

Etude des propriétés d'adhésion à l'interface entre deux films de polytétrafluoroéthylène (PTFE)

A. Mocellin^{a,b}, N. Schmitt^a, S. Roux^a, G. Régnier^b

a. Laboratoire Mécanique et Technologie, ENS Paris-Saclay, prenom.nom@ens-paris-saclay.fr

b. Procédés et Ingénierie en Mécanique des Matériaux, Arts et Métiers ParisTech, prenom.nom@ensam.eu

MOTS CLES : polytétrafluoroéthylène (PTFE), films, adhésion, interface

Résumé

Cette étude vise à déterminer la fenêtre de paramètres optimum pour réaliser le soudage entre deux surfaces de PTFE et comprendre les mécanismes d'adhésion entrant en jeu. La mise en place d'un dispositif expérimental permettant le soudage homogène et reproductible de films sous cycle thermique contrôlé est présentée dans le but d'étudier l'influence de la pression et de la température sur les propriétés d'adhésion à l'interface à l'aide de tests mécaniques.

1. Introduction

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère thermoplastique semi-cristallin ayant d'excellentes propriétés chimiques et physiques parmi lesquelles une très bonne résistance à la corrosion, une forte stabilité thermique, une très faible conductivité thermique et un faible coefficient de friction. Par conséquent, ce matériau est utilisé pour un très grand nombre d'applications. Ce travail se focalise sur les films et tissus enduits de PTFE. En raison de sa masse molaire élevée et de sa très haute viscosité à l'état fondu, les films minces en PTFE sont obtenus par dépôts successifs de dispersions de PTFE sur une matrice qui est ensuite retirée (Fig.1a) [1-2]. A partir de ces films minces, des matériaux composites peuvent être fabriqués en soudant ensemble un tissu pris en sandwich entre deux films (Fig.1b). Il est donc crucial de maîtriser au mieux l'adhésion PTFE-tissu, issu du procédé de fabrication de ces matériaux composites, pour des performances optimales.

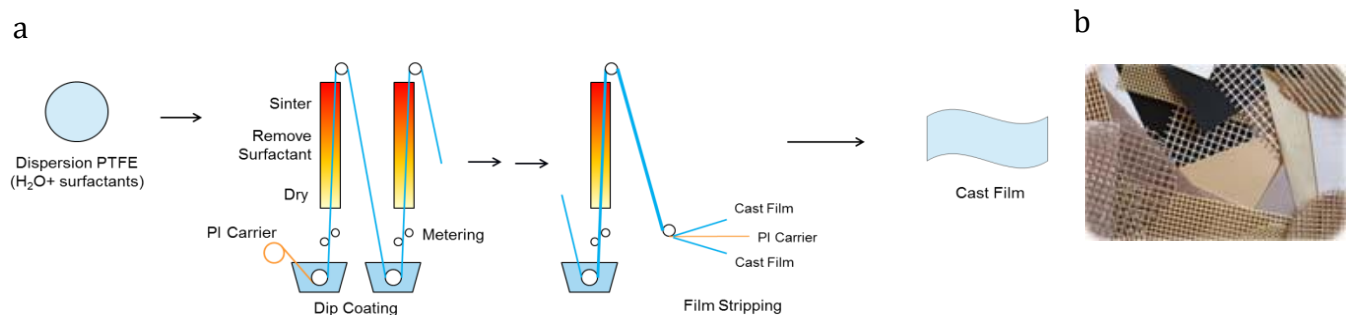


Figure 1. a) Schéma du procédé de fabrication des films en PTFE, b) Exemples de films PTFE composites

Cette recherche se focalise sur la caractérisation d'un système modèle : deux films de PTFE sans tissu intermédiaire (bicouche). Le but est de comprendre les mécanismes d'adhésion, de déterminer les propriétés mécaniques et d'en déduire une optimisation du soudage des films (propriétés finales et procédé).

Le premier enjeu est la réalisation du « soudage » d'une bicouche de faible épaisseur (quelques dizaines de microns) avec une bonne maîtrise des conditions de fabrication, i.e., le soudage homogène et reproductible des films en contrôlant la température, le temps et la pression de soudage. Les mécanismes responsables de l'adhésion entre deux pièces polymères sont d'abord présentés. Ensuite, une première solution technique envisagée pour la fabrication d'éprouvettes de pelage est étudiée ; ses limites sont mises en évidence.

