

Fascicule :  
Adhésion et Adhérence des Matériaux

Maëlen AUFRAY

4 février 2019

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Définitions

#### 1.1.1 Adhésion

L'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque l'on met en contact intime deux matériaux. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques.

#### 1.1.2 Adhérence

L'adhérence est la force ou énergie nécessaire pour séparer deux matériaux réunis par une surface commune.

# Chapitre 2

## Les théories de l'adhésion

Adhésion est un terme utilisé dans de multiples domaines, chaque domaine possédant sa propre théorie. Il existe donc plusieurs modèles complémentaires (et parfois contradictoires). Nous allons donc étudier les différents modèles dans le cas d'un substrat recouvert d'un revêtement quelconque.

### 2.1 La théorie de l'ancrage mécanique

La théorie de l'ancrage mécanique, initiée par Mac BAIN dès 1926, est la plus ancienne des théories de l'adhésion. Ce modèle considère que l'origine de l'adhésion provient d'un ancrage physique du polymère dans les aspérités présentes à la surface du substrat. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces. Ce mécanisme n'est donc applicable que lorsqu'il existe un contact intime entre les deux matériaux et que le revêtement mouille bien la surface du substrat afin de pouvoir pénétrer les anfractuosités de sa surface. Par exemple le traitement sulfochromique possède la particularité de former une couche d'oxyde poreuse : ceci décuple l'aire de contact entre le revêtement si il est initialement liquide et le substrat métallique, favorisant ainsi l'ancrage mécanique. Cette explication est réaliste, comme l'a montré ARROWSMITH en déposant un polymère époxyde sur une surface de cuivre plus ou moins rugueuse. Mais l'adhésion sur des surfaces parfaitement lisses suppose d'autres théories.

### 2.2 La théorie électrique

La théorie électrique a été développée par DERYAGIN et COLL. À la surface de couches d'oxydes à caractère ionique, les hétérogénéités chimiques et les défauts de surface aboutissent à la formation de charges électrostatiques. Le système polymère/substrat métallique est alors assimilé à un condensateur plan dont

les armatures seraient les deux couches électriques formées au contact des deux surfaces. Il convient cependant de remarquer que ces interactions électrostatiques ne peuvent jouer qu'un rôle mineur dans les forces globales d'adhésion, même si les travaux de BOIZIAU et LECAYON ont décrit de manière suffisamment précise le processus de formation de l'interface polymère/métal, pour proposer une modélisation qualitative des mécanismes réactionnels, dans le cas notamment du polyacrylonitrile sur le nickel. Par contre, dans de nombreux cas où l'adhésion est très forte, l'électrisation des surfaces n'a pas pu être mise en évidence de prime abord.

## **2.3 La théorie de la diffusion**

La théorie de la diffusion a été proposée par VOYUSKII. Elle s'applique aux matériaux polymères compatibles (c'est à dire lorsqu'au moins un monomère est soluble dans l'autre monomère), en particulier à l'autoadhésion, lors du contact de deux matériaux de même nature, comme le caoutchouc. Dans cette théorie, l'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des pré-polymères dans l'autre. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment, depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second. Cette adhésion est contrôlée par les phénomènes de diffusion, c'est pourquoi elle implique la compatibilité des matériaux.

## **2.4 La théorie thermodynamique**

### **2.4.1 Définition**

Cette théorie, aussi appelée théorie du mouillage, a été initiée par SHARPE et SCHONHORN. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaisons de type Van der Waals,) existant à l'interface. Ces liaisons intermoléculaires sont faibles et non dirigées. Elles ont un champ d'action de l'ordre des distances intermoléculaires. De ce fait, pour qu'elles s'établissent, il est nécessaire de créer un bon contact entre les deux surfaces, c'est-à-dire que le polymère doit parfaitement mouiller le substrat. L'apparition de cette théorie a entraîné de nombreuses modifications dans le milieu des adhésifs, car elle a mis en évidence l'importance de la structure et de la composition physico-chimique des surfaces des matériaux mis en contact. Parmi ces modifications, nous pouvons noter l'apparition des traitements de surface, des primaires d'adhésion et la modification chimique des adhésifs qui ont pour but d'augmenter le nombre de sites actifs par

