

## Cyanoacrylate

### Histoire de l'adhésif [1][2]:

La colle cyanoacrylate a été découverte de façon accidentelle par Harry Coover et brevetée aux Etats-Unis en 1942. Cette colle a été créée à la suite d'une demande du gouvernement américain qui cherchait à remplacer les fils d'araignée utilisés dans la fabrication des réticules de lunettes de visée de l'armée. Harry Coover a donc mis au point une matière plastique qu'il a brevetée sous le nom de cyanoacrylate. Mais il s'est rendu compte qu'elle collait toutes les matières, y compris la peau et donc que son emploi n'était pas adapté à cette utilisation.

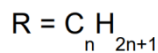
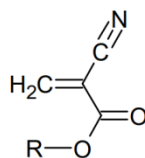
En 1958, la compagnie Kodak qui employait Harry Coover comprit l'intérêt de cette colle et la commercialisa sous le nom "Eastman 910". Ils vendent finalement le brevet en 1970 à la société Loctite qui développa sa propre production d'abord sous le nom "SuperBond" et plus tard sous le nom "Super Glue".

Les cyanoacrylates font partie de la famille des adhésifs à mise en œuvre chimique, ce sont des colles puissantes et rapides. Il s'agit d'adhésifs anaérobiques qui durcissent en l'absence d'air. Leur durcissement est dû à une polymérisation très rapide du monomère acrylique, qui commence au contact de l'eau ou même de l'humidité ambiante. Elles se durcissent en un temps record, moins d'une minute, grâce au contact d'anions présents dans l'humidité ambiante.

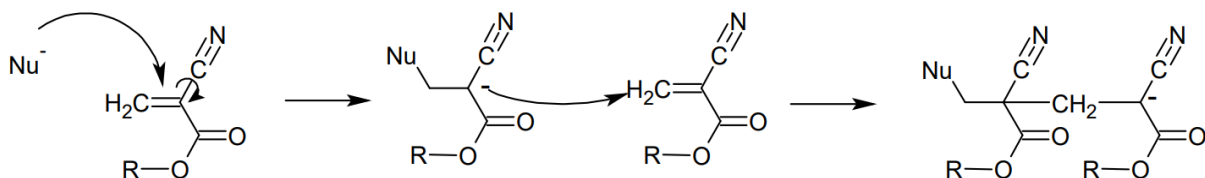
### Chimie de l'adhésif et rhéologie :

Le monomère de cyanoacrylate a pour formule brute :  $C_4H_3O_2NR$  où R est une chaîne aliphatique de formule brute  $C_nH_{2n+1}$ .

La formule développée de ce monomère est donc de la forme présentée ci-dessous.



Cette molécule polymérise par un mécanisme de polyaddition en conditions nucléophiles d'après le mécanisme présenté ci-dessous. Dès qu'il y a présence d'eau (humidité de l'air) la colle va commencer à réticuler en formant des liaisons covalentes.



La présence des groupements cyano et acrylate vont permettre au carbone central d'être très électronégatif ce qui va favoriser la réaction de polyaddition avec la formation du carbanion.

Concernant la rhéologie de ce polymère, celle-ci dépend principalement de la chaîne carbonée de l'ester. En effet, la viscosité du monomère va augmenter avec la taille de cette chaîne carbonée, cette évolution de viscosité est présentée dans le tableau ci-dessous. La faible viscosité est très intéressante pour les applications médicales mais trop faible pour des applications industrielles faisant donc appel à l'utilisation d'épaississants. Le méthyle, éthyle et isopropyl des cyanoacrylates forment un polymère transparent, dur et fragile en général (tests de dureté Rockwell : M65, M58 et R18 resp.). Il est donc possible d'introduire des additifs élastomères pour améliorer la flexibilité du polymère, fragile de base. L'utilisation de plastifiants est aussi envisageable (cyanoacétates, succinates, adipates...).

Groupement	Méthyl	Ethyl	Isopropyl	Allyl	Butyl	Isobutyl	Méthoxy éthy	Ethoxy éthy
Viscosité	2,2	1,3	2,1	2,0	2,1	2,0	2,6	5,0

### Théories de l'adhésion mises en jeu [3]:

Type d'adhésion	Théories de l'adhésion mise en jeu
Polymérisation de la colle	Théorie chimique
Adhésion sur surface lisse	Théorie chimique
Adhésion sur surface rugueuse ou trou (applications médicales ou réparation)	Théorie thermodynamique Théorie de l'ancrage mécanique
Réaction avec un liquide (anionique comme le sang)	Théorie chimique
Adhésion sur des métaux	Théorie des couches de faible cohésion

Les types d'adhésion présentés ci-dessous peuvent être combinés par exemple par le collage sur une surface métallique lisse. Cette liste est non exhaustive car la colle cyanoacrylate est utilisée dans un grand nombre d'applications et met donc en jeu plusieurs théories de l'adhésion.

