pour le motif du polymère,
 $F_{t,j}$ est la contribution d'un groupe fonctionnel j à F_t ,
 n_j est le nombre de groupes fonctionnels j .

De même, on a :

$$F_p = \sum_j n_j \cdot F_{p,j} \quad (\text{Equation III.7})$$

où F_p est la composante polaire de F_t ,
 $F_{p,j}$ est la contribution d'un groupe fonctionnel à F_p .

$$V_i = \sum_j n_j \cdot v_j \quad (\text{Equation III.8})$$

où V_i est le volume molaire du motif polymère,
 v_j est la contribution d'un groupe fonctionnel j à V .

$$\Delta_T^{(p)} = \sum_j n_j \cdot \Delta_{T,j}^{(p)} \quad (\text{Equation III.9})$$

où $\Delta_T^{(p)}$ est la correction de Lyderson pour la non - idéalité du polymère,
 $\Delta_{T,j}^{(p)}$ est la contribution d'un groupe fonctionnel j à $\Delta_T^{(p)}$.

Afin de calculer ces grandeurs, des tables fournissent les valeurs des contributions $F_{t,j}$, $F_{p,j}$, V_j et $\Delta_{T,j}^{(p)}$ pour plusieurs groupes fonctionnels pris à une température de 25°C [GRU 99]. Hoy détermine ensuite un paramètre molaire traduisant l'agrégation ($\alpha^{(p)}$) et le nombre d'unités de répétition par segment de chaîne de polymère (\check{n}) (équations III.10 et III.11).

$$\alpha^{(p)} = \frac{777 \cdot \Delta T^{(p)}}{V_i} \cdot u \quad (\text{Equation III.10})$$

où $\alpha^{(p)}$ est le paramètre molaire traduisant l'agrégation,
 $u = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

$$\bar{n} = \frac{\Delta T^{(p)}}{2} \quad (\text{Equation III.11})$$

où \bar{n} est le nombre d'unités de répétition par segment de chaîne de polymère.

Hoy donne alors l'expression de δ_i (équation III.12) :

$$\delta_i = \frac{\left(F_i + \frac{B}{\bar{n}} \right)}{V_i} \quad (\text{Equation III.12})$$

où B est une constante, $B=277 \text{ (J.cm}^3)^{1/2} / \text{mol}$.

III.6.2.3 Détermination de δ_i par la méthode des énergies de vaporisation

Les tables disponibles pour le calcul de δ_i par la méthode de Hoy ne décrivent pas les caractéristiques thermodynamiques de certains groupes fonctionnels tels que les polysiloxanes. La méthode de Hoy ne peut pas être employée dans les cas particuliers de molécules constituées de tels groupements. Une autre méthode doit être choisie afin de déterminer le paramètre de solubilité. L'équation III.3 donnant δ_i en fonction de l'énergie de vaporisation et du volume molaire de l'espèce étudiée peut être utilisée mais de façon indirecte dans le cas des polymères. Bien que l'énergie de vaporisation n'ait pas de sens pour ce type de molécule, ce paramètre a été généralisé aux polymères. Il est calculé par la méthode d'additivité (équation III.13), des tables donnant les contributions des atomes et des groupes fonctionnelles à ΔE_i^V à 25°C [FED 74].

$$\Delta E_i^V = \sum_j n_j \Delta e_j^V \quad (\text{Equation III.13})$$

où Δe_j^V est la contribution du groupe fonctionnel j à ΔE_i^V .

III.6.3 Calcul des paramètres de solubilité δ_i des constituants à l'interface

Les tableaux III.8 et III.9 présentent les paramètres de solubilité δ_i des groupements chimiques pouvant être présents dans :

- **le réseau polyacrylate-(mélamine)-polyuréthane des finitions peintures** (et plus particulièrement du vernis). Les δ_i des chaînes polyacrylique/styrène, du polyacrylate de méthyle et des liaisons uréthanes ont été calculés par la méthode de Hoy,
- **les tensioactifs siliconés détectés à l'extrême surface des vernis**. Les δ_i du polydiméthylsiloxane, de l'éther (-CH₂-O-) de polyméthylsiloxane et de l'éther (-CH₂-O-CH₂-O-) de polyméthylsiloxane ont été calculés par la méthode des énergies de vaporisation qui est la seule méthode tenant compte des atomes de silicium,
- **la couche de cataphorèse** qui a servi de substrat de référence pour certains essais de pelage. Le δ_i des chaînes époxy a été calculé par la méthode de Hoy,
- **les PSA**. Les δ_i des chaînes styrène-isoprène (HMPSA élastomères) et du polyacide acrylique butylester (PSA acryliques) ont été calculés par la méthode de Hoy,
- **les solvants apolaires et polaires**. Les δ_i de l'heptane et de l'éthanol ont été trouvés dans la littérature [GRU 99].

Substrats	Réseau des finitions peintures			Tensioactifs siliconés		
	Poly acrylique / styrène	Poly acrylate de méthyle	Liaisons uréthanes	Poly diméthyl siloxane	Ether (-CH ₂ -O-) de polyméthyl siloxane	Ether (-CH ₂ -O-CH ₂ -O-) de polyméthyl siloxane
-CH ₃	3	2		2	1	1
-CH ₂ -	1				1	2
--CH-	2					
=CH ₂		1				
=CH-	1					
--C=	1	1				
CH (aromatique)	5					
C (aromatique)	1					
-COO-	1	1				
-CO-NH-			1			
-O- (éther)			1	1	2	3
Si				1	1	1
δ_i (Mpa^{1/2})	19,1	18,8	20,5	16,7	23,0	28,5

Tab. III.8 : Calculs du δ_i des groupements chimiques contenus dans le réseau des finitions peintures (vernis) et les tensioactifs siliconés présents à leur extrême surface

Substrats	Cataphorèse	Solvants		Adhésifs sensibles à la pression	
Groupes fonctionnels	Chaîne époxy	Heptane	Éthanol	HMPSA élastomères : styrène - isoprène	PSA acryliques : polyacide acrylique butylester
-CH ₃		2	1	1	3
-CH ₂ -	2	5	1	3	2
--CH-	2				1
=CH ₂				1	1
--C=				1	1
CH (aromatique)				5	
C (aromatique)				1	
-COO-					1
-OH (primaire)			1		
-O- (éther)	1				
-O- (époxy)	1				
δ_i (Mpa^{1/2})	18,8	15,1	26,0	18,8	18,1

Tab. III.9 : Calculs du δ_i des groupements chimiques présents dans la cataphorèse, les solvants et les adhésifs sensibles à la pression

III.6.4 Interaction entre les PSA et les surfaces de la cataphorèse et du vernis

Pour chaque famille d'adhésif (HMPSA élastomères ou PSA acryliques), le δ_i a été comparé à ceux des divers composants du vernis ou de la cataphorèse. L'étude des paramètres de solubilité est destinée à comprendre l'interaction entre les deux familles de PSA et les constituants du réseau polyacrylate des finitions peintures mais elle permet surtout d'évaluer la compatibilité des PSA avec les additifs à base de polydiméthylsiloxane détectés à l'extrême surface des vernis 1K et 2K (cf. § I.3). Plus la valeur $(\delta_{\text{adhésif}} - \delta_{\text{vernis}})^2$ est faible et plus l'interaction avec l'adhésif est importante. La figure III.29 représente les interactions respectives des HMPSA élastomères ou des PSA acryliques avec une chaîne époxy de la cataphorèse, les constituants du réseau polyacrylate des peintures (vernis ou laque) et les tensioactifs siliconés qui sont présents uniquement à la surface des vernis d'après les analyses XPS et ToF-SIMS. Nous n'avons cependant pas calculé les interactions des PSA avec les composés oxygénés recouvrant l'extrême surface de la laque E car nous n'avons pas réussi à déterminer leur famille ni leur composition moléculaire.

Les calculs montrent que les groupements époxy présents en surface de la cataphorèse (cf. § II.5.2.1) interagissent fortement avec les HMPSA élastomères ou les PSA acryliques. Ces résultats permettent d'expliquer la très forte adhérence de ces deux familles d'adhésif avec la cataphorèse. L'interaction des HMPSA élastomères est plus importante avec les chaînes de polyacrylate de méthyle et d'acrylique/styrène, qui constituent la majeure partie du réseau polyacrylate-(mélamine)-polyuréthane des vernis qu'avec les tensioactifs à base de polydiméthylsiloxane qui recouvrent leur extrême surface après réticulation. Ce calcul permet d'expliquer la faible adhérence des HMPSA élastomères sur les vernis non nettoyés avant collage (cf. § III.2.2.1) et qui comportent une quantité importante de tensioactifs à leur extrême surface. Les HMPSA élastomères sont très sensibles à la présence de tensioactifs siliconés recouvrant le réseau des vernis 1K et 2K.

