J.C. Robinet

Relations entre la physico-chimie des polymères et la formulation

Préambule

La formulation joue un rôle très important dans la pratique industrielle de la mise en œuvre et de l'application des polymères. Cet article vise à présenter les concepts et les outils physicochimiques permettant de mieux comprendre et d'orienter la formulation sur des bases scientifiques. Îl fait suite à l'article de J.B. Donnet paru sur le même thème dans L'Actualité Chimique [1].

L'interprétation physico-chimique de certains phénomènes sera souvent simplifiée afin de rester dans le cadre d'une réflexion à caractère appliqué.

Par contre, un large survol de problèmes apparemment très différents montre qu'ils peuvent être traités avec les mêmes bases de raisonnement s'appuyant sur des concepts physico-chimiques classiques.

Plutôt que de présenter d'abord les concepts et ensuite ce que l'on peut en faire, il a été préféré de poser d'abord le problème et, à son propos, développer les approches utiles à sa compréhension. Ensuite à l'occasion d'autres problèmes de formulation, on montrera comment utiliser les mêmes approches en complétant éventuellement les approches physico-chimiques : la "boîte à outils" (figure 1).

Exemples de produits formulés

- Adhésifs thermofusibles et sensibles à la pression (HMA et PSA)
- Elastomères thermoplastiques (TPE)
- Résines anti retrait (BMC. SMC)
- Peintures en émulsion

Caractéristiques physico-chimiques concernées "boîte à outils'

- Tension interfaciale
- Paramètres de solubilité
- Diagramme de phase/compatibilité
- Mobilité des chaînes macromoléculaires
- Propriétés viscoélastiques
- Forces osmotiques → stabilisation stérique et déplétion

FIGURE 1. - Quelques problèmes de formulations et la "boîte à outils" physico-chimiques.

et anti UV, plastifiants, etc. qui peuvent modifier et éventuellement perturber les propriétés attendues de cette famille d'adhé-

Quelles sont précisément ces propriétés caractéristiques ?

Les HMA sont des adhésifs servant à lier divers types de substrats : papier, carton, bois, métal, verre etc. grâce à une technique de dépôt à chaud sur l'une des faces à coller, une mise en contact très rapide avec l'autre face et maintien de l'assemblage pendant un temps court nécessaire au refroidissement par conduction de l'adhésif (figure 2). Leurs applications vont de l'emballage et la reliure à des applications plus techniques tels les doubles vitrages. Les propriétés recherchées sont spécifiques à leur mise en œuvre : temps "ouvert" le plus long possible pour permettre l'assemblage, temps de prise très court pour libérer l'outillage tout en assurant de bonnes propriétés d'usage : des propriétés mécaniques de l'assemblage maintenues dans une large gamme de températures.

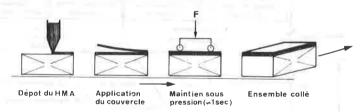


FIGURE 2. - Schéma de la mise en œuvre des adhésifs thermofusibles "hot melt adhesives" (HMA).

Les PSA sont généralement déposés sur des supports souples : films de cellulose, polyester (figure 3). Ils permettent ultérieurement, par simple rapprochement avec une surface et une légère pression, l'établissement très rapide de forces d'adhésion importantes. Ces forces doivent à l'usage se maintenir dans des plages de sollicitations et de températures assez larges.

Adhésifs thermofusibles et adhésifs sensibles à la pression

Le premier exemple choisi est celui des adhésifs thermoplastiques tels les adhésifs thermofusibles (Hot Melt Adhesives : HMA) et les adhésifs sensibles à la pression (Pressure Sensitive Adhesives : PSA), car la compréhension de leur formulation est aujourd'hui relativement bien connue, au moins qualitativement, et fait appel à de nombreux concepts physico-chimiques que je présenterai à leur propos.

Ces deux familles d'adhésifs sont des compositions thermoplastiques associant un ou plusieurs types de polymères de haute masse moléculaire avec des constituants de plus faible masse appelés résines pour les constituants amorphes et cires pour les constituants cristallins. En plus de ces constituants que je qualifierai de principaux car ils sont essentiels à la formulation des HMA et PSA, il peut y avoir d'autres constituants : charges, antioxydants

Support Dépot mise en oeuvre Dépot du PSA sur un support souple (Film, Polyester, Cellulosique.)

utilisation

FIGURE 3. - Schéma de la mise en œuvre et de l'utilisation des adhésifs sensibles à la pression "pressure sensitive adhesives"

Comment formuler ce type de produits pour qu'ils possèdent les caractéristiques physico-chimiques correspondant aux propriétés de mise en œuvre et d'usage recherchées, et d'abord quelles sont ces caractéristiques physico-chimiques :

- Les caractéristiques viscoélastiques sont bien évidemment essentielles à la mise en œuvre et aux propriétés d'usage.
- La compatibilité des constituants et plus généralement les diagrammes thermodynamiques vont déterminer la morphologie des systèmes, les ségrégations des masses moléculaires et, d'une manière générale, de nombreux phénomènes souvent gênants dans ce type d'adhésifs.
- Les propriétés de surface sont également essentielles pour l'établissement des interfaces (phénomène de mouillage); elles dépendent des tensions interfaciales des constituants et de leur organisation à l'interface (morphologie et migration).

L'intérêt de l'approche physico-chimique est de permettre de comprendre, au moins qualitativement, comment toutes ces caractéristiques physico-chimiques et toutes les propriétés d'usage et de mise en œuvre qui en découlent sont reliées à la structure moléculaire et macromoléculaire des composants.

Caractéristiques viscoélastiques : effet de la résine

On traitera d'abord les PSA étant entendu que les phénomènes sont analogues pour les HMA avec un décalage de température. On indiquera ultérieurement ce qui distingue les HMA où l'on dispose d'un paramètre supplémentaire : la température pour jouer sur les propriétés.

Les caractéristiques viscoélastiques recherchées pour la mise en œuvre d'un HMA et d'un PSA sont les mêmes mais dans des gammes de températures différentes : il faut ce que l'on dénomme dans la pratique : le "tack", à haute température pour le HMA, à température ambiante pour le PSA.

Le "tack" que l'on pourrait traduire par "toucher collant" est caractérisé par la possibilité de mouiller la surface du substrat en environ 1 seconde; pour cela il faut un module de l'adhésif à la température de mise en contact : G < 10-6 dynes/cm (critère expérimental de Dahlquist) afin que la mobilité de l'adhésif soit suffisante pour fluer sous la faible pression de mise en contact. La condition déterminée par ce critère dépend de la pression et du temps de contact ; c'est une condition nécessaire mais pas suffisante, le mouillage dépendant également des tensions de surfaces respectives de l'adhésif et du substrat.

La résine dite tackifiante intervient pour modifier les caractéristiques viscoélastiques de l'élastomère qui est la base de la formulation de façon à abaisser le module au plateau élastique pour le situer au dessous de la valeur donnée par le critère de Dahlquist pour des temps de l'ordre de la seconde ce qui confère une mobilité suffisante à l'adhésif pour couvrir la surface du substrat (figure 4).

Toutefois si l'abaissement du module au plateau était une condition suffisante pour obtenir le tack, des plastifiants classiques pourraient jouer le même rôle que la résine mais ce n'est pas le

En revenant aux propriétés viscoélastiques du mélange de l'élastomère et de la résine tackifiante (figure 4), on observe que non seulement le plateau est abaissé mais la température de transition vitreuse Tg de l'élastomère de base est déplacée vers des températures plus élevées (ou des fréquences plus basses). Ce phénomène correspond à une possibilité de rhéodurcissement du PSA dans des domaines de fréquences correspondant à la rupture du joint adhésif. Ainsi quand le rapport des modules statiques et dynamiques tg δ est maximum dans un domaine de fréquence de 10-2 à 10-3 s, on observe un tack maximal (figure 5).