2. Mécanismes d'adhésion

Quel que soit le procédé de soudage, Wool et al. [3] ont décrit la cicatrisation de l'interface polymère/polymère en identifiant trois grandes étapes, à savoir : (i) le réarrangement et l'approche des surfaces ; (ii) le mouillage ; (iii) la diffusion. À l'issue de l'étape (i), l'interface ne possède pas de propriétés mécaniques puisque deux surfaces distinctes existent. A la fin de l'étape (ii), une fois le mouillage réalisé, le contact intime entre les deux surfaces est assuré. Les barrières potentielles associées aux inhomogénéités ou aux porosités à l'interface ont disparu ; les chaînes moléculaires sont alors libres de se déplacer à travers l'interface via le processus d'inter-diffusion également appelé auto-adhésion (étape (iii)), conduisant à la disparition de l'interface.

2.1 Contact intime

L'étape de mouillage est difficilement séparable de celle de réarrangement de surface ; il semble que l'échelle de temps du mouillage soit inférieure à celle du réarrangement de surface et à celle de la diffusion moléculaire, les étapes (i) et (ii) sont communément regroupées en une étape appelée contact intime [4]. Les micro-aspérités et les micro-vallées ainsi que des ondes de surface plus macroscopiques conduisent à un contact non parfait entre les deux pièces à assembler. Or, le contact intime est la première étape nécessaire au soudage de deux surfaces thermoplastiques maintenues à une pression et température élevées [5]. La topographie de surface peut être évaluée à l'aide d'un profilomètre, mais la prévision de l'évolution de la topographie lorsque le matériau est soumis à la pression de soudage n'est pas possible.

2.2 Auto-adhésion

L'auto-adhésion est la formation de liaisons entre deux surfaces d'un polymère identique en contact à température élevée. Lorsque deux couches minces de PTFE sont mises en contact, leur soudage peut se produire grâce à différents phénomènes intrinsèques sans adhésifs [5, 6, 7] :

- **Inter-diffusion de chaînes** : une inter-diffusion de macromolécules lorsque deux surfaces polymère sont mises en contact intime (Fig. 2b). Les chaînes polymères sont dans un processus de mouvement, appelé reptation. Lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, l'inter-diffusion devient plus probable. Elle dépend également de la cristallinité, du poids moléculaire, de la viscosité du matériau, du degré de ségrégation des chaînes et du degré de réticulation et d'enchevêtrement des chaînes. Ainsi, pour ce phénomène, un paramètre important à déterminer est la distance de diffusion nécessaire pour obtenir une liaison de force équivalente à celle du matériau initial.
- **Enchevêtrement de chaînes** : un enchevêtrement de chaîne polymère peut se produire entre deux surfaces de polymère après une certaine inter-diffusion (Fig. 2c). Le nombre total

d'enchevêtrements de chaînes effectifs dépend de la distribution de la masse moléculaire, du temps de contact et des propriétés physiques de l'interface. Cependant, seul le segment non enchevêtré et relaxé des chaînes peut traverser l'interface. Un paramètre important est alors la profondeur de la couche de surface mobile pouvant former des enchevêtrements à l'interface.

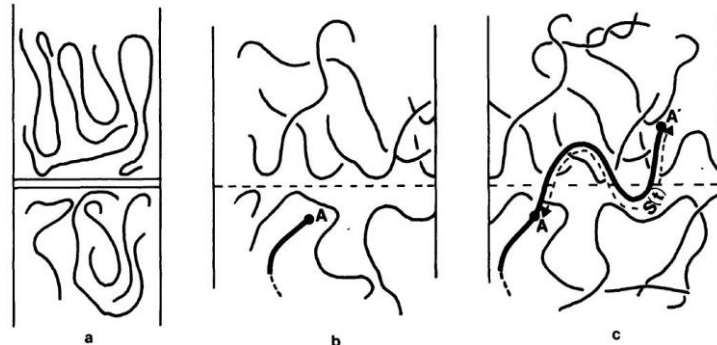


Figure 2. Schéma à l'échelle microscopique du soudage polymère-polymère. (a) Les deux blocs sont mis en contact. (b) Juste après le contact, aucune chaîne ne traverse l'interface. (c) Après un certain temps, une chaîne peut avoir eu un mouvement de reptation d'une longueur curviligne $s(t)$; une liaison interfaciale est alors établie [5]

- **Co-cristallisation à l'interface** : à des températures proches de la température de fusion, la cristallisation peut également se produire simultanément à l'inter-diffusion de chaînes à l'interface pendant l'auto-adhésion de polymères semi-cristallins, ce qui aura une grande influence sur la force de liaison interfaciale.