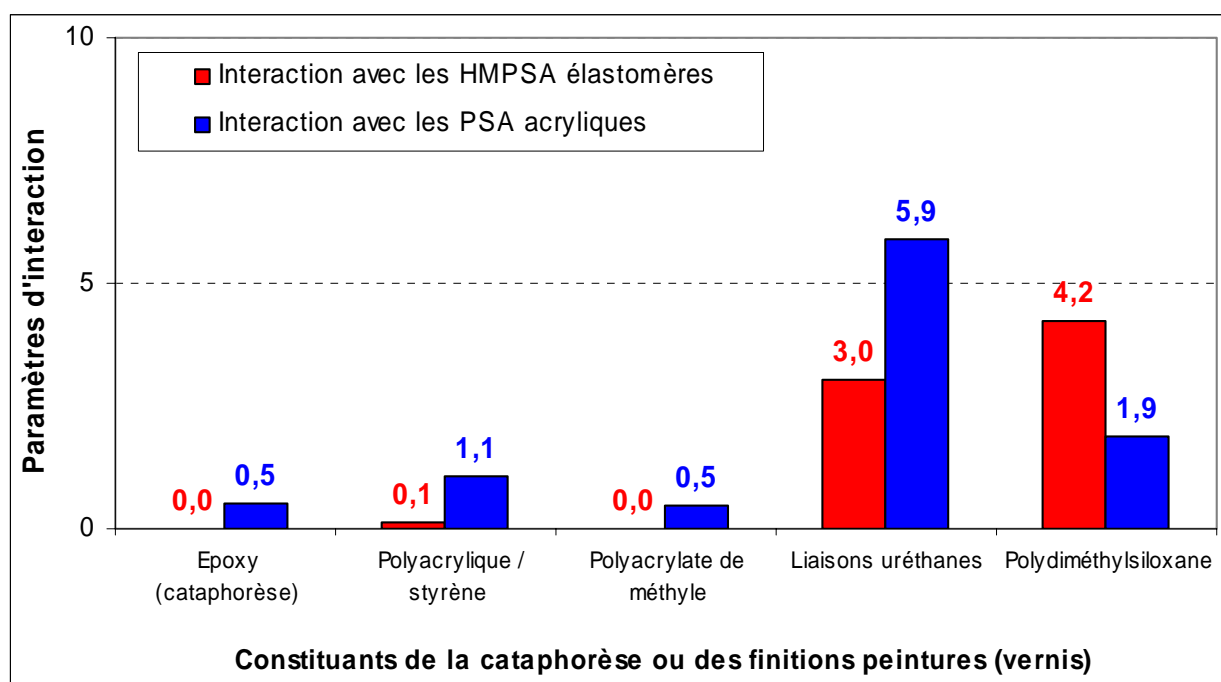


Fig. III.29 : Interaction des HMPSA élastomères et des PSA acryliques avec les composés chimiques présents en surface des finitions peintures ou de la cataphorèse

L'interaction entre les HMPSA élastomères et les groupements du réseau polyacrylate étant importante, c'est la présence d'une couche de tensioactifs siliconés en surface du vernis qui influence l'adhérence des HMPSA élastomères et qui gêne l'établissement de liaisons de Van der Waals entre l'adhésif et le réseau.

L'interaction des PSA acryliques avec le réseau polyacrylique/styrène du vernis est plus proche de celle avec les tensioactifs à base de polydiméthylsiloxane que dans le cas des HMPSA élastomères. Cette interaction est meilleure que celle calculée entre les additifs siliconés et les adhésifs élastomères. Ces calculs confirment les résultats des essais de pelage où l'adhésion des PSA acryliques, tout en étant moins sensible aux additifs siliconés présents en surface des vernis (non nettoyés avant collage) que les HMPSA élastomères, s'améliore si les vernis sont nettoyés avant collage (cf. § III.5.2 et § III.5.3).

III.6.5 Interaction entre les solvants et les constituants de la surface du vernis

Les surfaces de finitions peintures étant nettoyées par un solvant apolaire (heptane) ou polaire (éthanol) avant le collage des adhésifs, les interactions respectives des deux solvants avec les constituants de la surface d'une peinture (vernis) ont été calculées. Plus la valeur $(\delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{vernis}})^2$ est faible et plus la solubilité des composés des vernis dans le solvant est importante.

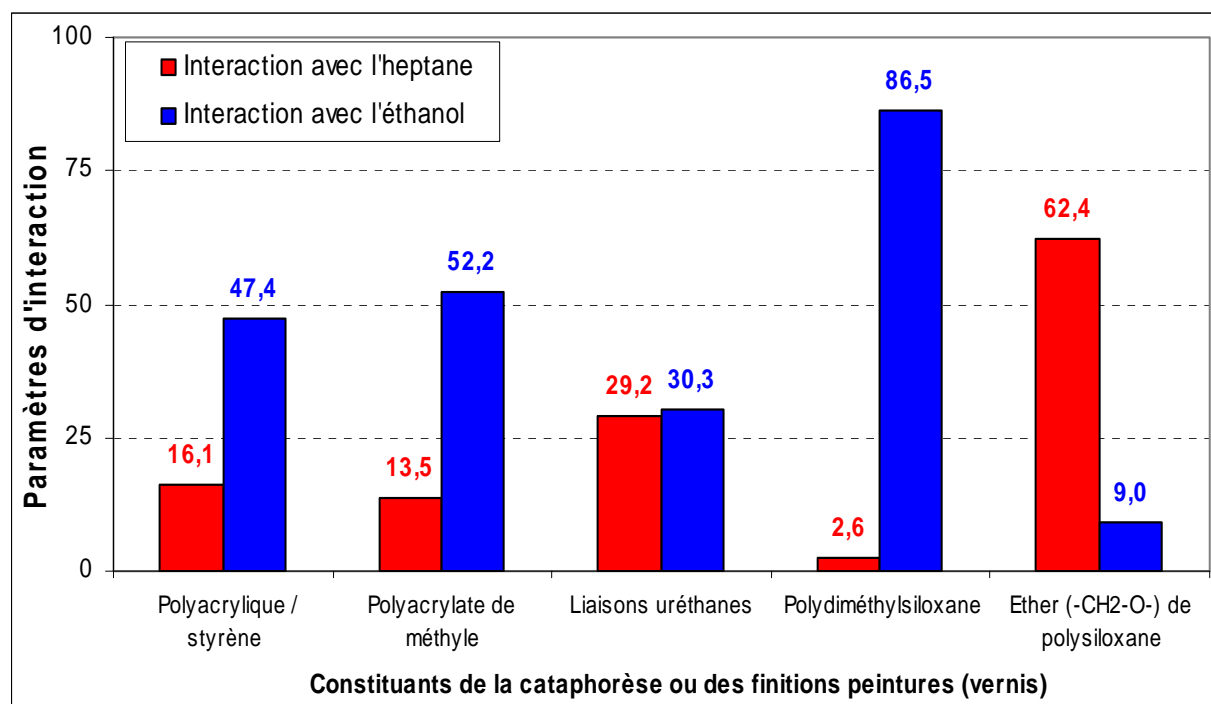


Fig. III.30 : Interaction de l'heptane ou de l'éthanol avec les composés chimiques présents en surface des finitions peintures

D'après la figure III.30, l'interaction des chaînes de polydiméthylsiloxane est nettement meilleure avec l'heptane qu'avec l'éthanol. Ces calculs confirment que les solvants apolaires interagissent plus facilement avec le polysiloxane que les solvants polaires mais ils n'expliquent pas la meilleure adhérence mesurée lorsque les vernis sont nettoyés à l'éthanol avant collage (cf. § I.4.3) ni pourquoi les plus faibles taux de composés siliconés sont détectés (par XPS et ToF-SIMS) sur les surfaces des vernis nettoyés à l'éthanol et non pas sur ceux nettoyés à l'heptane (cf. § I.4.4).

Les calculs d'interaction entre les solvants et des additifs à base de polysiloxane, modifiés par l'ajout de chaînes de polyéther de type -CH₂-O-, montrent que ces groupements polyéthers greffés facilitent la solubilité de ces additifs dans l'éthanol, ce qui pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus en pelage et en analyse de surface. En effet, ces additifs sont des tensioactifs siliconés et sont composés d'une chaîne de polysiloxane greffée à des groupements polaires à base de polyéther ou de polyester (cf. § I.2.2.3.2).

La figure III.31 présente les calculs d'interaction entre les deux types de solvant (l'heptane et l'éthanol) et trois types d'additifs siliconés ayant plus ou moins de groupements polyéthers greffés sur la chaîne de polysiloxane : polydiméthylsiloxane seul, polyméthylsiloxane avec polyéther de type $-\text{CH}_2-\text{O}-$ et polyméthylsiloxane avec polyéther de type $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$. La solubilité dans l'alcool augmente au fur et à mesure que la polarité du groupement polyéther s'accroît alors que, parallèlement, la solubilité dans l'heptane diminue. L'interprétation des résultats montre que des groupements polyéthers sont greffés sur les chaînes de polysiloxane des additifs.

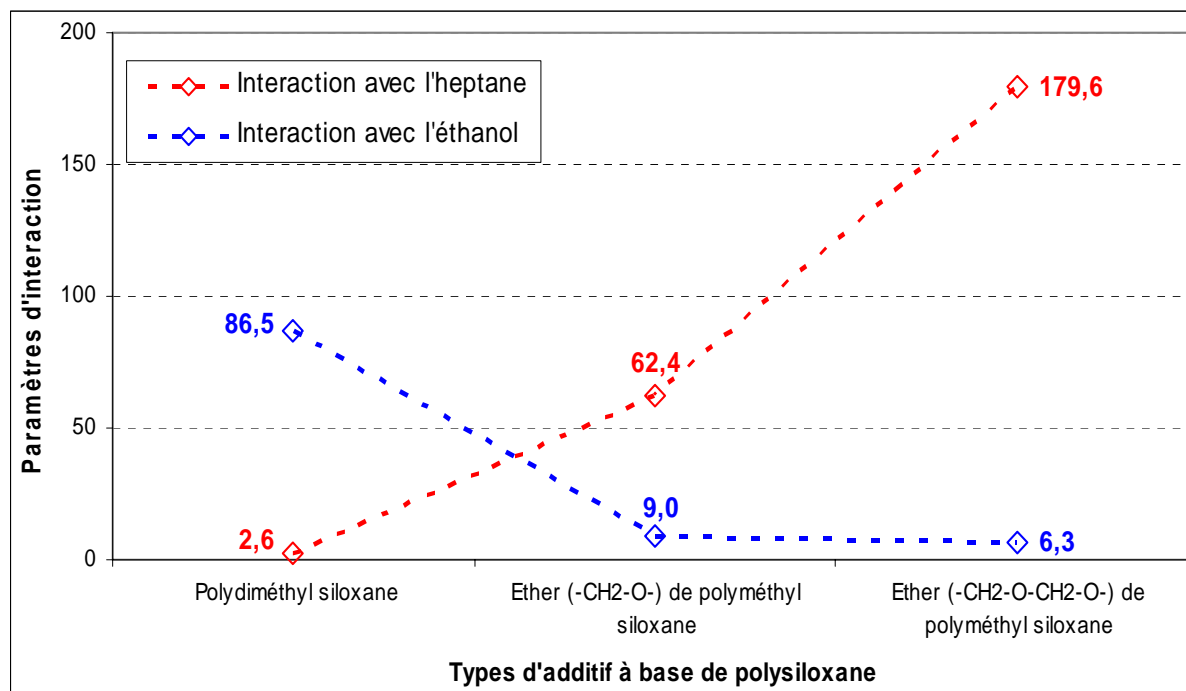


Fig. III.31 : Interaction de l'heptane ou de l'éthanol avec différentes formules d'additifs siliconés