Ces effets simultanés de diminution du module plateau et d'augmentation de la Tg de l'élastomère de base sont obtenus en choisissant une résine compatible de faible masse moléculaire, de Tg la plus élevée possible et en ajustant son taux dans le mélange. Bien entendu ces caractéristiques dépendent de la structure moléculaire de la résine.

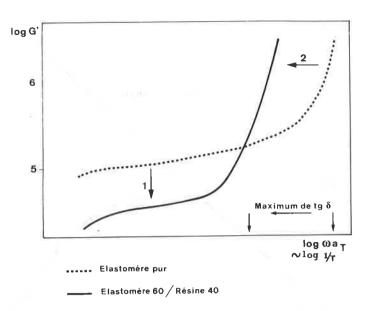


FIGURE 4. - Effet de la résine tackifiante dans un HMA ou un PSA. On observe:

- 1. L'abaissement du module élastique du plateau caoutchoutique,
- 2. La diminution de la fréquence à laquelle le module croît donc une augmentation de la température de transition vitreuse.

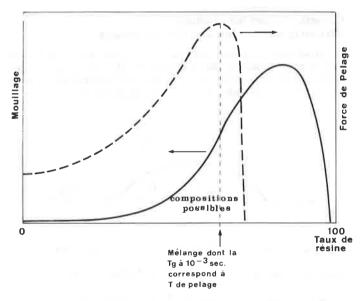


FIGURE 5. - PSA-HMA: effets de la résine tackifiante sur le mouillage de substrat (à gauche) et la force de pelage (à droite). Le taux de résine optimal est un compromis fonction de l'application visée.

La résistance mécanique de l'adhésif est une fonction croissante de la masse moléculaire de l'élastomère de base tandis que le tack, après avoir augmenté, diminue pour les masses moléculaires très élevées en raison de la diminution du nombre des extrémités de chaîne susceptibles de mouiller la surface ; la figure 6 illustre ces phénomènes et montre qu'il existe un optimum assez large de masses moléculaires qui donne le meilleur compromis.

Il convient maintenant de distinguer les phénomènes intervenant lors des processus d'établissement du joint collé et ceux qui président à la rupture de ce même joint. En effet, les gammes de température et de fréquences ainsi que les caractéristiques rhéologiques qui interviennent ne sont pas les mêmes. La formulation d'un adhésif HMA ou PSA est un compromis qui optimise le couple collage/résistance du joint en fonction des applications.

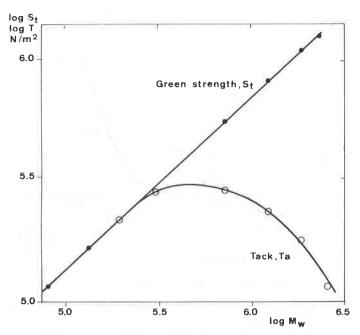
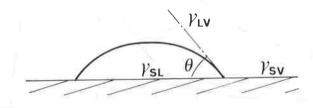


FIGURE 6. - Effet de la masse moléculaire (moyenne en poids, M_W) sur la cohésion mécanique à cru (Green strenght, St) et sur le tack, Ta.

Caractéristiques interfaciales : effet de la nature chimique des composants

Le processus de liaison fait intervenir, ainsi que nous l'avons signalé précédemment, des phénomènes de surface qui s'expriment sous la forme d'un travail d'adhésion dépendant des énergies de surface de l'adhésif et du substrat (figure 7).



Equilibre des forces
$$\mathcal{V}_{SL} + \mathcal{V}_{LV} \cos \theta = \mathcal{V}_{SV}$$
 (1)

Travail d'adhésion $W_{A} = \mathcal{V}_{LV} + \mathcal{V}_{SV} - \mathcal{V}_{SL}$ (2)

(1)+(2) \longrightarrow $W_{A} = \mathcal{V}_{LV} (1 + \cos \theta)$

 $\mathbf{W_A}$ = Travail d'adhésion $\mathcal{V}_{\mathsf{LV}}$ = Energie de surface de l'adhésif $\mathcal{V}_{\mathsf{SV}}$ = Energie de surface du substrat

heta = Angle de mouillage

FIGURE 7. - Mouillage du substrat et travail d'adhésion.

Pour que le substrat soit "mouillé" (angle de mouillage $\theta < 90^\circ$) il faut que l'énergie de surface de l'adhésif soit inférieure à celle du substrat (ce qui est généralement le cas pour un substrat inorganique à énergie de surface élevée). Pour que le travail d'adhésion (qui détermine le mouillage) soit maximal il faut par contre que l'énergie de surface de l'adhésif soit la plus élevée possible. Le meilleur compromis est obtenu quand les énergies de surface sont voisines.

Dans l'adhésif PSA ou HMA, l'énergie de surface dépend des composants, mais il faut tenir compte de la tendance à la migration vers l'interface du composé à l'énergie de surface la plus faible. Pour obtenir une interface qui ne soit pas fragile, il convient que ce soit l'élastomère qui soit en contact avec le substrat comme nous le verrons ultérieurement ; il faut donc qu'il ait une énergie de surface plus faible que les autres composants (résine, cire, etc.). Ici encore ce critère physico-chimique guidera le choix de la résine tackifiante et des autres additifs en fonction de l'élastomère; en particulier il faudra éviter, même en faible quantité, la présence de composés de faible masse moléculaire (migration aisée) et de faible énergie de surface, surtout s'ils sont incompatibles avec le reste de la composition (ce seraient d'excellents inhibiteurs d'adhésion!). Le meilleur compromis sera ici encore obtenu quand les énergies de surface des composants seront très voisines, ce qui implique des paramètres de solubilité équivalents à densité d'énergie cohésive semblable, donc une bonne compatibilité.

Phénomènes de reptation : effet de masses moléculaires

Le processus de rupture de la liaison est encore plus complexe que son établissement car on recherche une rupture cohésive (dans l'adhésif) et non adhésive (à l'interface). On bénéficie ainsi d'une énergie de rupture très supérieure liée à la dissipation viscoélastique dans la masse de l'adhésif. Au moment de l'établissement de l'interface, les chaînes d'élastomère se sont partiellement étalées à la surface du substrat en créant des points d'ancrage grâce au travail d'adhésion (figure 8). L'énergie correspondante est généralement supérieure à l'énergie cohésive dans l'adhésif puisque l'on a choisi l'énergie de surface de l'adhésif inférieure à celle du substrat. Quand on applique la contrainte conduisant à la rupture de l'assemblage, les chaînes sont ainsi préférentiellement extraites de la masse du polymère (plutôt que 'décollées" de la surface du substrat) par un processus de succion (modèle de de Gennes) dont l'efficacité en terme énergétique dépend de leur longueur (figure 9). Ceci incite à utiliser des élastomères de haute masse moléculaire tout en évitant les faibles masses qui, d'une part, ont tendance à migrer à la surface, compte tenu de leur énergie conformationnelle plus faible que les hautes masses (voir figure 10), et ont une "longueur de succion" inférieure aux hautes masses.

L'épaisseur concernée par la succion est : h = V L a²

où V: nombre de chaînes, L: longueur de la chaîne, a²: section d'une chaîne.