2.3 Caractérisation

Comme expliqué précédemment, l'estimation de la rugosité des films est un paramètre crucial pour la réalisation du contact intime. Compte tenu de la faible échelle de variation topographique, la microscopie à force atomique est un outil plus précis que le profilomètre mécanique. Pour les films tout frittés, la rugosité moyenne est d'environ 30nm alors que pour les films ayant un état de surface non fritté, elle s'élève à environ 70nm (Fig.3). Les conditions minimales nécessaires à l'obtention du contact intime entre deux films ne sont donc pas similaires en fonction de l'état de surface. Cependant, vu les faibles rugosités en jeu et la faible épaisseur des films (environ 30 μ m), une pression de contact élevée devrait permettre d'obtenir un bon contact intime tout en s'affranchissant des défauts géométriques présents sur les plans de contact.

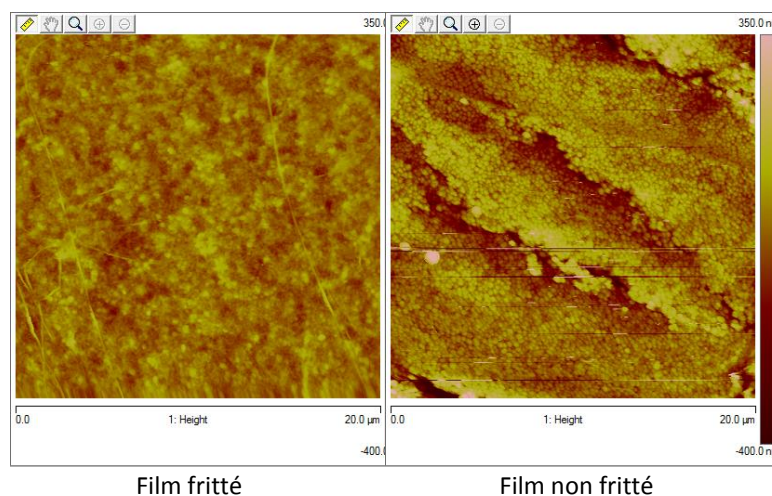


Figure 3. Topographie de films témoins obtenu par AFM sur des zones de 20 μ m

Par mesures rhéologiques, l'estimation de la diffusion macromoléculaire et des temps de reptation associés en fonction des paramètres de soudage est possible ; comme l'ont montré Zhang et al. [8] sur d'autres matériaux. Une fois le soudage de deux films de PTFE réalisé ; un test de pelage à 180° sera réalisé au plus près des paramètres de la norme [9] afin d'obtenir une évaluation quantitative de l'énergie d'adhésion. L'observation de la surface fracturée résultante par microscopie optique, microscopie à force atomique ou microscopie à balayage électronique peut être source d'indices quant à la présence ou non de co-cristallisation interfaciale.

3. Méthodologie d'assemblage des films

D'après les mécanismes d'adhésion exposés ci-dessus, le meilleur soudage entre films de PTFE devrait être obtenu pour un temps de contact assez long à une température supérieure à la température de fusion (de l'ordre de 350 °C) et à une pression élevée (pouvant atteindre 100 MPa). Par ailleurs, les tests de pelage classiques de films imposent d'avoir d'une surface de contact suffisamment importante, typiquement supérieure à 60 cm² [9].