La meilleure efficacité du nettoyage des additifs siliconés par l'éthanol par rapport à l'heptane pourrait aussi s'expliquer en admettant que les additifs siliconés ne forment pas une couche cohésive en surface du vernis mais qu'ils «surnagent» au dessus du réseau polyacrylate des vernis. Cette répartition à l'extrême surface du vernis permet au solvant comme l'éthanol de mettre en solution les additifs plus facilement.

De plus, la meilleure adhérence obtenue après nettoyage à l'éthanol est peut-être due au fait que les fibres du papier de dégraissage sont plus facilement imbibées par l'éthanol que par l'heptane, et/ou parce que celui-ci s'évapore plus vite que l'éthanol. La quantité de solvant en contact avec le vernis lors du nettoyage est plus faible en utilisant de l'heptane et la quantité d'additifs mise en solution est plus faible que lors du nettoyage à l'éthanol.

III.6.6 Conclusion

Les paramètres de solubilité δ_i des constituants des finitions peintures et des adhésifs ont été calculés grâce aux méthodes de Hoy et d'énergie de vaporisation et les interactions entre le vernis et les PSA en ont été déduites. De même, les solubilités des composés chimiques du vernis ont été étudiées pour deux types de solvants : apolaire (heptane) ou polaire (éthanol).

Les calculs ont montré qu'il existait une forte interaction entre les groupements époxy de la cataphorèse et les adhésifs et ils ont confirmé la forte adhérence mesurée lors des essais de pelage. Les résultats ont confirmé que les HMPSA élastomères ou les PSA acryliques interagissent beaucoup plus avec les chaînes à base de polyacrylate du réseau du vernis qu'avec les additifs à base de polysiloxane, ce qui explique la meilleure adhérence mesurée sur les vernis comportant le moins d'additifs siliconés en surface ou nettoyés avant collage.

Les PSA acryliques sont moins sensibles à la présence de polydiméthylsiloxane que les adhésifs élastomères qui interagissent très peu avec eux. Cette couche d'additifs siliconés en surface des vernis constitue un obstacle à l'établissement de liaisons entre l'adhésif élastomère et les vernis mais entravent beaucoup moins les liaisons entre les PSA acryliques et les peintures, ce qui confirme les résultats obtenus en pelage.

Le nettoyage à l'éthanol du vernis avant collage enlève la couche de tensioactifs siliconés plus efficacement que l'heptane mais les paramètres d'interaction ne permettent pas d'expliquer aussi simplement les modifications dues aux divers solvants de nettoyage. En effet, les calculs d'interaction entre les deux solvants, polaires ou apolaires, et les constituants du vernis (réseau polyacrylate et additifs siliconés) ont montré que les molécules de polydiméthylsiloxane interagissent plus facilement avec l'heptane qu'avec l'éthanol. Cependant, des calculs d'interaction effectués entre les deux types de solvant et des chaînes de polysiloxane, sur lesquelles des groupements polyéthers auraient été greffés, montrent que l'éthanol solubiliserait plus efficacement ce type de tensioactif siliconé. Les molécules d'éther de polysiloxane composent les additifs présents à l'extrême surface des vernis, ce qui confirme les données bibliographiques.

De plus, les additifs constituant, à l'extrême surface, une couche de faible épaisseur et non réticulée avec le réseau du vernis, le nettoyage à l'éthanol pourrait donner une surface plus apte au collage (exempte d'additif siliconé) que le nettoyage à l'heptane en considérant l'imbibation des fibres du papier par le solvant et l'évaporation de celui-ci avant le nettoyage, ces deux paramètres étant favorables à l'éthanol.

Enfin, il est impossible de calculer l'interaction des différents PSA et des solvants avec la laque E car on ne connaît pas la nature exacte des composés (proportionnellement plus oxygénés que le réseau polyacrylate-mélatamine) recouvrant son extrême surface. Dans le cas de la laque E nettoyée (à l'heptane ou à l'éthanol) avant collage, les niveaux d'interactions avec les différentes familles de PSA sont similaires à celles obtenues avec le vernis nettoyé, c'est-à-dire avec le réseau polyacrylate-polyuréthane seul.

III.7 Conclusion

Dans le cas du pelage des HMPSA élastomères, plusieurs cas se sont présentés en fonction du type de finition peinture. Sur les vernis, l'évolution du taux de restitution de l'énergie varie en fonction du rapport entre le taux d'azote et le taux de silicium, ce qui confirme la relation étroite entre la présence de tensioactifs siliconés à l'extrême surface des vernis et une faible adhérence des HMPSA élastomères. Les tensioactifs siliconés empêchent l'établissement de liaisons de Van der Waals et hydrogènes avec le réseau du vernis 1K alors que les agents anti-UV ont très peu d'influence.

Dans le cas des couples base «hydro»/vernis 2K, l'adhérence des HMPSA élastomères est liée au taux d'additifs siliconés recouvrant la surface qui varie selon le fournisseur. L'adhérence sur le vernis 2KB peut être sensible à la base sous-jacente. Une migration de composés non siliconés provenant de cette base ou une mauvaise interaction entre produits provenant de fournisseurs différents, pourraient être la cause de la faible adhérence mesurée sur les couple base «hydro»/vernis 2KB.

L'adhérence sur la laque E n'est pas gênée par la présence de composés oxygénés à son extrême surface. Le vernis 1K et la laque E sont donc deux systèmes différents ayant une couche d'extrême surface de composition distincte : l'adhérence mesurée sur leur surface n'est pas comparable car ils mettent en jeu des liaisons à l'interface colle/peinture différentes.

L'adhérence des HMPSA élastomères devient très importante lorsque le vernis est formulé sans additif siliconé ou lorsqu'il est nettoyé à l'éthanol avant collage. L'emploi d'un solvant polaire pour nettoyer les vernis est plus intéressant qu'un solvant apolaire, l'éthanol permettant d'enlever plus efficacement l'ensemble des additifs siliconés que l'heptane. Le taux de restitution de l'énergie mesuré lors du pelage sur une laque E nettoyée avant collage est similaire à celui mesuré sur une laque E non nettoyée avant collage, quel que soit le solvant de nettoyage utilisé, ce qui prouve que l'adhérence des HMPSA élastomères sur la laque E n'est pas gênée par la présence de composés oxygénés.

Les analyses des faciès de rupture de peintures après pelage ont confirmé la relation entre la composition de l'extrême surface des peintures et l'adhérence des HMPSA élastomères. Des résidus carbonés adhésifs sont détectés après pelage à la surface des vernis 1KA complet (non nettoyé avant collage) alors qu'aucun transfert de composés n'est détecté du vernis vers l'adhésif. D'après les analyse XPS, la rupture semble se propager dans une zone d'interphase composée principalement d'adhésif mais modifiée chimiquement par la présence d'additifs siliconés provenant de l'extrême surface des vernis 1K complet non nettoyé. Après pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage), des composés oxygénés ont été détectés sur le cordon HMPSA élastomères, ce qui montre que la rupture se propage dans l'extrême surface de la laque lorsqu'elle n'est pas nettoyée avant collage.

La rupture se propage plus profondément dans l'adhésif lorsque les finitions peintures (verniss ou laque) sont nettoyées avant collage. En effet, l'adhérence des HMPSA élastomères est maximale et des résidus d'adhésifs recouvrent uniformément la surface des finitions peintures après pelage. Le taux de résidus d'adhésif recouvrant les vernis 1K après pelage semble aussi lié à la force de mise en contact des HMPSA élastomères.

Ces résultats montrent qu'il existerait trois modes de décollement des HMPSA élastomères. Lorsqu'il existe une couche d'additifs (siliconés) à l'extrême surface des finitions peintures (cas des vernis non nettoyés), le taux de restitution de l'énergie est faible et est dicté en partie par l'extension des fibrilles à l'interface. Cependant, la rupture est fragile et peut s'effectuer aussi par la propagation d'une fissure unique à l'interface. Dans le cas de la laque E, la rupture s'effectue essentiellement dans l'extrême surface de la laque et le taux de restitution de l'énergie est élevé. Enfin, si les finitions peintures sont nettoyées avant collage, il y a une rupture cohésive dans l'adhésif. Le taux de restitution de l'énergie est alors élevé et uniquement influencé par l'extension maximale de fibrilles à l'interface avec le substrat (cas observé lors du pelage sur la cataphorèse).