Il est cependant possible de définir des théories de l'adhésion prédominantes dans toutes ces applications. En effet, la colle polymérisant chimiquement, ce sera la théorie chimique qui sera prédominante pour expliquer la majorité des interactions en jeu dans le collage considéré.

Cette colle étant liquide lorsqu'elle est non polymérisée et en conditions de pression et de température ambiantes, la théorie de mouillage (thermodynamique) pourra rendre compte d'une part non négligeable des interactions dans le cas de comblages ou de réparations avec cette colle sur des surfaces rugueuses ou poreuses car cette colle possède une très bonne mouillabilité.

### Applications [4] [5]:

Les colles cyanoacrylates comptent de nombreuses applications. Elles peuvent être utilisées dans des applications du quotidien ou dans le milieu industriel comme par exemple pour assembler des prototypes de circuits électroniques, modèles réduits, en micro-mécanique ou encore pour réaliser des collages métaux plastiques. Elles sont largement utilisées sur le marché grand public, pour réparer de manière simple et fiable des pièces cassées telles que les céramiques, les plastiques ou les métaux.

Les cyanoacrylates, notamment la cyanoacrylate d'octyle, peuvent être utilisées dans le domaine médical ou vétérinaire. Elles peuvent par exemple remplacer des sutures ou coller des objets métalliques aux os.

Enfin, ces adhésifs sont aussi utilisés pour une utilisation très spécifique en criminalistique: la détection des empreintes digitales. La colle est déposée sur l'objet ayant des empreintes potentielles. En polymérisant avec les traces d'eau, une version solide de l'empreinte est obtenue.

En fonction de leurs applications, les cyanoacrylates possèdent des avantages et des inconvénients.

	<b>Applications industrielles</b>	<b>Applications médicales</b>
<b>Avantages</b>	Possibilités d'utilisation dans large gamme de matériaux, pas d'appareils particuliers, bonne répartition contraintes, étanchéité, bonne résistance fatigue, pas de risque de corrosion, souple ou rigide.	Rapide, simple, sans douleur, barrière microbienne, faibles forces de tensions appliquées, se désagrège seul, occlusif, résistance à l'humidité (mais faible).
<b>Inconvénients</b>	Pas de démontage possible, pièces doivent être conçues spécialement, tenue en température limitée, bonne répartition en surface nécessaire	Plus cher, usage limité à des cas précis (plaies étroites), moins résistant que les points de suture.

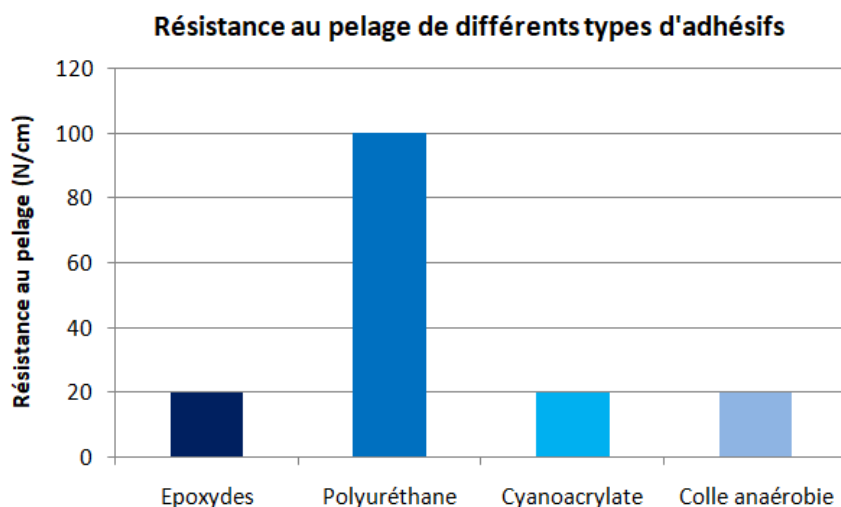
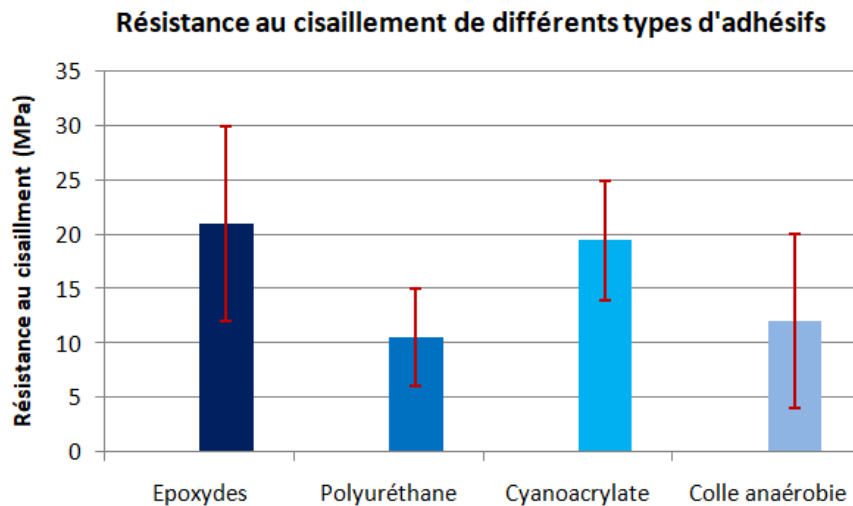
### Tests d'adhérence [6][7][8][9]:

Pour mesurer l'efficacité d'un adhésif, il est nécessaire de mettre en place des tests quantitatifs et reproductibles. Pour évaluer les performances et la durabilité des systèmes collés, il faut donc une grandeur physique permettant de caractériser et valider ou non l'adhérence de l'adhésif choisi. Ce paramètre est mesuré au moyen d'un essai mécanique en appliquant un mode de sollicitation. Il faut choisir minutieusement l'essai car les propriétés d'adhérence dépendent du mode de sollicitation. Il faut donc un essai qui sera représentatif de la sollicitation réelle subie par l'assemblage en respectant la norme décrivant la réalisation de celui-ci.

Il existe différents modes de sollicitations mais ceux utilisés pour les tests d'adhérences sont : la traction, le cisaillement, le pelage, la flexion et le clivage. Les contraintes seront différentes en fonction de la sollicitation.

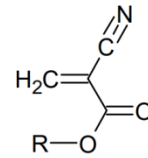
- **Traction** : contraintes appliquées perpendiculairement à l'interface substrat/adhésif afin de mesurer la contrainte pour laquelle la rupture apparaît au niveau de l'interface.
- **Cisaillement** : contraintes appliquées parallèlement à l'interface substrat/adhésif.
- **Pelage** : traction appliquée à l'assemblage, il faut tirer sur l'adhésif collé au substrat et mesurer la force nécessaire au décollage ainsi que l'énergie totale nécessaire.
- **Clivage** : traction locale appliquée à un assemblage, il s'agit d'imposer une déformation à l'éprouvette en insérant un coin de hauteur  $h$  au niveau du joint, afin de propager une fissure.
- **Flexion** : éprouvette soumise à une charge en son centre, la contrainte et la déformation maximale sont utilisées pour déterminer la résistance à la flexion.

Les résultats de deux types d'essais d'adhérence pour la colle cyanoacrylate ont pu être comparés avec d'autres adhésifs. Ces tests sont l'essai de résistance au cisaillement et l'essai de résistance au pelage dont les résultats sont présentés sur les graphiques suivants.

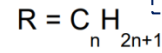


## Histoire de l'adhésif

- Découverte : accidentelle par Harry Coover, breveté en 1942
- 1958 : commercialisé par la compagnie Kodak → « Eastman 310 »
- 1970 : brevet vendu à la société Loctite → « Super Glue »
- Famille des adhésifs à mise en œuvre chimique
- Adhésif anaérobie, très puissant et rapide



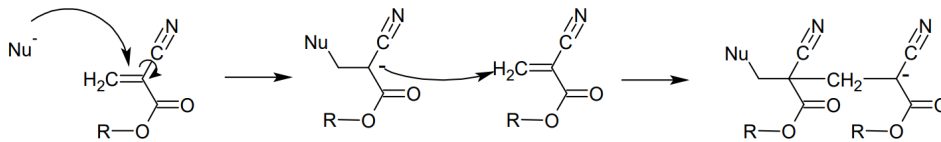
Formule développée du cyanoacrylate



## Chimie de l'adhésif et rhéologie

### Chimie :

- Formule brute :  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{NR}$  où R est une chaîne aliphatique de formule brute  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .
- Polymérisation : mécanisme de polyaddition en conditions nucléophiles, réticulation en présence d'humidité
- Formation de liaisons covalentes