TABLE 2.1 – Différents types de liaisons

type de liaison	nom des liaisons	descriptif de la liaison	énergie ( $k.J.mol^{-1}$ )	distance d'interaction
Inter-atomiques	métallique	Cette liaison résulte d'une mise en commun de tous les électrons de valence occupant des niveaux d'énergie délocalisés sur tout le volume du métal	110 à 350	0,1 à 0,3 nm
	covalente	La liaison est assurée par 2 électrons qui attirent à la fois les 2 noyaux et les maintiennent unis. Cette liaison est très directionnelle	200 à 800	0,1 à 0,2 nm
	ionique	Cette liaison est due à des forces électrostatiques entre ions positifs et négatifs ; elle est non directionnelle. La liaison ionique pure n'existe pas, car il y a toujours une composante covalente	355 à 1050	0,1 à 0,2 nm
Inter-moléculaires (ou de Van der Waals)	liaison hydrogène	Cette liaison a lieu entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison avec un autre atome. Cette liaison a lieu la plupart du temps entre deux molécules différentes, mais aussi parfois entre deux atomes d'une même molécule : elle peut être classée entre les liaisons inter atomiques et les liaisons inter moléculaires	10 à 40	0,25 à 0,5 nm
	Debye	Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit	$\sim 2$	0,4 à 0,5 nm
	Keesom	Ces interactions se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent. Elles sont électrostatiques et importantes en raison de la présence de charges électriques localisées. Les molécules présentant ce type d'interactions auront tendance à s'orienter les unes par rapport aux autres de façon à ce que leurs pôles respectifs s'attirent les uns les autres	4 à 21	$\sim 0,3$ nm
	London	Ces interactions se produisent entre molécules ne disposant pas de dipôle permanent. Des dipôles instantanés (déséquilibres momentanés de la distribution électronique) peuvent alors apparaître. Dans le modèle quantique de l'atome, on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons, ceux-ci se déplaçant en permanence. Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents. Pour les molécules non polaires, ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul. Mais à un instant donné, à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique, ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule. Ce dipôle instantané va d'ailleurs induire d'autres dipôles instantanés sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide	4 à 42	0,3 à 0,4 nm

rapport au substrat.

## 2.4.2 Différents types de liaisons et caractéristiques

Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Les différents types de liaisons sont rassemblés dans le tableau 2.1.

## 2.4.3 Énergie de surface et tension superficielle des liquides

La tension superficielle ( $\gamma$ ) est l'énergie nécessaire pour rompre les interactions interatomiques et/ou intermoléculaires, car les atomes de surface ont moins de voisins que les atomes dans le volume (possèdent une énergie supérieure). Elle est également appelée énergie de surface ou tension de surface. L'énergie de surface est divisée en 2 composantes suivant l'équation ci-dessous :

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^{nD}$$

$\gamma_L^D$  : énergies de surface Dispersives (liaison type London entre 2 molécules non-polaires)

$\gamma_L^{nD}$  : énergies de surface non-Dispersives (liaison H, dipolaires -Debye, Keesom-, acido-basique)

TABLE 2.2 – Tension superficielle de quelques liquides

Matériau	Température [°C]	$\gamma_l$ [ $mJ.m^{-2}$ ]
Au	1040	1000
Hg	20	484
PbO	900	132
Verres	1000	225-290
TiO <sub>2</sub>	1500	500
FeO	1420	585
Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1500	570
SiO <sub>2</sub>	1800	307
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2080	700
SiC	1500	2030
Éthanol	20	21,4
Décane	20	24
Acétone	20	24
Éthylèneglycol	20	47,9
Diiodométhane	20	50,8
Formamide	20	58,3
Glycérine	20	64
H <sub>2</sub> O	20	72,8

Le tableau 2.2 recense la tension superficielle de quelques liquides :

Ces valeurs ne sont pas gravées dans le marbre : elles dépendent entre autres de la méthode utilisée pour les mesurer. Voici donc quelques exemples permettant de mesurer la tension superficielle des liquides.