Dans le cas du pelage des PSA acryliques, la composition de l'extrême surface des vernis 1K (non nettoyés) influence moins l'adhérence des références Aa et Ba que celle des HMPSA élastomères, et ceci quelle que soit la quantité de tensioactifs siliconés présente en surface des vernis. L'adhérence des PSA acryliques sur la laque E (non nettoyée) est similaire à celle mesurée sur les vernis 1K. Les PSA acryliques sont autant sensibles aux couches d'additifs siliconés recouvrant le vernis 1K qu'aux composés oxygénés présents en surface de la laque E. Comme pour les HMPSA élastomères, l'adhérence des PSA acryliques augmente lorsque les vernis 1K et la laque E sont nettoyés à l'éthanol avant collage. Cette famille de PSA établit plus facilement des liaisons avec le réseau azoté des finitions peintures qu'avec les additifs siliconés ou les composés oxygénés d'extrême surface.

Les écarts d'adhérence entre les deux références de PSA acryliques (Aa et Ba) lors du pelage sur les finitions peintures sont identiques à ceux obtenus sur la cataphorèse et ils sont liés à la configuration des adhésifs. Les PSA acryliques dans la masse se déformant plus que les PSA acryliques avec renfort en polyéthylène, le taux de restitution de l'énergie des références Ba est supérieur à celui des références Aa quel que soit le substrat.

L'influence du type de solvant est différente selon la référence de PSA acryliques. L'adhérence des adhésifs Aa est meilleure si le vernis a été nettoyé à l'éthanol avant collage que s'il a été nettoyé à l'heptane (comme pour l'adhérence des HMPSA élastomères). L'adhésion des PSA acryliques Aa est gênée par la présence d'une partie des composés siliconés qui recouvre encore le réseau azoté après le nettoyage à l'heptane. Les adhésifs Ba sont beaucoup moins sensibles à la présence de ces additifs que les PSA acryliques Aa et les HMPSA élastomères. La disparition complète des tensioactifs siliconés de la surface des vernis n'est pas nécessaire pour obtenir une adhérence optimale. Les composés azotés (non identifiés) détectés à l'extrême surface de ces adhésifs pourraient être à l'origine de ce phénomène.

Bien que nous n'ayons pas pu analyser les faciès de rupture après pelage des PSA acryliques, on peut discerner au moins deux modes de décollement des ces adhésifs. Lorsqu'il existe une couche d'additifs (siliconés) à l'extrême surface des finitions peintures (cas des vernis non nettoyés), la rupture est fragile et elle s'effectue par la propagation d'une fissure unique à l'interface car le taux de restitution de l'énergie est assez faible. Dans le cas où les finitions peintures sont nettoyées avant collage, le taux de restitution de l'énergie est alors élevé et uniquement influencé par l'extension maximale de fibrilles à l'interface avec le substrat. Dans le cas du pelage sur la laque E (non nettoyée avant collage), faute d'analyse des faciès de rupture, nous ne pouvons conclure à propos du lieu et du type de rupture.

Les paramètres de solubilité δ_i des constituants des finitions peintures et des adhésifs ont été calculés afin de déterminer les interactions entre le vernis et les deux familles de PSA et les solubilités des composés chimiques du vernis dans l'heptane ou dans l'éthanol. Il existe une interaction importante entre les groupements époxy de la cataphorèse et les PSA, ce qui confirme la forte adhérence mesurée lors des essais de référence. Les HMPSA élastomères et les PSA acryliques interagissent beaucoup plus avec les chaînes à base de polyacrylate du réseau du vernis qu'avec les additifs à base de polysiloxane, ce qui explique la meilleure adhérence mesurée sur les vernis formulés sans additif siliconé ou nettoyés avant collage. Les PSA acryliques sont moins sensibles à la présence d'additifs à base de polydiméthylsiloxane que les HMPSA élastomères.

Expérimentalement, le nettoyage à l'éthanol du vernis enlève plus efficacement la couche de polydiméthylsiloxane que l'heptane alors que les calculs d'interaction démontrent le contraire. Des calculs d'interaction montrent que l'éthanol solubiliserait plus efficacement les chaînes de polysiloxane greffées avec des groupements polyéthers. Ces molécules d'éther de polysiloxane composeraient les additifs siliconés présents à l'extrême surface des vernis. Le nettoyage à l'éthanol pourrait aussi donner une surface plus apte au collage (exempte d'additif siliconé) que le nettoyage à l'heptane en considérant l'imbibation des fibres du papier par le solvant et la rapidité de l'évaporation de celui-ci avant le nettoyage. Ces deux paramètres étant favorables à l'éthanol plutôt qu'à l'heptane.

Enfin, il ne nous a pas été possible de calculer l'interaction des deux familles de PSA et des solvants avec la laque E car on ne connaît pas la nature exacte des composés oxygénés recouvrant son extrême surface. Les niveaux d'interactions entre les familles de PSA et la laque E, nettoyée à l'heptane ou à l'éthanol avant collage, sont similaires à ceux obtenus avec le vernis nettoyé.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude a consisté en une approche pluridisciplinaire, à la fois physico-chimique et mécanique, des phénomènes d'adhésion/adhérence entre des adhésifs sensibles à la pression et des peintures de carrosserie automobile. Nous avons travaillé sur le collage de deux familles de PSA à base élastomère et à base acrylique (comportant divers types de mousses de renfort) sur plusieurs substrats : systèmes base/vernis et laque blanc banquise. Pour cette synthèse, nous essayerons de mettre en évidence les phénomènes importants démontrés lors de nos travaux.

Etude des compositions de surface de différentes finitions peintures

L'analyse morphologique des vernis (1K et 2K) et de la laque E a montré qu'ils avaient tous une faible rugosité moyenne, comprise entre 30 et 110 nm et pouvant atteindre localement 1 nm. Les analyses de la composition générale ont confirmé que les vernis sont principalement composés de chaînes à base de polyacrylate hydroxylé réticulant soit avec des isocyanates et de la mélamine (vernis 1K), soit seulement avec des isocyanates (vernis 2K). La laque E blanc banquise réticule grâce à la mélamine. Les analyses XPS et ToF-SIMS des finitions ont démontré que les compositions d'extrême surface (< 5 nm) se distinguent des compositions générales (en volume). Une quantité importante de polysiloxane a été détectée à l'extrême surface des vernis (1K et 2K). De plus, nous avons pu obtenir des formulations de vernis 1K avec/sans agents anti-UV et avec/sans additifs siliconés. Leur analyse a permis de confirmer que le polysiloxane détecté à l'extrême surface des vernis 1K (complet) était dû à la présence de tensioactifs siliconés qui recouvrent le réseau polyacrylate-mélamine-polyuréthane dans lequel sont répartis des stabilisants et des agents anti-UV. Dans le cas de la laque E blanc banquise, c'est une couche de composés non siliconés et proportionnellement plus oxygénés qui recouvre le réseau azoté sous-jacent.

Les extrêmes surfaces des bases sont aussi composées d'une couche d'additifs à base de polysiloxane qui recouvrent le réseau et les pigments. La quantité de composés siliconés varie fortement selon le type («solvant» et «hydro») et l'aspect (opaque ou métallisé) de la base. Ces résultats semblent montrer qu'il existerait plusieurs familles d'additifs siliconés.

Les analyses d'extrême surface de vernis 1K (formulés initialement sans additif siliconé) recouvrant des bases «solvant», ont montré qu'un quart des additifs à base de polysiloxane détectés à la surface des bases avaient migré vers l'interface vernis/air au cours de la réticulation.

Analyse physico-chimique et étude du comportement mécanique des PSA

Les analyses des PSA à base élastomère ou acrylique ont montré qu'ils étaient chimiquement très différents. Dans le cas du collage des feuilles d'étanchéité par des HMPSA élastomères, les deux références de cordons d'adhésif (Ae et Be) ont une composition générale identique à base de copolymères styrène-isoprène. La composition de la mousse de renfort qui recouvre ces cordons diffère selon le fournisseur : mousse de polyéthylène et de polypropylène (Ae) et mousse de polypropylène (Be). Les deux références de PSA acryliques proviennent aussi de fournisseurs distincts et sont constituées soit par deux couches d'adhésifs recouvrant une mousse de polyéthylène (Aa) ou soit une mousse acrylique dans la masse (Ba). Bien que leur composition générale à base de polyacrylate de butyle (avec une faible proportion d'acide acrylique) soit identique, l'extrême surface des adhésifs Ba est plus oxygénée et comporte des composés azotés non identifiés (contrairement aux PSA Aa). La taille, la forme et la répartition des cellules de gaz à la surface du cordon varient selon la référence de PSA acryliques.

Le test de pelage des PSA a été mis au point sur un substrat de référence, la cataphorèse, et a permis de comparer l'adhérence des adhésifs à base élastomère et acrylique. Cette approche nous a permis d'étudier la validité de la mesure du taux de restitution de l'énergie et en particulier l'influence de la mousse de renfort. La dissipation de l'énergie a été mise en relation avec l'élongation des adhésifs grâce à un essai de pelage original. Les lois de comportement obtenues dépendent du caractère élastomère/acrylique de l'adhésif qui influence l'étirement des fibrilles et la dissipation locale de l'énergie, mais aussi de l'aire de contact entre la colle et le substrat. Ce résultat peut être corrélé au fait que la valeur de G varie en fonction de la force de mise en contact, celle-ci étant susceptible d'influencer l'aire de contact avec le substrat. Cependant, nous avons mis en évidence qu'il existait des limites, liées à la pégosité et à la cohésion de l'adhésif, en dehors desquelles l'adhérence est indépendante de la force de mise en contact.

Enfin, une approche mécanique de la déformation des mousses de renfort (feuilles d'étanchéité) lors du pelage des HMPSA élastomères a montré qu'elles influençaient très peu le taux de restitution de l'énergie. L'impact des mousses de renfort sur la mesure de l'adhérence des HMPSA élastomères sur les finitions peintures a donc été négligé.