Pour les PSA, on comprend que pour avoir une dissipation maximale il convient que la Tg de l'adhésif soit proche de la température ambiante à la vitesse de rupture. Ceci explique que la contrainte de rupture passe par un maximum puis décroisse rapidement avec apparition d'instabilités quand la vitesse de sollicitation augmente (figure 11).

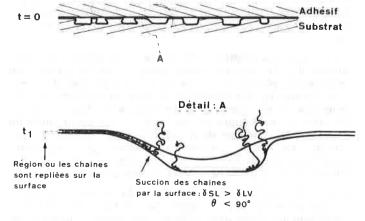


FIGURE 8. - PSA-HMA: formation de l'interface montrant le remplissage des "creux" par succion de l'adhésif qui conduit à un accroissement de l'aire de contact même en l'absence de pression.

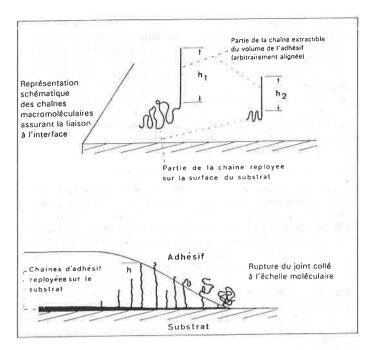


FIGURE 9. - PSA-HMA: dissipation viscoélastique à la rupture de l'assemblage par succion des chaînes macromoléculaires à condition que le travail d'adhésion soit supérieur au travail de décohésion de l'adhésif.

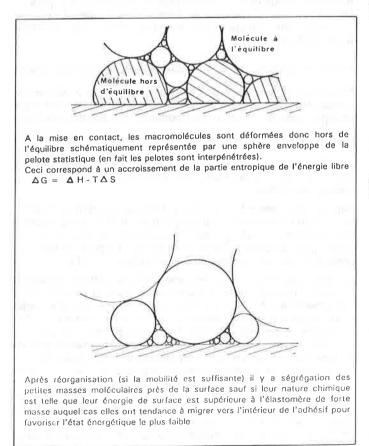


FIGURE 10. - Migration des petites masses macromoléculaires vers une surface (modèle simplifié de pelotes statistiques non enchevêtrées).

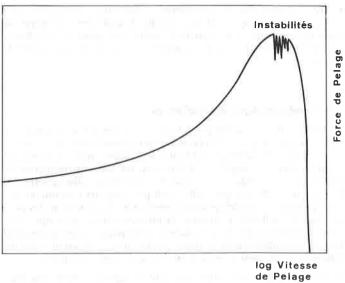


FIGURE 11. - PSA: effet de la vitesse de pelage sur la force de pelage. Apparition d'instabilités et chute brutale de la force de pelage aux grandes vitesses de pelage quand la Tg de l'adhésif (à ces vitesses de sollicitation) devient supérieure à la température de pelage.

Phénomènes de cristallisation : effet de la cire

La rupture des HMA est du même type que celle des PSA mais la morphologie des HMA est plus complexe car ce sont généralement des systèmes semicristallins dans lesquels la phase cristalline (issue des séquences stéréorégulières des copolymères "type EVA" utilisés comme polymère de base) est discontinue et contribue au maintien des propriétés mécaniques à haute température en assurant une réticulation thermoréversible. Les cires microcristallines qui interviennent dans la formulation des HMA doivent être compatibles à l'état fondu avec le polymère de base ; leur masse moléculaire doit donc être suffisamment faible pour que cette compatibilité soit possible malgré la différence de nature chimique avec le polymère de base. Ces cires ont pour effet, en raison de leur faible masse, d'abaisser la viscosité à l'état fondu de l'adhésif ce qui est favorable à son étalement et au mouillage du substrat mais elles diminuent corrélativement la cohésion. C'est là que leur nature stéréorégulière et leur point de fusion élevé interviennent en leur permettant de jouer le rôle de germe de la nucléation de la cristallisation partielle du copolymère de base de l'adhésif, contribuant ainsi à la constitution très rapide d'un réseau semi-cristallin résistant (montée en cohésion) en modifiant la cinétique de nucléation croissance (figure 12).

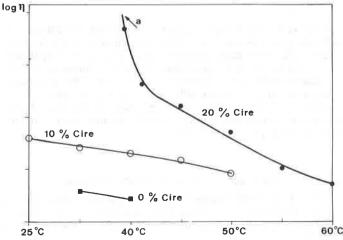


FIGURE 12. - HMA: effet des cires microcristallines sur la viscosité d'écoulement. On observe une montée rapide de la viscosité (montée en cohésion) pour un taux de cire de 20 % vers 40 °C.

Cette seconde fonction essentielle des cires détermine leur nature chimique, qui doit être proche de celle des polymères de base (généralement de structure oléfinique) pour cocristalliser, et leur structure très stéréorégulière pour avoir un haut point de fusion.

Thermodynamique des mélanges

La compatibilité des composants dans la formulation des adhésifs a été évoquée à plusieurs reprises et il a toujours été supposé que le mélange était homogène à toutes les températures et toutes les compositions envisagées ; dans ce cas, les seuls phénomènes de ségrégations évoqués ont lieu à l'interface adhésif/substrat. Cependant cette compatibilité n'est pas toujours obtenue et des ségrégations de phases peuvent intervenir qui modifient les propriétés de l'adhésif. Comment la physico-chimie peut-elle nous aider à comprendre les paramètres principaux de ces compatibités ou incompatibilités si importantes, non seulement dans les adhésifs, mais aussi dans de nombreux produits formulés.

D'une façon générale pour que deux composés soient miscibles il est nécessaire que leur énergie libre de mélange soit négative, soit :

$$\Delta G_{\rm m} = -T\Delta S_{\rm m} + \Delta H_{\rm m} < 0 \tag{1}$$

où G_m est l'énergie libre du mélange, S_m est l'entropie du mélange, H_m est l'enthalpie du mélange.

Entropie de mélange : effet des masses moléculaires

Le terme $-T\Delta S_m$ est toujours négatif et l'entropie configurationelle de mélange est donnée par la thermodynamique statistique ;

soit pour deux constituants A et B:

$$\Delta S_m = - k (n_A l_n \varphi_A + n_B l_n \varphi_B)$$

où k est la constante de Boltzmannn

 n_A et n_B sont les nombres de molécules A et B respectivement

 φ_A et φ_B sont les fractions volumiques de A et de B.

On voit immédiatement que plus le nombre de molécules de A et de B par unité de volume est grand plus le terme entropique est important.

Pour les polymères, le nombre de molécules par unité de volume est inversement proportionnel au degré de polymérisation $D_{\rm pA}$ soit :

$$n_{A} = \frac{\Phi_{A}}{D_{pA}}$$

On voit donc que des petites molécules auront une entropie de mélange plus importante que de grosses molécules tels les polymères ; elles sont donc beaucoup plus facilement compatibles. Ceci explique que dans les produits formulés, la présence de hautes masses moléculaires favorise les démixions. Plus spécifiquement pour en revenir aux adhésifs, on comprend ainsi que les résines et les cires doivent avoir une masse moléculaire faible, même si leur structure chimique est relativement proche du polymère de base, pour rester compatibles.

Energie de mélange : effet de la nature chimique

Le modèle de Flory-Huggins permet de calculer simplement le terme enthalpique en fonction d'un paramètre χ_{AB} qui caractérise l'énergie d'interaction entre les éléments monomères de A et de B soit :

 $H_m = kT \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B$

 χ_{AB} pouvant être négatif ou positif.