### Méthode capillaire

Une des méthodes de mesure consiste à faire monter un liquide dans un tube capillaire pour déterminer la tension superficielle du liquide étudié (cf. figure 2.4.3). À l'inverse, la loi de Jurin donne la hauteur à laquelle un liquide monte dans un tube capillaire.

$$\gamma_L = \frac{r \cdot \rho \cdot h \cdot g}{2 \cos \theta} \text{ en } [N \cdot m^{-1}]$$

avec

$r$  = rayon du capillaire [m]

$\rho$  = masse volumique du liquide [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

N.B. on considère  $\rho_{air} \ll \rho_{liq}$

$h$  = hauteur du liquide [m]

$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  (accélération de la pesanteur)

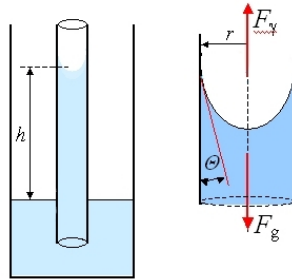


FIGURE 2.1 – Méthode capillaire (mesure de tensions superficielles)



FIGURE 2.2 – Schéma de l’anneau de Noüy

$\theta$  = angle de contact entre liquide et capillaire [°]

### Anneau de Noüy

Une autre méthode est l’anneau de Noüy (cf. figure 2.4.3).

$$\gamma_L = \frac{i \cdot F}{4 \cdot \pi \cdot R} \text{ en } [N \cdot m^{-1}]$$

avec

R = rayon de l’anneau [m]

F = force appliquée pour relever l’anneau [N]

i = facteur de correction lié à la forme de l’anneau

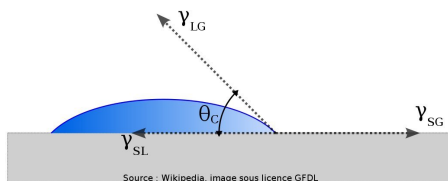


FIGURE 2.3 – Angle dièdre

### Goutte tombante

Enfin la goutte tombante permet également de mesurer la tension superficielle des liquides.

$$\gamma_L = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot f} \text{ en } [N \cdot m^{-1}]$$

avec

$m$  = masse de la goutte [kg]

$r$  = rayon du capillaire [m]

$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  (accélération de la pesanteur)

$f$  = facteur de correction N.B. ce facteur de correction a une forme assez complexe et est estimé à partir de valeurs tabulées (Harkins et Brown)

### 2.4.4 Équilibre énergétique à l'interface substrat/liquide

Un angle dièdre formé par deux interfaces contiguës à leur intersection apparente (cf figure 2.4.4) : il est mesuré à l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. L'angle dièdre ainsi mesuré rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité (cf. paragraphe sur la goutte sessile). Ainsi, en utilisant  $\neq$  liquides de référence, il est possible de déterminer l'énergie d'une surface solide.

#### Équation de Young

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta_C \text{ et } \gamma_{SG} = \gamma_S - \pi_e$$

$\gamma_{SG}$  : tension superficielle de (S) en présence de la phase gazeuse (G) saturée

$\gamma_{SL}$  : tension interfaciale entre (S) et (L)

$\gamma_{LG}$  : tension superficielle de (L) en présence de sa vapeur (G) =  $\gamma_L$



$\pi_e$  : pression d'étalement ( $\searrow$  de  $\gamma_S$  due à la vapeur adsorbée de L)

### Équation de Dupré

$$W_{SL} = -\Delta G_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

$W_{SL}$  : énergie réversible d'adhésion ( $=W_A$ )

En considérant deux phases (S) et (L) en état de contact et en équilibre

### Équation de Good-Girifalco-Fowkes

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{nD} \implies W_{SL} = 2(\gamma_L^D + \gamma_S^D)^{1/2} + W_{SL}^{nD}$$

$W_{SL}$  : énergie réversible d'adhésion

### Équation de Dupré-Young

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta_C)$$

## 2.4.5 Méthode de mesure de tensions superficielles

### Lame de Wilhelmy

La lame de Wilhelmy (figure 2.4.5) peut être utilisée pour déterminer l'énergie de surface de la lame (cad d'un solide) en la plongeant dans une série de liquides connus ou alors déterminer la tension de surface d'un liquide en plongeant une lame dont les caractéristiques sont connues dans ce liquide.