Etude de l'adhésion et des mécanismes de rupture lors du pelage des PSA sur les peintures (non nettoyées)

Dans le cas du pelage des HMPSA élastomères sur les vernis (1K et 2K), il existe une faible adhérence liée à la présence de tensioactifs siliconés à l'extrême surface des vernis qui empêchent l'établissement de liaisons avec le réseau. Dans le cas du pelage de la laque E, l'adhérence des HMPSA élastomères n'est pas gênée par la présence de composés oxygénés à son extrême surface. Les analyses des faciès de rupture après pelage semblent montrer que la rupture se propage dans une zone d'interphase entre les HMPSA élastomères et les tensioactifs siliconés détectés à la surface des vernis 1K (non nettoyés). Lors du pelage sur la laque E, la rupture se propage dans la couche d'extrême surface.

L'adhérence des PSA acryliques est moins influencée par la composition de surface des vernis que dans le cas des HMPSA élastomères. Sur la laque E, l'adhérence des PSA acryliques est similaire à celle mesurée sur les vernis 1K. Les PSA acryliques sont donc autant sensibles aux additifs siliconés recouvrant le vernis 1K qu'aux composés oxygénés présents en surface de la laque E blanc banquise.

Influence du nettoyage solvanté sur la composition d'extrême surface des peintures et sur l'adhérence des PSA

L'action du nettoyage solvanté ne modifie pas la rugosité moyenne ni les compositions générales des finitions peintures mais change fortement leurs compositions d'extrême surface. L'extrême surface des vernis (1K et 2K) nettoyés à l'éthanol à une composition similaire à celle des vernis formulés sans additif siliconé. Les tensioactifs siliconés présents à l'extrême surface sont enlevés par le nettoyage à l'éthanol, ce qui découvre le réseau polyacrylate-polyuréthane sous-jacent. Dans le cas de la laque E blanc banquise, le nettoyage à l'éthanol enlève la couche de composés oxygénés. Nos essais ont montré que le nettoyage des peintures par un solvant polaire (éthanol) est plus efficace qu'avec un solvant apolaire (heptane) car ce dernier n'enlève que partiellement les tensioactifs siliconés présents en surface.

La valeur de G devient optimale lors du pelage sur des vernis formulés sans tensioactif siliconé ou nettoyés à l'éthanol avant collage, ce qui prouve le rôle joué par ces additifs sur l'adhérence des PSA et l'importance de nettoyage à l'éthanol des vernis avant collage. Dans le cas de la laque E, le nettoyage solvanté avant collage n'influence pas la valeur de G, confirmant que l'adhérence des HMPSA élastomères n'est pas gênée par la présence de composés oxygénés. Lorsque ces finitions peintures sont nettoyées avant collage, la rupture semble se propager plus profondément dans l'adhésif.

Le calcul des interactions entre les constituants du vernis (additifs siliconés, réseau à base de polyacrylate d'alkyle) et les deux familles de PSA a montré que les HMPSA élastomères et les PSA acryliques interagissent beaucoup plus avec les chaînes à base de polyacrylate du réseau du vernis qu'avec les additifs à base de polysiloxane, ce qui explique la meilleure adhérence mesurée sur les vernis formulés sans additif siliconé ou nettoyés avant collage. Les PSA acryliques sont cependant moins sensibles à la présence de polydiméthylsiloxane que les HMPSA élastomères, ce qui confirme les résultats expérimentaux. Ces calculs de compatibilité ont donc permis d'expliquer pourquoi la présence des additifs à base de polysiloxane diminue l'adhérence des PSA sur les vernis.

Perspectives

Ce travail a nécessité une investigation avec diverses approches, les perspectives d'étude sont donc très variées.

Afin d'améliorer la caractérisation du comportement des PSA lors du pelage, des études pourraient être effectuées en mesurant la variation du taux de restitution de l'énergie en fonction de la rugosité du substrat, du moussage et de l'épaisseur des adhésifs, de la durée de mise en contact sur le substrat et de la température d'essai.

Dans le cas des PSA à base élastomère et à base acrylique, l'analyse de la rhéologie respective des cordons de colle et de la mousse de renfort nous permettrait d'améliorer la mesure de l'influence des mousses de renfort sur le comportement de ces adhésifs lors du pelage. De plus, comme nous avons trouvé une relation entre l'aire de contact et la valeur de G pour une force de mise en contact donnée, il serait intéressant de continuer cette étude pour d'autres valeurs de forces de mise en contact.

Grâce à la fourniture de vernis 2K formulés sans agent anti-UV et/ou sans additif siliconé, nous serions capables de mettre en évidence la migration d'additifs siliconés de la base «hydro» vers le vernis 2K. De même, nous pourrions caractériser l'influence de la température et de la durée du palier de réticulation sur la composition d'extrême surface des finitions peintures et sur la migration des additifs siliconés entre les couches de base et de vernis. Des essais de pelage permettraient ainsi de déterminer comment le degré de réticulation des vernis et de la laque influence l'adhérence des PSA.

L'utilisation de plusieurs formulations de laque blanc banquise (provenant du fournisseur) pourrait nous permettre de déterminer quelles sont l'origine et la fonction des composés présents à l'extrême surface de la laque E (non nettoyée). Ces données nous aideraient à préciser les interactions entre ces composés et les PSA et à expliquer pourquoi l'adhérence des HMPSA élastomères est importante sur la laque E blanc banquise (non nettoyée avant collage).

Enfin, certaines de nos études (non évoquées dans ce mémoire) ont montré que des additifs siliconés continuaient à migrer au cours du temps vers l'extrême surface des vernis. En effet, pour des vernis nettoyés à l'éthanol, des analyses effectuées après quelques mois de vieillissement ont montré que les tensioactifs siliconés étaient de nouveau détectés en quantités non négligeables. Bien que ce sujet ne concerne pas cette étude (les PSA étant appliqués sur la carrosserie juste après nettoyage de la peinture), il serait intéressant d'effectuer des essais de pelage après vieillissement des assemblages PSA/vernis afin de déterminer si cette migration d'additifs siliconés «post-nettoyage» modifie le taux de restitution de l'énergie.

Références bibliographiques

- [ABB 04] A. Abbasian, S.R. Ghaffarian, N. Mohammadi, M.R. Khosroshani, M. Fathollahi
Study on different planforms of paint's solvents and the effect of surfactants (on them), Progress in Organic Coatings, 49, 2004, 229-235
- [ALM 01] E. Almeida
Surface treatments and coatings for metals. A general Overview. 1. Surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings, Industrial Engineering Chemical Research, 40, 2001, 3-14
- [ALM 03] E. Almeida, I. Alves, C. Brites, L. Fedrizzi
Cataphoretic and autophoretic automotive primers : a comparative study, Progress in Organic Coatings, 46, 2003, 8-20
- [AYM 03] A. Aymonier, D. Leclercq, P. Tordjeman, E. Papon, J-J. Villenave
Control of structure and tack properties of acrylic pressure-sensitive adhesives designed by a polymerization process, Journal of Applied Polymer Science, 89, 2003, 2749-2756
- [BAR 81] M. Barquins, D. Maugis
Tackiness of elastomers, Journal of Adhesion, 13, 1981, 53-65
- [BEN 02] O. Ben-Zion, A. Nussinovitch
Testing the rolling tack of pressure-sensitive adhesive materials – Part II. Effect of adherent surface roughness, Journal of Adhesion Sciences and Technology, 16 (5), 2002, 597-617
- [BON 94] C. Bonnebat, R. Hellouin, F. Carrara, C. Fatrez
Les revêtements organiques, Le livre de l'acier, SOLLAC, ch. 30, 1994, 722-730
- [BRA 99] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke
Polymer Handbook Fourth Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999
- [CAZ 03] M.N.Cazenave, C. Derail, G. Marin, J. Lechat, N. Kappes
Rhéologie des adhésifs thermofusibles sensibles à la pression, influence de la structure du polymère, 12^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion JADH'2003, Ile d'Oléron, 29 sept.-3 oct. 2003, Actes de colloque, 102-105
- [CLE 97] L.M. Clemens
The developing chemistry of pressure sensitive adhesives, 20th Meeting Adhesion Society, 1997, 351-354

- [CRE 97] C. Creton, H. Lakrouf
Micromécanique de la pégosité, 9^{èmes} Journées d'étude sur l'adhésion JADH'1997, Saint-Lary, 28 sept.-3 oct. 1997, Vide : actes de colloque, 43-47
- [CRE 03] C. Creton
Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères, Actualités G.F.P. (Groupement Français d'études et d'applications des Polymères), Bulletin n°95, juin 2003, 11-20
- [DAR 03a] E. Darque-Ceretti, E. Felder, J-M. Haudin
Introduction à l'étude et à l'analyse des surfaces et interfaces de polymères, Annales de Chimie - Sciences des Matériaux, 28 (3), 2003, p. 1-14
- [DAR 03b] E. Darque-Ceretti, E. Felder
Adhérence et Adhérence, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, CNRS Editions, Paris, France, 2003
- [DIC 97] R.A. Dickie, D.R. Bauer, S.M. Ward, D.A. Wagner
Modelling paint and adhesive cure in automotive applications, Progress in Organic Coatings, 31, 1997, 209-216
- [DIL 93] S.H. Dillman, J.G. Southwick
Sequentially polymerized styrene-isoprene-styrene block copolymer adhesive composition, US Patent number : 5,242,984 , 7 sept. 1993
- [FED 94] R.F. Fedors
A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, Polymer Engineering and Science, 14 (2), 1974, 147-154
- [FEL 03] E. Felder, M. Horgnies, E. Darque-Ceretti
Analyse de la dissipation de l'énergie lors du pelage des adhésifs sensibles à la pression (PSA), MP Surface-Polymère 2003, St Germain au Mont d'Or, France, 26-28 nov. 2003
- [FLO 02] C. Flosbach
High scratch and etch resistance by optimized crosslinking chemistry and density, Macromolecular Symposium, 187, 2002, 503-513
- [FOR 99] L. Forner
Dégraissage aux hydrocarbures, ce qui se fait et ce qu'on envisage, Galvano Organo Traitements de Surface, 68 (698), 1999, 813-815
- [GAY 99] C. Gay, L. Leibler
Theory of tackiness, Physical Review Letters, 82 (5), 1999, 936-939
- [GRA 90] W.R. Grace
Intercoat adhesion : influence of silicone additives, Pigment and Resin Technology, 19 (6), 1990, 7-14