Une bonne uniformité de la pression et de la température sur la surface utile des éprouvettes testées par un essai de pelage doit être recherchée. Elles peuvent être atteintes en réalisant le soudage dans une presse servo-hydraulique classique équipé d'un four en prenant la bicouche en sandwich entre deux plaques métalliques épaisses comprimées par l'intermédiaire de tiges de transmission d'effort traversant la paroi isolante du four. Ce procédé s'écarte certes du procédé réel, mais évite la texturation du PTFE dans le processus réel où la pression est appliquée entre deux rouleaux (et donc une anisotropie des propriétés mécaniques). Dans ces conditions, l'uniformité thermique dans l'éprouvette (quelques degrés au plus) est difficile à atteindre. D'une part, elle dépend de la taille de la zone utile du four où la température est uniforme. Or, la taille du four est adaptée à la taille de la presse. D'autre part, comme une charge mécanique élevée est appliquée pour assurer un contact intime, les éléments tubulaires qui transfèrent ces charges vers la bicouche en traversant les parois du four constituent des puits thermiques. Ils génèrent ainsi une hétérogénéité de la température dans la zone de contact qui ne pourrait être limitée (ou réduite) qu'avec des épaisseurs de plaques importantes et isolantes et donc des temps de chauffe excessifs en regard de ceux recherchés dans le procédé industriel pour atteindre le régime thermique stationnaire.

L'uniformité de la pression est également difficile à atteindre en raison de la très faible épaisseur de la bicouche et des fortes charges appliquées. La solution technique initiale envisagée où la charge appliquée par les tiges de transmission d'effort est répartie et centrée sur une petite surface des plaques supérieure et inférieure du système de pression n'est pas satisfaisante. Les variations de pression appliquées sur la bicouche atteignent 60 MPa (estimé par simulation par éléments finis) pour des plaques de 3cm d'épaisseur qui sont incompatibles avec le degré de précision recherché.

Une première amélioration du mode de chargement consiste à exercer sur les plaques de chargement une sollicitation de flexion quatre points par l'intermédiaire de quatre rouleaux afin de répartir cette charge (Fig. 4a). Plus complexe à réaliser, le résultat obtenu après optimisation illustré sur la Figure 4b, donne de meilleurs résultats, mais n'est pas vraiment satisfaisant.

Dans ces deux solutions envisagées, la faible épaisseur de la bicouche est une des causes de cette hétérogénéité.

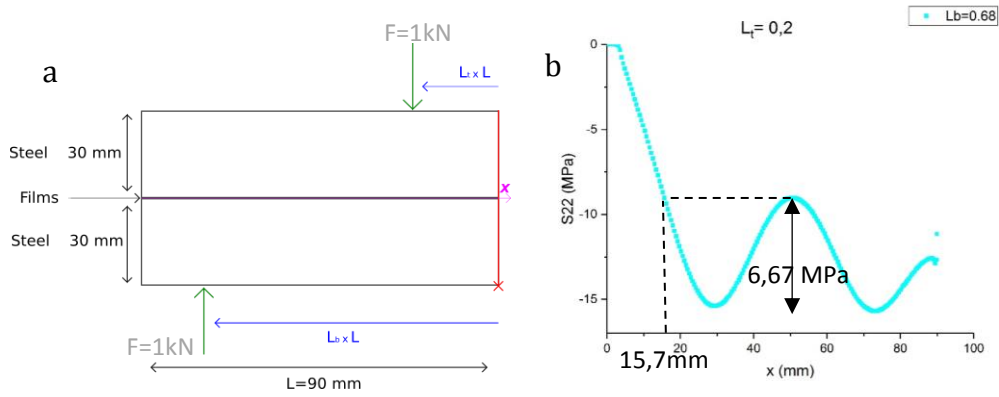


Figure 4. a) Schéma simplifié du montage de répartition de la charge via une sollicitation de flexion quatre points, b) Répartition de contraintes normales à l'interface dans le meilleur cas

Une seconde amélioration du mode de chargement consiste à remplacer chaque plaque épaisse par une tri-couche composée de deux plaques de métal séparées par une couche molle visqueuse millimétrique de PTFE permettant de mieux distribuer la charge. La couche de PTFE a à la fois un rôle d'isolant et de répartition de l'effort. Le résultat de la simulation (Fig.5b) montre que la répartition de la contrainte normale à l'interface est assez homogène variant de 10 MPa aux extrémités à 10.7 MPa au centre. Cette solution est de ce fait plus satisfaisante.