### Goutte sessile

Enfin la méthode de la goutte sessile (également appelée méthode de la goutte posée) permet de mesurer l'angle dièdre formé entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. En déposant une série de liquides sur le substrat étudié, il est possible de déterminer les composantes polaires et apolaires de l'énergie de surface du solide étudié suivant les approches décrites dans les paragraphes suivants.

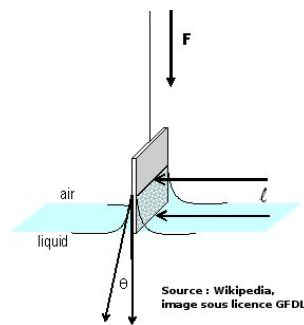


FIGURE 2.4 – lame de Wilhelmy

**En pratique ... Approche de Fowkes**  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} - I_{SL}^n$

**En pratique ... Approche de Owens et Wendt**  $W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^{nD} \cdot \gamma_L^{nD}}$

**En pratique ... Approche de Neumann**  $\cos \theta = \frac{(0,015 \cdot \gamma_{SG} - 2,00)\sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} + \gamma_{LG}}{\gamma_{LG}(0,015\sqrt{\gamma_{SG} \cdot \gamma_{LG}} - 1)}$

**En pratique ... Approche de Wu**  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4\frac{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D}{\gamma_L^D + \gamma_S^D} - 4\frac{\gamma_L^{nD} \cdot \gamma_S^{nD}}{\gamma_L^{nD} + \gamma_S^{nD}}$

**En pratique ... Approche de Zisman**  $\cos \theta = 1 + b(\gamma - \gamma_C)$

$\gamma_C$  : énergie de surface critique de la phase solide (calculé par extrapolation pour  $\theta = 0$ )

b : constante empirique

## 2.5 La théorie des couches de faible cohésion

BIKERMAN a constaté la présence de couches de faible cohésion lors de l'analyse des zones de rupture des joints collés. Ses conclusions s'appliquent principalement dans le cas d'une adhésion polymère/métal, et sont souvent présentées comme une théorie de l'adhésion par abus de langage. L'auteur considère que les forces interfaciales sont toujours plus fortes que la force de cohésion d'une des nombreuses couches composant l'assemblage. Il s'ensuit que la rupture aura

toujours lieu dans la couche dont la force de cohésion est la plus faible, appelée couche de faible cohésion. La composition de cette couche peut varier. Les causes de cette variation sont nombreuses. Citons :

- de l'air piégé à l'interface du fait d'un mauvais mouillage entre le polymère et le substrat lors de la mise en œuvre, ou du fait d'une trop grande rugosité du substrat
- des substances contenues dans l'adhésif ou le substrat (additifs du polymère ou éléments alliés du métal, impuretés du métal ...) qui ont migré vers l'interface
- des produits de réaction entre un ou plusieurs constituant(s) présent(s) à l'interface.

La présence de cette couche de faible cohésion dans un système permet à BIKERMAN d'expliquer la plupart des défauts d'adhérence. Les surfaces métalliques oxydées, voire hydroxydées possèdent des sites acides et/ou basiques. La liaison d'un site acide avec un site basique est alors l'une des principales causes des phénomènes d'adhésion entre polymères et substrats métalliques.

## 2.6 La théorie chimique

### 2.6.1 Définition

La théorie chimique a été proposée par BUCHAN et RAE. Ce processus a plus particulièrement été mis en évidence dans le cas de l'adhésion du caoutchouc sur le laiton. En effet, il a été montré que le caoutchouc se lie au cuivre par l'intermédiaire de l'agent de vulcanisation (le soufre) en formant un pont sulfure. L'adhésion est basée ici sur la formation de liaisons chimiques iono-covalentes. Ces liaisons sont parmi les plus fortes (jusqu'à  $1000 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons type Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (0,15 nm à 0,24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux et donc, là encore, un bon mouillage. De nombreuses études montrent que l'adhésion entre deux matériaux est largement favorisée par l'absence d'impuretés à la surface des substrats pouvant bloquer l'action des espèces susceptibles d'établir des liaisons fortes. Par conséquent, il est intéressant de promouvoir, à la surface du substrat, la présence d'espèces réactives vis-à-vis d'un revêtement polymère tout en empêchant la présence des espèces "indésirables". Ceci est couramment réalisé à l'aide de traitements thermiques, physiques, ou chimiques appropriés à la nature du subjectile. Cependant, bien que de nombreuses améliorations soient observées sur le fer, l'aluminium, le titane ou le cuivre, les mécanismes responsables de l'adhésion ne sont pas toujours clairement élucidés.