Mis en forme : Français
(France)

- [GRO 02] P. Gross, J. Schmelzer
Impact of the dispersion quality of TiO₂ pigments in coatings on their optical properties and weathering resistance, Macromolecular Symposium, 187, 2002, 641-650
- [GRU 99] E.A. Grulke
Solubility parameter values, Polymer Handbook 4th Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999, 675-713
- [HAA 95] G. Haacke, J.S. Brinen, P.J. Larkin
Depth profiling of acrylic/melamine formaldehyde coatings, Journal of Coatings Technology, 67 (843), 1995, 29-34
- [HAA 96] G. Haacke, F.F. Andrawes, B.H. Campbell
Migration of light stabilizers in acrylic/melamine clearcoats, Journal of Coatings Technology, 68, n°855, 1996, 57-62
- [HAI 98] O. Haillant (rapport confidentiel)
Etude de la durabilité des vernis PSA, Stage de DEA (université de Clermont-Ferrand) – PSA (MXP/PEI/AEF), 1998
- [HEI 88] W. Heilen, K. Schulz
Evaluation of additives to improve the flow and levelling properties of OEM, Double Liaison, 518, 1988, 49-55
- [HEL 99] A-C. Hellgren, Weisserborn, K. Holmberg
Surfactants in water-borne paints, Progress in Organic Coatings, 35, 1999, 79-87
- [HIL 59] J.H. Hildebrand, R.L. Scott
The solubility of non-electrolytes, Reinhold, 2^{ème} édition, New York, 1959
- [HOR 03a] M. Horgnies, E. Darque-Ceretti, R. Combarieu
Influence of additives segregation on surface composition of automotive coatings: effects of an ethanol cleaning, Progress in Organic Coatings, 47 (2), 2003, 154-163
- [HOR 03b] M. Horgnies, E. Darque-Ceretti, R. Combarieu
Influence de la composition des peintures automobiles sur l'adhésion des adhésifs sensibles à la pression, 12^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion JADH'2003, Ile d'Oléron, 29 sept.-3 oct. 2003, Actes de colloque, 17-20
- [JAC 94] H. Jacobs, L. Guyonnet
La phosphatation et la peinture, Le livre de l'acier, SOLLAC, ch. 42, 1994, 951-953

- [JOS 01] G. Josse, C. Creton, M. Dorget
Estimation des contributions de surface et de volume à l'adhésion des adhésifs mous PSA, 11^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion JADH'2001, Lège-Cap Ferret, 8-12 oct. 2001, Vide : numéro spécial : actes de colloque, 25-29
- [JUL 91] J.M Julian, D.G. Anderson, A.H. Brandau, J.R. McGinn, A.M. Millon
An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry, 4th Edition, Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, Pennsylvania, 1991
- [KEN 73] K. Kendall
The shapes of peeling solid films, Journal of Adhesion, 5, 1973, 105-117
- [KEN 75a] K. Kendall
Transition between cohesive and interfacial failure in a laminate, Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical and Physical Sciences, 344, 1975, 287-302
- [KEN 75b] K. Kendall
Thin-film peeling – the elastic term, Journal of Physics D : Applied Physics, 8, 1975, 1449-1452
- [KEN 00] V. Ken
Cataphorèse, Techniques de l'Ingénieur, MD2, M1503, 2000
- [KLE 00] A. Klein, S.D. Tobing
Mechanistic studies in tackified acrylic emulsion pressure sensitive adhesives, Journal of Applied Polymer Science, 76, 2000, 1965-1976
- [LES 01] B. Lestriez, C. Creton
Mécanismes de cavitation lors du décollement d'un adhésif mou, 11^{èmes} Journées d'Etude sur l'Adhésion JADH'2001, Lège-Cap Ferret, 8-12 oct. 2001, Vide : numéro spécial : actes de colloque, 38-41
- [LEY 86] J. Leybros, Frémeaux
Extraction solide - liquide, Les techniques de l'ingénieur, J2, 780, 1986
- [LIN 00] J.S. Lindquist, J.C. Cameron
Removable grade hot melt pressure sensitive adhesive, US Patent number : 6,025,071, 15 fév. 2000
- [MA 98] J. Ma
Block copolymer molecular structure design for improved pressure sensitive adhesive performance, 154th ACS Rubber Division Meeting, conference preprints, Nashville (USA), 1998
- [MEL 00] M. Melchior, M. Sonntag, C. Kobush, E. Jürgens
Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings, Progress in Organic Coatings, 40, 2000, 99-109

Mis en forme : Anglais
 (Royaume-Uni)

- [MIM 00] M. Mimault
Quelques éléments déterminants pour le choix d'un solvant de nettoyage,
Revue Surfaces n°299, 2000, 44-48
- [MUS 03] F. Mustata, I. Bieu
Resinic acids, Journal of Polymer Engineering, 3 (23), 2003, 191-208
- [NOI 91] M. Noille-Repoux,
Spectrométrie d'électrons et analyse quantitative - Application à l'XPS - Cas des alliages nickel - chrome, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 1991
- [NOI 97] M. Noille-Repoux,
Quantification des spectres XPS, Communication privée, 1997
- [OCO 02] A.E. O'Connor, C.W. Macosko
Melt versus solvent coating : structure and properties of block-copolymer-based pressure-sensitive adhesives, Journal of Applied Polymer Science, 86, 2002, 3355-3367
- [ORA 00] J.J. Oravitz
Electrocoating, Metal Finishing, 98 (6), 2000, 220-221
- [ORR 01] E.W. Orr, G.T. Mallalieu
Surfactants, dispersants, and defoamers for the coatings, inks, and adhesives industries, Coatings Technology Handbook, 2^{ème} édition, New York, ch. 71, 2001, 595-607
- [OST 02] M. Osterhold, B. Bannert, W. Schubert, T. Brock
Effect of weathering on scratch/mar and mechanical behaviour of clearcoat,
Macromolecular Symposium, 187, 2002, 823-834
- [PAU 96] S. Paul
Surface preparation and paint application, Surface Coatings, 2^{ème} édition,
New York, 1996, 477-510
- [PER 01] S. Pernin (rapport confidentiel)
Mousse acrylique 3M sensible à la pression, 3M Automotive, nov. 2001
- [PER 02] C. Perruchot, M-L. Abel, J.F. Watts, C. Lowe, J. Maxted, R.G. White
High resolution XPS study of crosslinking and segregation phenomena in hexamethoxy methyl melamine – polyester resins, Surface and Interface Analysis, 34, 2002, 570-574
- [PER 03] C. Perruchot, J.F. Watts, C. Lowe, G. Beamson
Characterisation of the curing temperature effects on polyester systems by angle-resolved XPS (ARXPS), International Journal of Adhesion and Adhesives, 23 (2), 2003, 101-113
- [POS 00] J. Pospisil, S. Nespurek
Photostabilization of coatings, mechanisms and performance, Progress in Polymer Science, 25, 2000, 1261-1335

- [RAT 99] H. Ratel
La botte secrète du chewing-gum, Sciences&Avenir, 73, 1999, 73
- [REI 04] M.A. Reijme, A.W. Denier van der Gon, M. Draxler, A. Gildenpfennig, F.J.J. Janssen, H.H. Brongersma
Surface segregation of silicon impurities in organic materials, Surface and Interface Analysis, 36, 2004, 1-7
- [RID 86] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano
Organic Solvents, 4^{ème} édition, Wiley, New York, 1986
- [RIN 98] H.P. Rink, B. Mayer
Water-based coatings for automotive refinishing, Progress in Organic Coatings, 34, 1998, 175-180
- [RIV 44] R.S. Rivlin
The effective work of adhesion, Paint Technology, 9, 1944, 215-216
- [SAT 01] D. Satas
Pressure sensitive adhesives and adhesive products, Coatings Technology Handbook, 2^{ème} édition, New York, ch. 84, 2001, 737-744
- [SCH 00] A. Schmitt
Etude de l'adhésion d'une colle cyanoacrylate sur un polyimide kapton et un composé époxyde chargé fibres de verre, Thèse confidentielle de l'Ecole des Mines de Paris – CEMEF dirigée par E. Darque-Ceretti, 2000
- [SCH 02] U. Schulz, K. Jansen, A. Braig
Stabilizers in automotive coatings under acid attack, Macromolecular Symposium, 187, 2002, 835-844
- [STE 02] A.J. Steven-Fountain, A.G. Atkins, G. Jeronimidis, J.F.V. Vincent, F.F. Farrar, R.A. Chivers
The effect of flexible substrates on pressure-sensitive adhesive performance, International Journal of Adhesion and Adhesives, 22, 2002, 423-430
- [TAH 04] N. Tahmassebi, S. Moradian
Predicting the performances of basecoat/clearcoat automotive paint systems by the use of adhesion, scratch and mar resistance measurements, Polymer Degradation and Stability, 83, 2004, 405-410
- [THO 94] T.A. Thorstenson, J.B. Huang, M.W. Urban, K. Haubennestel
Mobility and distribution of silicone additives in coatings ; a spectroscopic study, Progress in Organic Coatings, 24, 1994, 341-358
- [TOB 00] S.D. Tobing, A. Klein
Mechanistic studies in tackified acrylic emulsion pressure sensitive adhesives, Journal of Applied Polymer Science, 76, 2000, 1965-1976