Si l'enthalpie de mélange est négative : $\Delta H_{\rm m} < 0$ (mélange exothermique), l'énergie libre de mélange sera toujours négative et les composants compatibles. C'est ce qui se produit quand il y a interaction entre les composants (acide-base, liaisons hydrogène...) ; les molécules et polymères polaires sont donc plus compatibles entre eux que les composés apolaires (oléfines par exemple). Si ΔHm est positive, ce qui est plus généralement le cas dans les polymères, c'est la balance entre les termes enthalpiques et entropiques qui détermine la compatibilité. L'équation développée de l'énergie libre de mélange selon le modèle de Flory-Huggins devient :

$$\Delta G_{m} = kT \left(\varphi_{A} \, l_{n} \, \varphi_{A} + \varphi_{B} \, l_{n} \, \varphi_{B} + \chi_{AB} \, \varphi_{A} \, \varphi_{B} \right)$$

On comprend ainsi que des additifs de faible masse moléculaire seront compatibles alors que ceux de forte masse peuvent démixer. Cela explique également que, en cas de démixion partielle, les chaînes macromoléculaires de faible masse moléculaire vont être compatibles alors que les fortes masses se séparent. On a ainsi des ségrégations qui peuvent être favorables si, par exemple, on arrive à extraire les faibles masses moléculaires dans une phase discontinue en les empêchant ainsi de venir à l'interface perturber l'adhésion. C'est probablement ce phénomène de démixion extractive des faibles masses qui a longtemps fait penser que, dans les HMA et les PSA, une certaine incompatibilité des constituants était nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés adhésives.

Diagrammes de phase

L'incompatibilité partielle des constituants est, en fait, un problème car elle peut provoquer dans certaines conditions des variations incontrôlées des produits formulés.

Revenons à l'équation de Flory-Huggins qui permet de représenter ΔG_m en fonction de ϕ_B à une température donnée. La courbe exprimant cette équation peut prendre, entre autres, la forme représentée de la figure 13.1.

Les points a et b ou $\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_B} = 0$ correspondent aux séparations binodales : la séparation de phase apparaît par un processus de

binodales: la séparation de phase apparaît par un processus de nucléation croissance. En a, c'est le composant B minoritaire qui précipite dans A qui est la phase continue, à concentration crois-

sante de A. En b, c'est l'inverse. Les points c et d où $\frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi_B^2} = 0$

correspondent aux séparations spinodales : il y a instabilité et, même en l'absence de nucléation, le système se sépare en deux phases cocontinues.

On peut représenter les séparations binodales (a et b) et spinodales (c et d) en fonction de la température et de la concentration des constituants, cela permet de construire le diagramme de phase qui peut avoir la forme de la figure 13.2 pour un mélange possédant une température minimale critique (LCST).

De tels diagrammes de phase montrent que certains mélanges peuvent être compatibles à basse température et donner lieu à des séparations de phases à haute température. Ces démixions peuvent poser des problèmes à la mise en œuvre surtout si celleci implique un temps de séjour long à température élevée (cas des HMA) dans la zone métastable entre les courbes binodales et spinodales. Dans ce cas, la séparation de phase apparaît progressivement par phénomène de nucléation croissance et le produit évolue au cours du temps, non seulement du point de vue morphologique, mais aussi en ce qui concerne la composition des phases. Les propriétés à la mise en œuvre et d'application vont donc évoluer en fonction du temps de séjour dans les machines en plus des décantations possibles, ce qui est incompatible avec les critères de qualité. Il faudra donc prendre garde dans les produits formulés aux conditions de compatibilité, non seulement en fonction de la composition, mais aussi de la température en tenant compte des phénomènes cinétiques dans les états métastables qui peuvent masquer momentanément des séparations gênantes.

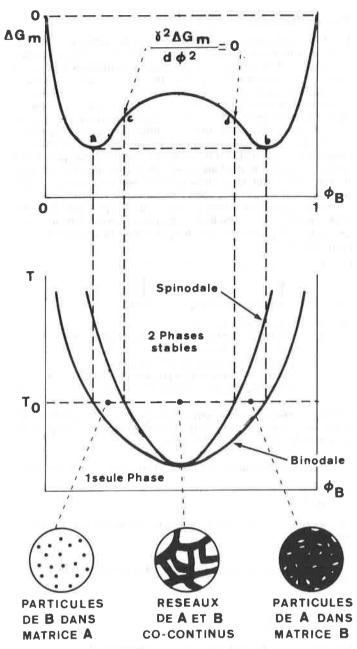


FIGURE 13. - Diagrammes de phase d'un mélange possédant une température minimale critique (LCST).

Phénomènes d'évolution des morphologies

Dans de nombreux produits formulés autres que les adhésifs, des séparations de phases peuvent apparaître entre les composants du mélange, soit pour des raisons purement thermodynamiques en fonction de la composition et de la température ainsi que nous venons de le voir, soit en raison de l'évolution chimique du système au cours d'une réaction qui modifie la nature des composants et surtout leur masse moléculaire. A ces facteurs statiques peuvent s'ajouter des composantes dynamiques provenant des outils de mélange utilisés pour la fabrication du produit formulé ou qui interviennent à la mise en œuvre du produit. Quand les conditions dynamiques cessent, les morphologies obtenues peuvent évoluer vers les conditions d'équilibre statique ou bien rester figées si le retour à l'équilibre est bloqué par divers moyens : accroissement de la viscosité (élastomères thermoplastiques), stabilisation par répulsion électrostatique ou stérique (pigments dans les peintures), stabilisation par les tensio-actifs (latex et alliages polymères).

Je n'aborderai pas le problèmes de la stabilisation des dispersions de charges par des polymères bien qu'il s'agisse là d'un intéressant problème physico-chimique que nous retrouverons dans un autre contexte avec les épaississants pour peintures en émulsion. Par contre, je voudrais illustrer les conséquences des conditions dynamiques rhéologiques et chimiques dans le cas des élastomères thermoplastiques oléfiniques.

Elastomères thermoplastiques (TPE)

Les élastomères thermoplastiques oléfiniques (TPE) sont des mélanges d'une phase élastomère qui apporte le faible module et le grand allongement spécifiques des élastomères et d'une phase thermofusible qui permet une mise en œuvre comparable à celle des thermoplastiques. Les TPE doivent conserver leurs propriétés élastiques dans une large gamme de températures et en particulier ne pas fluer sous contraintes statiques.

Cet ensemble de propriétés est obtenu dans les TPE oléfiniques grâce à une composition et une morphologie particulière (figure 14): la structure est constituée d'environ 70 % de particules indépendantes d'élastomère (en général des copolymères éthylène-propylène réticulés EPR), de taille de l'ordre du micron, liées par une matrice de polypropylène. L'obtention d'une telle structure est une gageure puisque la phase dispersée est très largement majoritaire et devrait donc a priori être la matrice continue (cf. figure 13.2). Heureusement, les conditions dynamiques permettent de déplacer cet équilibre, l'organisation des phases dépendant, non seulement de la composition, mais aussi du rapport des viscosités des composants.

Ainsi le critère de Sperling :

$$S = \frac{\eta_A}{\eta_B} \ \frac{\varphi_B}{\varphi_A}$$

où η_A et η_B sont les viscosités des phases A et B, ϕ_A et ϕ_B sont les volumes spécifiques de A et de B.

donne les conditions pour déterminer dans un écoulement la morphologie :

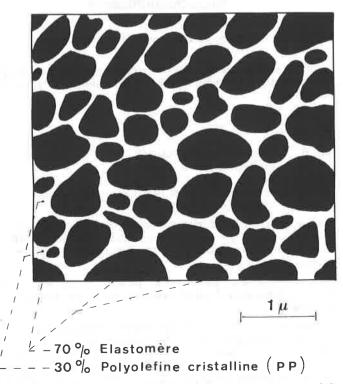


FIGURE 14. - Morphologie d'un élastomère thermoplastique oléfinique (TPE).