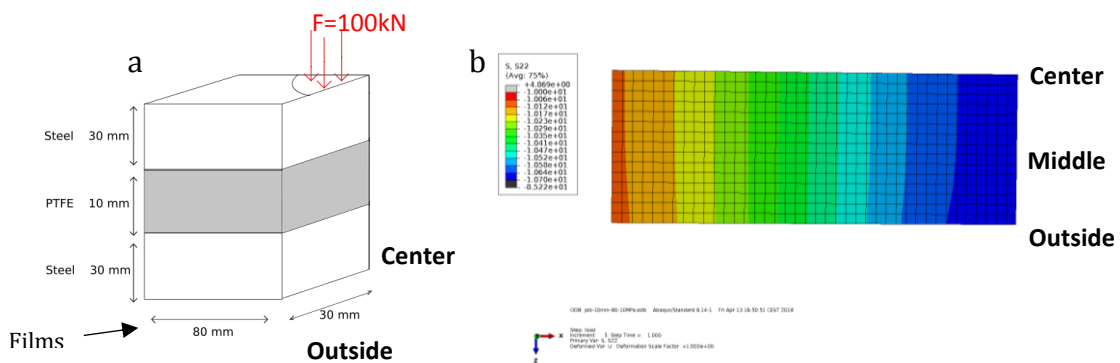


Figure 5. a) Schéma simplifié du montage de répartition de la charge via une couche intermédiaire molle, b) Répartition de contraintes normales à l'interface résultant de la simulation par éléments finis

Cependant, comme l'ont révélé les premières expérimentations, d'autres aspects doivent également être pris en considération, comme la qualité des surfaces d'appui des plaques, la rugosité initiale des surfaces à mettre en contact, l'irrégularité de l'épaisseur des films et la difficulté d'évacuer l'air piégé dans la rugosité des surfaces de PTFE en contact qui génèrent des défauts à l'interface.

Les premiers essais de pelage réalisés ont révélé que cette méthode de fabrication ne permettait pas d'identifier les propriétés mécaniques de l'adhésion.

4. Conclusion

Après avoir exposé les différents mécanismes responsables de l'adhésion entre deux surfaces d'un même polymère, dans le cadre du stage de master, nous avons cherché à mettre au point une procédure expérimentale pour souder des éprouvettes bicouche minces de PTFE dans le but de tester la qualité de l'adhésion interfaciale par le biais d'un test de pelage à 180°. Les différentes solutions de soudage envisagées pour obtenir une surface de taille suffisante ont permis de pointer les limites de ce procédé de fabrication, liées en particulier à la faible épaisseur de la bicouche à presser, la forte pression à appliquer et l'hétérogénéité de température.

Une autre solution technique d'assemblage est envisagée dans le cadre des travaux de doctorat qui est en rupture avec la démarche exposée précédemment. Elle consistera à modifier la géométrie et la nature du test. En appliquant la charge sur la bicouche entre deux cylindres croisés, la surface de contact sera plus petite ce qui réglera le problème d'homogénéité thermique. La pression appliquée sera certes hétérogène sur l'interface soudée, mais son gradient contrôlé permettra de réaliser un test d'adhésion différent en effectuant par exemple un test de tackiness in situ.

Références

- [1] J. G. Drobny, *Technology of fluoropolymers*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [2] S. Ebnasajjad, *Fluoroplastics vol. 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics the Definitive User's Guide and Databook*, Inc. Norwich. NY: Williams Andrew, 2000.
- [3] R. P. Wool and K. M. O'Connor, 'A theory crack healing in polymers', *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 10, pp. 5953–5963, Oct. 1981.
- [4] G. Regnier and S. Le Corre, 'Modeling of Thermoplastic Welding', in *Heat Transfer in Polymer Composite Materials Forming Processes*, ISTE Wiley., London & Hoboken: N. Boyard, 2016, pp. 235–263.
- [5] L.-H. Lee, Ed., *Fundamentals of Adhesion*. Boston, MA: Springer US, 1991.
- [6] F. Awaja, 'Autohesion of polymers', *Polymer*, vol. 97, pp. 387–407, Aug. 2016.
- [7] P.-G. De Gennes, 'Mechanical Properties of Polymer Interfaces', in *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, Butterworth-Heinemann; Manning Publications Co., London: Sanchez, I.C., Fitzpatrick, L.E., 1992, p. 55.
- [8] H. Zhang, K. Lamnawar, and A. Maazouz, 'Rheological modeling of the diffusion process and the interphase of symmetrical bilayers based on PVDF and PMMA with varying molecular weights', *Rheol. Acta*, vol. 51, no. 8, pp. 691–711, Aug. 2012.
- [9] 'ASTM D1876-08', in *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)*, West Conshohocken, PA, 2015.