- [TOR 00] P. Tordjeman, E. Papon, J-J. Villenave
Tack properties of pressure-sensitive adhesives, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 38, 2000, 1201-1208
- [TOU 89] A. Toussaint, I. Szigetvari
Influence des interactions entre pigments, liants et solvants sur la rhéologie des «high solids», Double liaison-Chimie des peintures, N° 401, 1989, 69-78
- [VAR 00] D.V. Varanese
The ABCs of PSAs, Adhesives Age, avril 2000, 22-25
- [WAG 79] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg
Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1979
- [WOO 95] R.P. Wool
Polymers interfaces : structure and strength, Hanser/Gardner publications, New York, 1995, 271-278
- [YAM 02] M. Yamamoto, F. Nakano, T. Doi, Y. Moroishi
Synthesis and PSA performance study for novel acrylic and butyl acrylate block copolymers, International Journal of Adhesion and Adhesives, 22, 2002, 37-40
- [ZHA 03] X. Zhang, S. Tasaka, N. Inagaki
Adhesion behavior of blends of polybutadiene and tackifiers, Journal of Adhesion Science and Technology, 17 (3), 2003, 423-434
- [ZOS 97] A. Zosel
The effect of bond formation on the tack of polymers, Journal of Adhesion Science and Technology, 11 (11), 1997, 1447-1457

Annexe. Méthodes de caractérisation utilisées

Généralités

La connaissance des matériaux impliqués dans une interface est fondamentale lorsque les phénomènes régissant l'adhésion et l'adhérence sont étudiés. Les aspects permettant d'appréhender au mieux la représentation d'un matériau sont sa géométrie, son état physico-chimique et son comportement mécanique [DAR 03b]. La surface d'un matériau a une certaine épaisseur qui correspond à un gradient de propriétés. Dans le cas de l'adhésion entre les peintures et les adhésifs, cette épaisseur peut varier du nanomètre pour la couche contaminée au micromètre pour la morphologie générale. Cette étude nécessite l'usage de nombreux moyens d'investigation dans les domaines de la morphologie et de la physico-chimie des surfaces. La connaissance des conditions expérimentales étant précieuse pour les chercheurs, les méthodes d'analyse utilisées vont être présentées.

Caractérisations morphologiques

Microscopie électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage présente les avantages d'obtenir de forts grossissements et une importante profondeur de champ, mais elle nécessite souvent une préparation de surface des échantillons. Le MEB permet d'observer la morphologie des matériaux grâce au bombardement de la surface par un faisceau d'électrons et à l'obtention d'un faisceau d'électrons secondaires. Pour obtenir des images de matériaux isolants tels que les polymères, on peut : soit déposer une couche d'alliage à base d'or (AuPd) d'une épaisseur de l'ordre de 20 nm par pulvérisation cathodique à la surface de l'échantillon ou soit observer celui-ci grâce au mode environnemental en travaillant sous une faible pression de vapeur d'eau (3,9 Torr). L'appareil utilisé au CEMEF est un Philips XL 30 ESEM.

Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est basée sur les interactions à courte portée entre une pointe très fine en silicium et la surface de l'échantillon. Cette interaction, attractive ou répulsive, induit une déflexion du bras sur lequel est montée la pointe, appelé cantilever. Le principe de cette technique consiste à balayer la surface avec la pointe tout en enregistrant les déflexions du cantilever. Un système optique, basé sur la réflexion d'un faisceau laser sur la surface supérieure du cantilever permet cette mesure, tandis que les déplacements suivants les trois directions de l'espace sont assurés par des céramiques piézo-électriques.

Dans le mode le plus simple, le mode contact, la pointe est positionnée très proche de la surface et les interactions sont alors répulsives. La position de la pointe ou de l'échantillon est asservie le plus généralement à la déflexion du cantilever de manière à balayer la surface à déflexion constante. Le contraste de l'image est alors directement lié à la topographie de l'échantillon. Le principal défaut de ce mode de fonctionnement est que le balayage de la surface par la pointe peut endommager le matériau. Afin de remédier à ce problème, un autre mode d'imagerie a été développé : le mode «tapping». Une oscillation d'amplitude donnée est imposée au cantilever à l'aide d'une céramique piézo-électrique. Le contact intermittent de la pointe avec la surface limite les possibilités de dégradation des zones balayées. La résolution latérale de ce mode est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et la résolution verticale est inférieure au nanomètre. C'est ce mode d'imagerie qui est utilisé dans le cadre de cette étude. L'appareil utilisé est un Nanoscope IIIa de Digital Instrument du laboratoire CRHEA à Sophia-Antipolis.

Profilométrie

L'étude profilométrique représente la morphologie de la surface en deux dimensions permet de calculer les paramètres de rugosité. L'appareil employé est un profilomètre du Laboratoire de Physique de Meudon (profilomètre mécanique Tencor P1 MA9-7). Un balayage de la surface par un stylet est mis en œuvre sur une ligne d'un millimètre de longueur. Ce stylet est pourvu d'une pointe de rayon de courbure de 5 μm et il est maintenu en contact avec la surface grâce à une force appliquée de 5 N. Il se déplace à une vitesse de 20 $\mu\text{m}/\text{sec}$ par rapport à l'échantillon. La précision de la mesure des déplacements verticaux du stylet est d'environ 10 nm mais la forme sphérique de la pointe utilisée est un paramètre d'incertitude qui ne peut être négligé. Il existe plusieurs paramètres de rugosité : le principal étant le Ra qui représente l'écart moyen arithmétique des irrégularités du profil pris par rapport à une ligne moyenne. Le second paramètre utilisé est le Rt (rugosité totale) qui correspond à l'écart entre la plus haute crête et la plus profonde vallée du profil.

Caractérisations physico-chimiques

Microanalyse X (Spectroscopie d'Énergie Dispersive)

La microanalyse X est une analyse par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) généralement couplée à un microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique permet de réaliser une analyse élémentaire de la surface sur une profondeur de l'ordre du micromètre et sur une aire de quelques μm^2 . La microanalyse X a pour principe le bombardement d'une surface à analyser par un faisceau d'électrons (provenant du MEB) et l'émission par cette surface de rayons X. Le spectre énergétique obtenu est caractéristique des atomes présents dans la matière, chaque atome donnant plusieurs raies qui correspondent aux niveaux d'énergies des électrons constituant les cortèges électroniques. L'analyse est qualitative et semi-quantitative. Lors de nos analyses semi-quantitatives, nous avons utilisé une tension d'accélération de 10 keV.

Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

La spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (FTIR) a pour principe d'irradier l'échantillon analysé par un rayonnement électromagnétique situé dans la zone de l'infrarouge moyen (nombre d'onde de 700 à 4000 cm^{-1}). Sous l'effet du faisceau incident, les groupements chimiques constituant la matière absorbent une partie du rayonnement, les nombres d'onde associés à l'augmentation d'énergie sont caractéristiques des liaisons et de la nature de leur mouvement. Le spectromètre utilisé (un Nicolet 510P) est équipé de différents dispositifs : la transmission, l'ATR (Attenuated Total Reflection) multiréflexion et l'ATR monoréflexion. Il est piloté par le logiciel OMNIC. Le principal mode utilisé dans cette étude est le mode ATR monoréflexion.

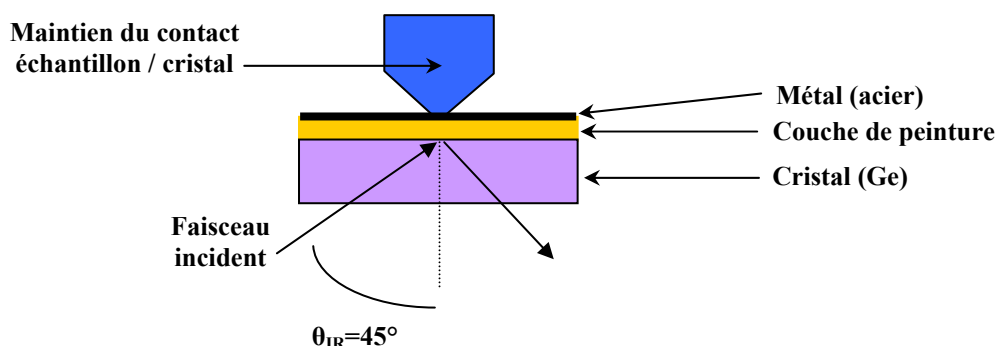


Fig. A.1 : Schéma de fonctionnement du FTIR en mode ATR monoréflexion

Tous les spectres ont été réalisés avec une résolution de 8 cm^{-1} et 128 balayages. Dans ce mode d'utilisation, une seule réflexion du faisceau sur l'échantillon est réalisée. Le cristal employé est en germanium (Ge). La surface de l'échantillon, dont l'aire analysée est de 1 mm^2 , est maintenue sur une surface de cristal de 2 mm^2 , ce qui améliore la sensibilité par un bon contact cristal/échantillon. La figure A.1 montre que l'angle d'incidence du faisceau est de 45° . En ATR monoréflexion, la profondeur d'analyse dépend des indices de réflexion du cristal et de l'échantillon et elle est déterminée par l'équation A.1.

$$p_a = \frac{10^4}{1/\lambda} \cdot \frac{1}{2\pi n_c \sqrt{(\sin^2 \theta_{IR} - (\frac{n_e}{n_c})^2)}} \quad (\text{Equation A.1})$$

où p_a est la profondeur d'analyse,

n_c est l'indice de réflexion du cristal,

n_e est l'indice de réflexion de l'échantillon (en général pour les polymères : 1,5),

$1/\lambda$ est le nombre d'onde,

θ_{IR} est l'angle d'incidence du faisceau infrarouge.