On voit ainsi que plus la proportion de A est élevée $\left(\frac{\varphi_B}{\varphi_A} \text{ petit}\right)$, plus la viscosité de A doit être grande pour que A reste la phase dispersée : la phase la plus viscosité de A doit être grande pour que A reste la phase de phase d

dispersée : la phase la plus visqueuse se disperse dans la phase la moins visqueuse. Dans les élastomères thermoplastiques, on réalise l'inversion de phase (au départ le polypropylène est dispersé dans l'EPR) par un processus de réticulation dynamique qui accroît la viscosité de l'élastomère au cours du malaxage jusqu'à ce que la condition du critère de Sperling soit remplie : l'élastomère devient alors la phase dispersée (figure 15).

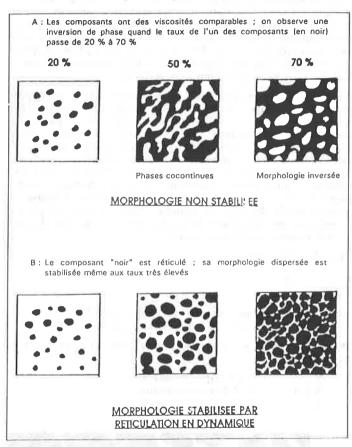


FIGURE 15. - Morphologie d'un mélange de polymères.

La taille des particules est alors déterminée par une autre loi qui fait intervenir les conditions rhéologiques ainsi que la tension superficielle:

$$d_p = \frac{4\,\gamma_{12}\,\eta_p^{-0.84}}{G~\eta_m^{-1.84}}$$

où $d_p = \text{diamètre des particules},$ G = gradient de cisaillement,

 $\begin{array}{ll} \gamma_{12} = & \text{énergie interfaciale,} \\ \eta_p = & \text{viscosité de la phase dispersée,} \\ \eta_m = & \text{viscosité de la matrice.} \end{array}$

On voit que l'on peut réduire le diamètre des particules, non seulement en jouant sur les conditions rhéologiques du mélange, mais aussi en diminuant l'énergie interfaciale (copolymères séquencés, greffage).

On parvient ainsi en jouant sur les paramètres rhéologiques et physico-chimiques à obtenir les produits possédant la morphologie optimale.

En sortant du domaine des élastomères thermoplastiques, on peut, par malaxage, obtenir des produits où les phases sont cocontinues en faisant en sorte que le rapport du critère de Sperling soit égal à 1 ; on obtient, dans ce cas, des feuilletages qui ne sont généralement pas souhaités dans le cas des mélanges de polymères mais trouvent leur application dans d'autres domaines comme l'agro-alimentaire.

Thermodynamique des gels

Les TPE sont également un bon exemple des problèmes de gonflement et de dégonflement des gels dans les produits formulés. En effet, les TPE contiennent des huiles plastifiantes destinées à abaisser leur module, la Tg de la phase élastomère et aussi le coût des formulations. Ces huiles non liées au réseau polymère se comportent comme des solvants et gonflent plus ou moins les phases constituant le TPE et ceci de façon différente avec la température (à haute température les huiles sont plus compatibles avec la matrice polyoléfine qu'avec l'élastomère, c'est l'inverse à température ambiante). On est donc confronté aux problèmes suivants: migration des huiles entre les phases, équilibre de gonflement/dégonflement en présence d'un solvant externe, exudation au vieillissement ou sous contrainte de compression. Ces problèmes que l'on retrouve dans tous les produits formulés contenant des petites molécules mobiles peuvent être interprétées grâce à la physico-chimie des gels basée sur un modèle développé par Flory:

où G: énergie libre du gel,

φ_A: fraction volumique du polymère dans le gel,

 ϕ_S : fraction volumique du solvant, μ_o: potentiel chimique du solvant pur,

 χ_{AS} : paramètre d'interaction polymère/solvant $\chi_{AS}=k_1+\frac{k_2}{T},$ A: constante liée à la réticulation du réseau.

Bastide, Candau et Leibler ont développé ce modèle et calculé les

grandeurs essentielles pour ceux qui veulent formuler des produits contenant des petites molécules, ainsi :

- la fraction volumique du polymère à l'équilibre du gonflement :

$$\psi = \left(\frac{A}{u_A}\right)^{2,25-1/3}$$

où $u_A \alpha(1/2 - \chi_{AS})$ est une grandeur liée au paramètre d'interaction.

- les équilibres en présence de deux polymères A et B incompati-

$$\left(\frac{\varphi_A}{\psi}\right)^{2,25} - \left(\frac{\varphi_A}{\psi}\right)^{1/3} = \frac{u_A}{u_B} \left(\frac{\varphi_B}{\psi}\right)^{2,25}$$

fraction volumique du polymère B,

fraction volumique de A à l'équilibre de gonfle-

uA et uB sont des grandeurs liées aux paramètres d'interaction de A et de B.

- Les effets d'exudation lors d'une compression uniaxiale d'un gel à l'équilibre de gonflement :

$$\phi_{Af} = \lambda^{-4/9}$$

où λ : déformation uniaxiale de compression.

- Le seuil de compression nécessaire pour faire exuder un gel qui n'est pas à l'équilibre du gonflement :

$$\lambda_s = \left(\frac{\psi}{\varphi_A}\right)^{9/4 - 1/3} \qquad \qquad \text{si } \lambda > \lambda_s \text{, il y a dégonflement (exudation)}.$$

A l'aide de ces équations, il est possible d'interpréter les phénomènes généralement gênants tels l'exudation, la migration des plastifiants en comprenant le rôle joué par des paramètres comme la réticulation, la masse moléculaire, les paramètres d'interaction de Flory, etc. et ainsi éviter leur apparition dans les conditions de mise en œuvre et d'utilisation des produits formulés concernés.

Diagrammes ternaires

Une autre application des diagrammes de phases concerne les systèmes réactifs où l'on part d'une solution de polymère dans un monomère que l'on fait polymériser au moment de la mise en œuvre. On rencontre de telles formulations dans les peintures et les encres dites à solvant réactif; la polymérisation et le durcissement peuvent être obtenus dans ce cas par voie thermique mais le plus souvent par un rayonnement (UV et électrons). Des adhésifs peuvent également être formulès avec les solvants réactifs, l'amorçage pouvant être thermique, mais aussi aérobie ou anaérobie (inhibition de la polymérisation par O_2).

Dans tous les cas envisagés ci-dessus, les séparations de phases susceptibles de se produire au "durcissement" ne sont généralement pas recherchées, au contraire elles peuvent être gênantes en provoquant des troubles ou des ségrégations qui altèrent les propriétés d'usage. Par contre, dans la famille de produits que constituent les compounds polyesters pour moulage, ces séparations sont essentielles pour l'application. Je les ai donc choisies comme exemple d'illustration de l'utilisation des diagrammes de phases ternaires en formulation.