### Rhéologie :

- Dépend de la chaîne carbonée de l'ester
- viscosité augmente avec taille chaîne carbonée
- Introduction d'additifs, plastifiants, épaississants, etc pour modifier les propriétés

## Théorie de l'adhésion

- Polymérisation de la colle → Théorie chimique
- Adhésion sur surface lisse → Théorie chimique
- Adhésion sur surface rugueuse ou trou → Théories thermodynamique et de l'ancrage mécanique
- Réaction avec un liquide → Théorie chimique
- Adhésion sur métaux → Théorie des couches de faible cohésion

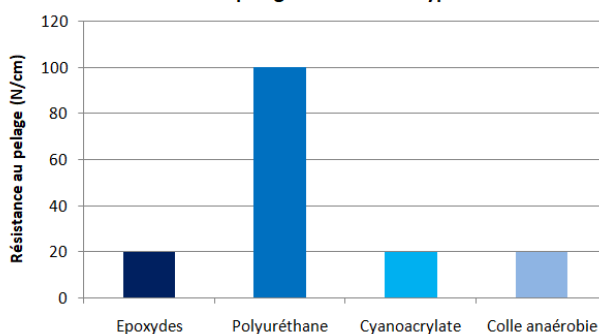
## Applications

- **Applications du quotidien ou industrielles** : utilisation sur large gamme matériaux, bonne répartition des contraintes, étanchéité, etc **mais** pas de démontage possible et tenue en température limitée
- **Application médicales** : rapide, simple, sans douleur, barrière microbienne, résistant à l'humidité, etc **mais** plus cher, usage limité à des cas précis (plaies étroites), moins résistant que les points de suture

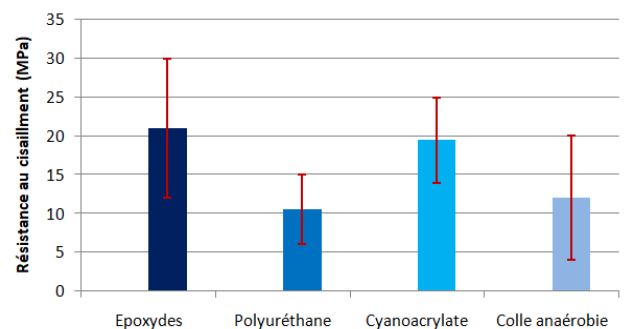
## Tests d'adhérence

- Mesurer l'efficacité de l'adhésif
- Essais mécaniques : différentes sollicitations
  - traction
  - cisaillement
  - clivage
  - pelage
  - flexion

Résistance au pelage de différents types d'adhésifs



Résistance au cisaillement de différents types d'adhésifs



### **Sources :**

- [1] Société Chimique de France, « Cyanoacrylates », 2017,  
<https://www.societechimiquedefrance.fr/Cyanoacrylates.html>
- [2] Polymer Properties Database, « Cyanoacrylate Adhesives », 2015-2020,  
<https://polymerdatabase.com/Adhesives/Cyanoacrylate%20Adhesives.html>
- [3] « Fascicule :Adhésion et Adhérence des Matériaux », M.AUFRAY, 4/02/2019,  
<http://maelenn.aufray.free.fr/cours/fascicule-cours-adhesion-site-web.pdf>
- [4] ADHESIVES, GLUES AND SEALANTS, « Cyanoacrylate adhesives and cyanoacrylate glue »,  
<https://www.adhesiveandglue.com/cyanoacrylate-adhesive.html>
- [5] HANDBOOK OF ADHESIVES, Third Edition Edited by Irving Skeist, article sur les cyanoacrylates p464-477
- [6] Techniques de l'Ingénieur, « Les colles et adhésifs », REF TBA2250, 2019
- [7] Techniques de l'Ingénieur, « Collage des matériaux - Caractéristiques, mise en oeuvre des colles », REF BM7616 V1, P.COGNARD, 2002
- [8] Université de Haute Alsace, « Caractérisation et modélisation de l'adhérence dans les assemblages collés », Jean-Baptiste SAUVAGE, 18/04/2017,  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01509896/document>
- [9] AFNOR Adhésifs - Essai de pelage pour un assemblage collé flexible-sur-rigide. Norme française NF 28510, Mai 2014.

### **Logiciel utilisé :**

- ChemSketch