La profondeur d'analyse varie avec le nombre d'onde dépend de la nature du cristal comme le présente le tableau A.1. Cependant, le mode ATR n'est pas très bien adapté à l'analyse semi-quantitative car le contact entre le cristal et l'échantillon n'est jamais parfaitement reproductible.

$1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	1000	2000	3000
$P_a \text{ (}\mu\text{m)}$ (cristal Ge, $n_c=4$)	0,66	0,33	0,22

Tab. A.1 : Profondeurs d'analyse infrarouge (p_a) en mode ATR en fonction du nombre d'onde

Analyse élémentaire d'extrême surface par XPS

Les compositions de surface et d'extrême surface sont souvent différentes de celles du volume. Il est donc nécessaire de les caractériser spécifiquement afin d'interpréter le comportement du polymère en présence d'un environnement spécifique. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) analyse l'extrême surface en la bombardant sous ultraviolette par un faisceau monoénergétique de rayons X. L'obtention d'un spectre énergétique permet ainsi d'identifier tous les éléments présents (sauf l'hydrogène) sur une surface de $0,3 \text{ cm}^2$ et sur cinq à dix nanomètres de profondeur.

L'interaction du faisceau de rayons X avec la matière entraîne l'arrachement d'électrons des couches électroniques de cœur ou de valence si l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$: l'énergie des photons X incidents. Grâce à l'équation A.2, la mesure de l'énergie cinétique E_c des photoélectrons émis à partir de la surface permet d'en déduire l'énergie de liaison E_l qui les caractérise.

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi \quad (\text{Equation A.2})$$

où E_l et E_c sont respectivement les énergies de liaison et cinétique d'un électron,
 $h\nu$ est l'énergie d'un photon,
 Φ est le travail de sortie (ici 4 eV).

L'énergie de liaison est spécifique à l'atome considéré et à son environnement chimique. Une translation des spectres vers les hautes énergies est possible quand les matériaux sont isolants. Cette translation est due aux effets de charges (de 5 eV pour les échantillons analysés) créés suite à l'éjection des électrons. La correction de la position du spectre en énergie est réalisée en utilisant un spectre de référence. Le pic utilisé est le pic principal du carbone (C_{1s}) dont l'énergie de liaison est 285 eV. L'analyse qualitative est accompagnée d'une analyse semi-quantitative en utilisant l'équation A.3 qui donne l'expression de la concentration atomique :

$$c_i = \frac{\frac{S_i}{f_i}}{\sum \left(\frac{S_i}{f_i} \right)} \quad (\text{Equation A.3})$$

où C_i est la concentration atomique en élément i ,
 S_i est la surface sous le pic attribué à l'élément i ,
 f_i est le facteur de sensibilité de l'élément i pour le niveau énergétique considéré et la mesure de S_i

La mesure de S_i est effectuée après retrait des satellites des pics C_{1s} et O_{1s} et du bruit de fond. Le mode de retrait du fond continu est la méthode de Shirley [NOI 91] excepté pour les pics de faible intensité où une méthode linéaire est employée. Les facteurs de sensibilité, qui dépendent de la section efficace d'ionisation des électrons, sont fonction de l'environnement chimique du matériau et de l'appareillage employé. Noile-Repoux [NOI 97] a déterminé les facteurs de sensibilité des éléments contenus dans un environnement polymère pour l'appareil utilisé dans ce travail : Riber MAC2 du CEMEF avec une anode d'aluminium (raie $K\alpha$ d'énergie 1486,7 eV) et une puissance de 200 W. Ces facteurs de sensibilité seront employés dans cette étude ainsi que ceux donnés par Wagner et al. [WAG 79]. Enfin, il faut noter que nous avons considéré le premier chiffre après la virgule afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux mais tout en indiquant l'incertitude d'analyse.

Analyse de la monocouche de surface par ToF-SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires en mode statique (ToF-SIMS) a pour principe le bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires, et l'arrachement conséquent d'ions secondaires et de fragments moléculaires de l'extrême surface analysée. Le régime statique est caractérisé par une faible dose d'ions primaires constituant le faisceau incident, ce qui permet d'analyser une profondeur extrêmement faible de la surface (de l'ordre d'un nm) non perturbée par les impacts ioniques précédents. Un analyseur à temps de vol (ToF) permet d'extraire et de connaître le temps de parcours des ions secondaires jusqu'au détecteur. Un spectromètre de masse est ensuite utilisé pour identifier les ions et les fragments arrachés à la surface.

L'appareil utilisé est le Charles Evans TRIFT 1 du CEMEF avec un faisceau primaire constitué d'ions gallium et une puissance de 15 keV. Suivant la polarité de la tension appliquée à l'échantillon, des ions positifs ou négatifs sont extraits et analysés, deux types de spectres sont alors obtenus. Cette méthode n'est pas quantitative mais des analyses semi-quantitatives, consistant à un relevé relatif (par rapport au nombre total de coups) de l'intensité des pics, peuvent être réalisées. L'aire d'analyse varie entre $235 * 235 \mu\text{m}$ et $50 * 50 \mu\text{m}$ et la profondeur d'analyse est de l'ordre du nanomètre. Pratiquement, seule la dernière couche moléculaire en contact avec le vide est étudiée, ce qui nécessite une préparation des échantillons exempte de toute pollution et une surface très homogène. Notons que nous avons pris soin lors de toutes ces analyses de ne pas modifier la composition de la monocouche de surface par une quelconque pollution notamment lors de la manipulation des finitions peintures. Ainsi, tous les échantillons de peintures (après réticulation, nettoyées ou non avec un solvant) ont été enveloppées dans du papier aluminium jusqu'au moment de l'analyse par ToF-SIMS.

Résumé : Les finitions de peintures automobiles sont constituées par un système base/vernis ou par une laque. Leur analyse montre une migration de tensioactifs à base de polysiloxane vers l'extrême surface des vernis et la présence de composés oxygénés à la surface de la laque, ces composés recouvrant partiellement le réseau polyacrylate-polyuréthane. Cette migration d'additifs est la cause de la faible adhérence mesurée lors du pelage d'adhésifs sensibles à la pression sur le vernis. Le calcul des paramètres de solubilité explique cette faible adhérence : les PSA interagissent beaucoup plus avec le réseau polyacrylate qu'avec les additifs siliconés. L'analyse des faciès de rupture montre qu'avec le vernis, la rupture se propage dans une zone de l'adhésif très proche de l'interface alors qu'avec la laque, la rupture se propage à son extrême surface dans la couche de composés oxygénés. Le nettoyage à l'éthanol modifie la composition de surface du vernis et de la laque en enlevant les composés siliconés ou oxygénés, ce qui améliore l'adhérence des adhésifs sur le vernis. Si le vernis et la laque sont nettoyés, la rupture se propage dans une zone de l'adhésif plus éloignée de l'interface. L'étude de l'influence de la polarité du solvant montre que l'éthanol solubilise beaucoup mieux les additifs à base de polyéther modifié polysiloxane que l'heptane. De plus, nous étudions le comportement mécanique lors du pelage de deux familles de PSA, à base élastomère ou acrylique. Les taux de restitution de l'énergie mesurés varient linéairement en fonction de la force de contact entre deux limites liées à la pégosité et à la cohésion de l'adhésif. La dissipation locale de l'énergie est corrélée à la déformation des PSA en utilisant une technique de pelage originale et une camera rapide. La majorité de l'énergie est dissipée lorsque la déformation des PSA est maximale. L'allure des courbes de comportement dépend du caractère élastomère/acrylique de l'adhésif et l'observation de l'interface PSA/substrat montre que l'énergie dissipée est proportionnelle à l'aire de contact.

Mots-clé : *Peinture automobile, adhésifs sensibles à la pression (PSA), analyse de surface, migration d'additifs siliconés, nettoyage solvanté, essai de pelage, dissipation d'énergie.*

Abstract: Automotive topcoats are constituted of basecoat/clearcoat system or lacquer. Analyses of their outermost surface point out that polysiloxane additives are detected on the clearcoats and oxygenated compounds are detected on the lacquer, these compounds cover partially the polyacrylate-polyurethane network. The segregation of siloxane additives to the clearcoat surface decrease the adhesion of pressure-sensitive adhesives. The slight adhesion is explained by calculation of solubility parameters : the interaction between siloxane additives and PSA is lower than the interaction between polyacrylate network and adhesive. During peeling from a clearcoat, analyses of failure surfaces indicate that the failure seems to propagate within a zone of adhesive, which is near the interface. On the contrary, the failure seems to propagate within the lacquer, in the layer of oxygenated compounds. Analyses point out that an ethanol cleaning can remove additives from the topcoat surface and improve considerably adhesion to clearcoats. If the topcoat is cleaned before applying PSA, the failure propagates deeper within the adhesive than if the clearcoat is not cleaned. Study of solvent polarity influence shows ethanol is more efficient than heptane to remove additives composed of polysiloxane modified polyether. Moreover, this study characterizes the mechanical behaviours of two PSA families, which are composed of elastomer or acrylic copolymers. The peel strength varies linearly according to the contact force, between two levels, which depend on the tackiness and the cohesion of PSA. The local peel strength is correlated to the adhesive deformation thanks to an original peeling system and a camera. The majority of peel strength is dissipated when the elongation is maximum. Adhesives behaviours depend on the PSA composition (elastomer or acrylic) and observations of PSA/substrate interface show that the peel strength is proportional to the contact area.

Key-words: *Automotive painting; pressure-sensitive adhesives (PSAs); surface analysis, siloxane additives segregation; solvent cleaning, peel test, fracture energy.*