Compounds polyesters pour moulage: "Bulk Molding Compound" (BMC) et "Sheet Molding Compounds" (SMC)

Les BMC et SMC sont des systèmes thermodurcissables destinés au moulage par injection ou compression. Ils sont formés :

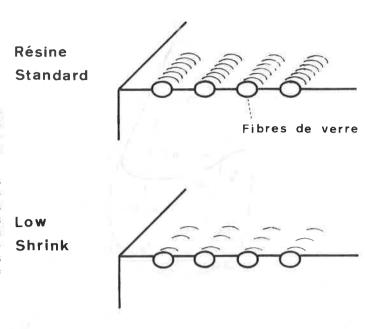
- d'un liant constitué par un polyester insaturé : polycondensat généralement d'anhydride maléique et d'un diol, un polymère de haute masse moléculaire polyacrylate de vinyle (PAV), polyméthacrylate de méthyl (PMMA), polyuréthane et d'un diluant réactif : le styrène ;
- de charges : renforçante comme la fibre de verre, pondéreuses, comme le carbonate de calcium;
- d'additifs divers (amorceurs, agents de démoulage, anti UV...).

La propriété originale des BMC polyesters est qu'à la mise en œuvre, qui implique la copolymérisation de monomère styrène avec le polyester insaturé, les compounds ont peu (low shrink) ou pas de retrait (low profile). Cette propriété permet de mouler des pièces possédant un bon aspect de surface malgré la présence des fibres de verre (figure 16).

Nous nous intéresserons, dans ce qui suit, au comportement du liant qui est déterminant pour le retrait à la mise en œuvre.

Le diagramme de phase du mélange ternaire polyester insaturé (UP), de l'additif polymère low profile (LPA) et du styrène (St) peut être représenté dans un diagramme ternaire (figure 17). On voit que le styrène est un précipitant du polyester au delà d'une certaine concentration alors qu'il est un solvant du LPA. La séparation de phase apparaît pour des rapports stoechiométriques styrène/insaturations de l'UP compris entre 2/1 et 3/1. Cette séparation de phase est très sensible à la composition chimique de l'UP et est aussi considérablement modifiée par l'addition du LPA qui favorise la précipitation des fortes masses moléculaires de l'UP Le point C: 13 % LPA, 41 % UP, 46 % styrène correspond à une formulation classique.

Ce diagramme évolue avec la température (en l'absence de toute réaction chimique) dans le cas des BMC-SMC polyesters, la compatibilité augmente avec la température (cf. figure 17). Les courbes de séparation de phases évoluent également avec la masse moléculaire du copolymère UP-St qui croît très vite avec la conversion du styrène (le point de gel : masse infinie, est atteint à quelques % de conversion). Les courbes de séparation de phases binodale et spinodale se déplacent vers les faibles concentrations de styrène bien avant que la conversion ait sensiblement réduit la concentration du styrène. Il y a donc séparation de phases (figure 18).



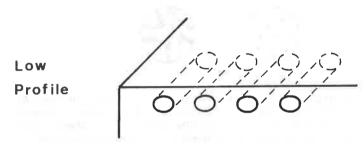


FIGURE 16. - Compounds polyesters (BMC-SMC): effet faible retrait "low shrink" et sans retrait "low profile" des additifs polymères ; le retrait à la cuisson est partiellement ou totalement com-

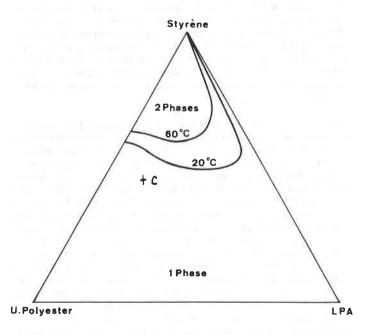


FIGURE 17. - Diagramme ternaire styrène/polyester insaturé/additif LP. Evolution en fonction de la température.

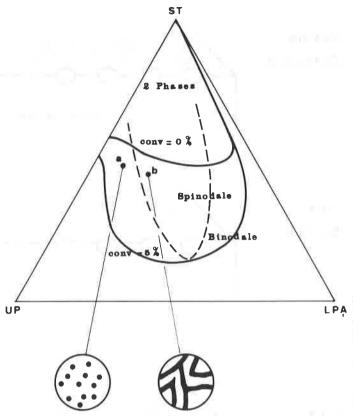


FIGURE 18. - Diagramme ternaire styrène/polyester insaturé/additif LP. Evolution en fonction du taux de conversion : extension rapide de la zone d'incompatibilité et séparation de phases binodales (a) ou spinodale (b) en fonction de la composition initiale.

Aux faibles concentrations de LPA, le système en cours de réticulation se trouve entre la binodale et la spinodale (point a de la figure 18). Il y a séparation de phases avec formation d'une phase dispersée de hautes masses moléculaires (les microgels) et une phase continue contenant le styrène, les faibles masses (UP non réagi) et le LPA. Avec la conversion, ces microgels grossissent selon un processus de nucléation croissance alors que le LPA gonflé par le styrène constitue la phase continue d'où le styrène est progressivement extrait pour alimenter le grossissement des microgels. Il n'y a pas d'effet antiretrait, la diminution de volume lié à la disparition des doubles liaisons ayant lieu dans les microgels dispersés dans une phase thermoplastique plastifiée qui suit facilement le retrait.

Aux concentrations suffisantes de LPA (dépendant de sa nature chimique), le système en cours de polymérisation se trouve à l'intérieur de la spinodale : point b de la figure 18 (idéalement, il doit traverser les courbes au point critique). La séparation de phase a alors lieu par un processus d'instabilité lié aux fluctuations de concentrations et donne deux phases cocontinues : l'une contenant l'UP et une partie de styrène, l'autre le LPA et le reste du styrène. Le réseau continu de résine thermodurcissable ainsi constitué va rapidement atteindre une Tg égale à la température de réaction et bloquer le retrait ultérieur (figure 19). Le styrène contenu dans la phase thermoplastique du LPA va alors diffuser plus lentement vers le thermodurcissable en complétant la conversion et en accroissant éventuellement la taille macroscopique du réseau (ce qui explique les retraits négatifs (gonflements) observés). Cette migration se fait au détriment de la phase thermoplastique dans laquelle apparaissent des microvides. A la fin de la réaction il reste un squelette rigide de thermodurcissable auquel sont accrochés des lambeaux du thermoplastique qui a servi de réservoir à styrène.

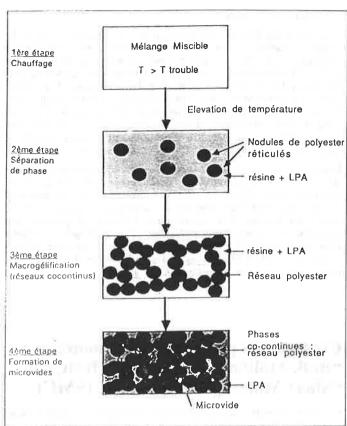


FIGURE 19. - Schéma de fonctionnement d'un système anti retrait low profile : évolution des morphologies à l'échelle microscopique pendant le durcissement.

Le schéma idéal que je viens de décrire correspond aux additifs low profile (PAV, P.uréthane) qui peuvent éventuellement donner un gonflement des liants. Les additifs polymères moins compatibles avec les UP (PMMA, PE, PS) correspondent à un schéma où il y a déja une phase thermoplastique incompatible dispersée dans la résine UP avant toute conversion ; le mécanisme antiretrait est alors moins efficace ; ce sont les résines low shrink.

On voit que la conception de produits, conduisant à des mécanismes aussi complexes que les liants pour BMC et SMC, est basée sur des règles physico-chimiques simples : compatibilité et incompatibilité des espèces en présence en fonction de la température, de la masse moléculaire et de la proportion des constituants. S'il est certain que ces résines ont existé avant que le phénomène ait été expliqué par une équipe d'Orkem (maintenant chez Cray Valley groupe Total), et que de nombreuses explications erronées aient pu être données au cours des quinze dernières années, la compréhension correcte du rôle des paramètres physico-chimiques a permis, non seulement d'optimiser les formulations et d'en assurer la reproductibilité, mais aussi de développer, à partir du concept, de nouveaux produits plus performants. La transposition de ces concepts à d'autres systèmes multicomposants réactifs, comme on en rencontre dans les peintures, les encres et les adhésifs, est évidente et va permettre de progresser dans leur élaboration.

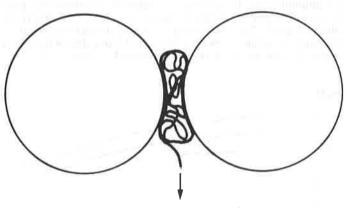
Epaississants associatifs (EA)

La dernière illustration des applications de la physico-chimie des polymères dans la formulation concernera les épaississants associatifs.

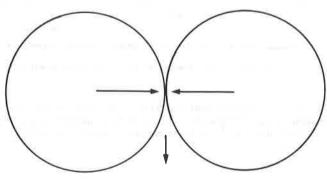
Ces additifs pour peintures latex ont pour fonction de modifier les propriétés viscoélastiques d'un latex pour lui conférer les caractéristiques d'une peinture : viscosité à bas gradient suffisante pour éviter les coulures mais pas trop élevée pour permettre le tendu de surface (disparition des coups de pinceau), viscosité à haut gradient (104 s-1) élevée pour permettre au passage du pinceau le dépôt d'une couche de peinture suffisamment épaisse. L'idéal étant un comportement quasi newtonien entre 1 s-1 et 104

Le comportement rhéologique des latex est généralement pseudoplastique et, de plus, il faut des taux de solide très élevés pour atteindre les viscosités requises pour les applications peintures, les épaississants sont donc très utilisés. Les plus classiques dits non associatifs sont des macromolécules entièrement solubles, de haute masse moléculaire, dérivés de la cellulose (hydroxyéthyl cellulose (HEC) par exemple). Les épaississants associatifs sont des copolymères séquencés ou greffés dont la partie centrale de la chaîne est hydrosoluble (polyoxyéthylène (POE), polyacide acrylique ou méthacrylique, HEC) avec des extrémités ou des greffons hydrophobes (chaînes aliphatiques).

Le mécanisme d'épaississement du latex est bien connu pour les épaississants non associatifs (HEC par exemple). Il exploite le phénomène d'exclusion de volume (déplétion) tendant à rapprocher et floculer des particules en suspension en présence d'un polymère en solution (figure 20). Ce mécanisme dépend de la distance entre particules (extrait sec), de la concentration et de la masse moléculaire du polymère. La floculation par exclusion



Pelote statistique déformée



Force osmotique



FIGURE 20. - Effet de déplétion dans un latex : la présence de polymère de haute masse moléculaire dans le sérum provoque la floculation du latex.

de volume conduit à une augmentation importante de la viscosité mais celle-ci est très sensible au gradient de cisaillement car les floculats sont détruits par le cisaillement et le latex tend vers sa viscosité initiale (figure 21 courbe de l'HEC).

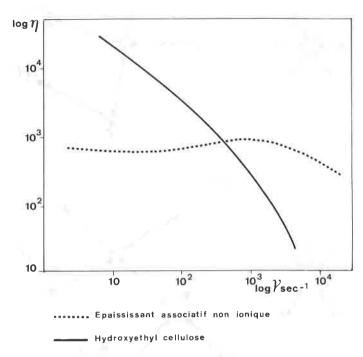


FIGURE 21. - Viscosité en fonction du gradient de cisaillement en présence de latex.

Le mécanisme d'action des épaississants associatifs est encore controversé, aussi l'interprétation physico-chimique que j'en donnerai ici constitue une tentative d'application des concepts que j'ai développés précédemment à ce domaine afin d'interpréter les résultats expérimentaux observés.

Les épaississants associatifs (EA) possèdent, comme les surfactants, une partie hydrophile mais ils ont au moins deux têtes hydrophobes. Ainsi, alors que les surfactants donnent des micelles, les EA s'organisent en réseau plus ou moins continu (figure 22). En présence de latex, les surfactants viennent à la surface du latex et le stabilise, les EA associent les particules de latex dans leur réseau en formant éventuellement des ponts entre ces particules. Ceci est vrai si l'énergie de surface du composant hydrophobe de l'EA est inférieure à celle de la surface du latex, ce qui est généralement le cas, les latex pour peintures vinyliques ou acryliques ayant une surface composée de polymères ou copolymères plus polaires que les chaînes aliphatiques terminales des ÉA. Dans le cas contraire les extrémités de l'EA s'associeraient exclusivement entre elles pour former des gels indépendants des particules de latex.

Les observations en diffusion de la lumière ne font pas apparaître de gels macroscopiques dans les solutions d'EA dans l'eau mais seulement des aggrégats. Ceci est lié au rapport du volume des segments hydrophiles et hydrophobes nettement en faveur des parties hydrophiles: Mn hydrophile: 2 000 à 100 000, Mn hydrophobe 200 à 1 000 et à la faible énergie nécessaire pour rompre les liaisons dans les domaines hydrophobes compte tenu de la faible longueur des chaînes (rupture de micelles d'huile plus ou moins visqueuse). On voit, néanmoins, qu'il est possible d'augmenter considérablement la viscosité du système puisque celle-ci dépend non pas du volume hydrodynamique de chaînes macromoléculaires très diluées dans le sérum (eau) mais de la cohésion des domaines hydrophobes (figure 23)

La viscosité à bas gradient de cisaillement est très fortement diminuée si l'on empêche l'interconnexion des domaines hydrophiles ou si l'on diminue leur viscosité propre. Cet effet indésirable est obtenu par la présence d'un excès de surfactant dans le

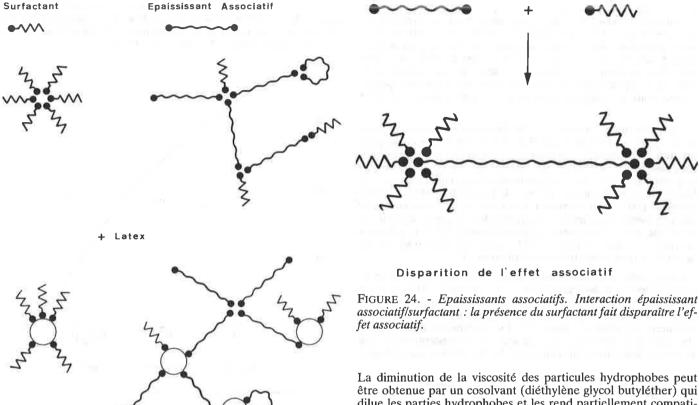


FIGURE 22. - Epaississants associatifs et surfactants. Organisations dans l'eau.

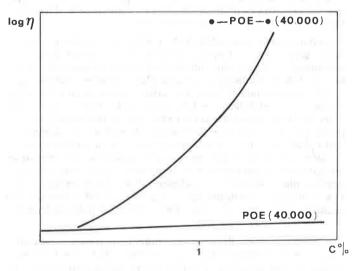


FIGURE 23. - Epaississants associatifs. Comparaison associatif/ non associatif. La viscosité en solution de l'épaississant associatif -POE→ de même masse moléculaire qu'un POE standard croît très rapidement avec la concentration.

latex qui vient micelliser les extrémités de l'EA (figure 24). Ce serait aussi le cas si l'énergie de surface de l'extrémité hydrophobe de l'EA était supérieure ou égale à celle du latex : le surfactant présent sur le latex se désorberait et viendrait alors micelliser l'EA (nous avons déja vu que dans ce cas l'EA s'autoassociait sans interactions avec le latex).

La diminution de la viscosité des particules hydrophobes peut être obtenue par un cosolvant (diéthylène glycol butyléther) qui dilue les parties hydrophobes et les rend partiellement compatibles avec le sérum; l'effet est équivalent à une diminution de la masse moléculaire des segments hydrophobes (figure 25).

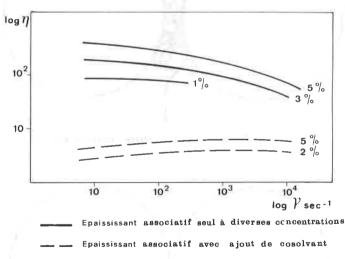


FIGURE 25. - Epaississants associatifs. Viscosité en fonction du gradient de cisaillement dans latex à 30 % solide/eau : effet limité de la concentration de l'épaississant et effet important de l'ajout de cosolvant.

Pour les épaississants associatifs, on constate une grande stabilité de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement. Le mécanisme de cet effet serait le suivant : aux gradients de cisaillement croissants, le réseau formé par le latex associé par l'EA est progressivement détruit par le cisaillement, l'énergie cohésive dans les molécules hydrophobes devenant inférieure à l'énergie élastique accumulée dans les chaînes élastiques hydrophiles. Une extrémité de la chaîne hydrophile une fois libérée, celle-ci peut revenir à sa conformation d'équilibre : la pelote statistique en dissipant l'énergie élastique accumulée, un nouveau nodule hydrophobe peut alors se reformer et le processus d'extension

recommencer (figure 26). Le temps de relaxation caractéristique d'un tel système est une fonction de l'énergie cohésive des séquences hydrophobes, de l'élasticité de la chaîne hydrophile (fonction de sa masse moléculaire) et de la possibilité de formation d'un nouveau nodule à partir de segments hydrophobes de chaînes relaxées (fonction de la concentration des segments hydrophobes). Ce modèle, qui fait ici l'objet d'une proposition d'interprétation, devra être quantifier pour rendre compte de la forme des courbes rhéologiques des EA en permettant d'interpréter l'effet de la masse moléculaire des segments hydrophiles et hydrophobes, de leur nature chimique ainsi que l'effet des cosolvants.

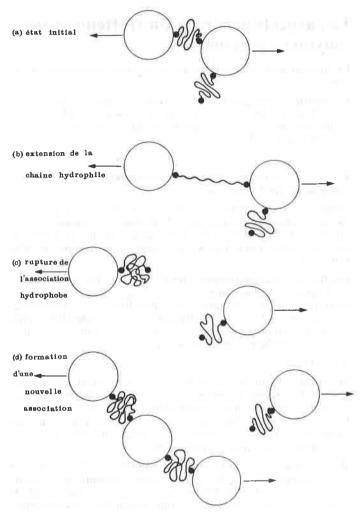


FIGURE 26. - Epaississants associatifs. Mécanisme possible de l'effet sur la viscosité dans un champ de cisaillement des épaississants associatifs en présence de particules de latex.

Conclusion

Nous espérons que ces exemples de produits formulés pris dans des domaines aussi divers que les adhésifs, les peintures latex, les résines thermodurcissables et les élastomères thermoplastiques montrent que la connaissance de la physico-chimie des phénomènes qui interviennent depuis le stade de fabrication du produit jusqu'à son utilisation finale en passant par son stockage et sa mise en œuvre permet de mieux comprendre ce que l'on observe. Même si certaines interprétations restent qualitatives elles permettent néanmoins de s'affranchir des approches de type "boîte noire" des produits formulés et de recentrer l'expérience plus ou moins empirique des formulateurs sur quelques concepts simples. Cette approche physico-chimique de la formulation permettra certainement un progrès dans tous les domaines où elle n'est pas déjà employée.

Remerciements

L'auteur tient à remercier les chercheurs industriels et universitaires qui ont contribué par des discusions fructueuses et par des documents qu'ils ont confiés sans lesquels cet article n'aurait pu être réalisé.

MM. Bourrel, Komornicki et Panaras (Elf Atochem, GRL), Hert (Elf Atochem, Cerdato), Pezron et Tripette (Cray Valley, Verneuil), Suspene et Yang (Cray Valley, Verneuil), Marin (Université de Pau), Schultz (CNRS, Mulhouse), Monnerie (ESPCI, Paris), Pascault (INSA, Lyon), et Mmes Clouet et François (ICS, Strasbourg).

Bibliographie

[1] J.B. Donnet, Importance des paramètres physico-chimiques pour la formation de produits chimiques, L'Actualité Chimique, 1987, 7, 262-269.

Physico-chimie des mélanges de polymères :

Initiation à la chimie et la physico-chimie des polymères, vol. 6, Mélanges de polymères, GFP, 1986.

Adhésion et adhésifs :

Simple views ou Adhesion and fracture, P.G. de Gennes, Colloque IUPAC, Montréal, 1990.

Wetting Statics and Dynamics, P.G. de Gennes, Previews on Modern Physics, 1985, 54, 827-863.

- Fondamentals of Adhesion, A.N. Gent, G.R. Hamed, in Hand book of Adhesives, 39-73 (I. Skeist Ed.), 1990.

- Pressure Sensitive Adhesives, C.A. Dahlquist, in Treatise on adhesion and Adhesives (M. Dekker Ed. N.Y.), 1969, 2, 219-259.

- The Nature and Action of Tackifier Resins, D.K. Aubrey, Rubber chemistry and Technology, 1988, 61, 448-469.

Studies in the Nature of Adhesive Tack, R. Bates, J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 2941-2954.

Gonflement des gels :

- K. Dusek, W. Prins, Adv. Polym. Sci., 1969, 6, 1.

S.J. Candau, J. Bastide, M. Delsanti, Adv. Polym. Sci., 1982, 44, 27

G. Hild, D. Froelich, P. Rempp, H. Benoit, Makromol. Chem., 1972, 151, 59.

- J. Bastide, S.J. Candau, L. Leibler, Macromolecules, 1981, 14, 719.

Résines polyesters :

Application of Phase Diagrams in the Curing of Unsaturated Polyester Resins with Low-Profile Additives, L. Suspene, D. Fourquier, Y.S. Yang (in press).

New Low-Profile Additives for Better Phase Separation Control, L. Suspene, Y.S. Yang, 46th Amn. Conf. SPI Comp., 1991.

- Additives Effects on the Toughening of Unsatured Polyester Resins, L. Suspene, Y.S. Yang, J.P. Pascault, ACS book on Toughened Thermosets and Thermoplastics (in press).

- A Novel Explanation of Low-Profile Mechanism for Unsatured Polyester Resins Using Phase Diagrams, 45th Ann. Conf. SPI Comp., 1990.

Epaississants pour peintures latex:

- Thickeners for Latex Paints, E.J. Shaller, in Advances in Emulsion Polymerisation and Latex Technology, 1988.

Rheology and Particule Interaction of Ticknened Latex, J.T. Lin, M.S. El-Aaser, C.A. Silebi, J.W. Vanderhoff, J. Colloid Sci., 1985, 110, 305-316.

- Non Ionic Associative Tickeners: Solution Behaviour and Thickening Properties, C. Maeckling-Strasser, F. Clouet, J. François, C. Tripette, Colloque sur les colloïdes, Lehigh, 1990. Associative Thickeners: an Investigation into their Thickening Mecanism, R.D. Jenkins, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, J.W. Wanderhoff, Colloque sur les colloïdes, Lehigh, 1990.