La théorie de la liaison chimique est malgré tout considérée comme une justification majeure de l'adhésion, surtout dans le cas des systèmes polymère/métal ou oxyde métallique.

### 2.6.2 Cas des interactions acide/base

Les interactions acide-base sont un cas particulier de la théorie chimique d'adhésion. Les notions telles que l'électronégativité ou la nucléophilicité permettent d'explicitier un grand nombre de phénomènes dans le domaine de la chimie des surfaces. Ces notions sont alors très utilisées et découlent toutes de la définition générale de l'acido-basicité. Les interactions acide-base sont expliquées par deux théories :

- Pour Brönsted et Lowry, un acide est un donneur de proton et une base un capteur de proton : une amine  $R - NH_2$  est donc une base de Brönsted, capable de capter un proton pour former l'ion  $R - NH_3^+$  (acide conjugué de  $R - NH_2$ ).
- Pour Lewis, un acide est un accepteur de doublet d'électrons et une base un donneur de doublet d'électrons : l'aluminium dans le chlorure d'aluminium  $AlCl_3$  est alors un acide de Lewis. L'atome d'aluminium ne satisfait pas à la règle de l'octet, car il n'y a que 6 électrons sur la couche externe : il possède alors une lacune électronique sur sa couche externe. Cette dernière notion est la plus large et permet d'associer un caractère acide ou basique à des entités inclassables suivant les autres critères. Par exemple les sels des métaux de transition ont un caractère acide suivant Lewis grâce aux orbitales vacantes présentes sur l'atome métallique, ce qui leur permet d'accepter un doublet d'électrons.

En chimie organique c'est la notion d'acide et base selon Lewis qui est retenue. Ainsi un acide selon Brönsted est aussi un acide selon Lewis (mais un acide de Lewis n'est pas forcément un acide de Brönsted).

- Par définition, un acide est donc une entité capable de capter un doublet d'électrons ; c'est un centre possédant une orbitale vacante : le proton  $H^+$ , les métaux de transition et leurs sels, les cations...
- Une base est une entité qui peut céder un doublet d'électrons : les anions, les hétéroatomes portant des doublets non partagés, les doublets  $\Pi$  ...

### 2.6.3 Échelle de Drago

DRAGO a quantifié l'énergie des interactions de Lewis en attribuant à chaque partenaire (a et b) deux coefficients (C et E). C exprime la tendance à former une liaison covalente ( en  $\sqrt{kJ.mol^{-1}}$  ) et E la tendance à former une liaison électrostatique ( en  $\sqrt{kJ.mol^{-1}}$  ). Les valeurs de chacun des paramètres sont déduites de

l'énergie de réaction ( $\Delta H_{AB}$ ) entre des bases et des acides organiques en solution dans un solvant neutre. Ces coefficients sont reliés à l'énergie de réaction, par :

$$-\Delta H_{AB} = E_A \cdot E_B + C_A \cdot C_B$$

Les paramètres E et C sont obtenus empiriquement pour avoir la meilleure corrélation avec l'expérience. L'iode est choisi comme référence ( $E_A = C_A = 1$ ). FOWKES a été le premier à appliquer ces théories aux propriétés de surface des matériaux. Il a proposé de calculer le travail d'adhésion WAB à partir de l'enthalpie d'interaction par l'équation suivante :

$$W_{AB} = -f \cdot n \cdot \Delta H_{AB}$$

Où,  $f$  est le facteur de conversion d'enthalpie en énergie libre de surface

$n$  est le nombre de groupes fonctionnels acides ou basiques accessibles par unité d'aire à la surface du solide.

## 2.6.4 Échelle de Gutmann

GUTMANN définit la propriété "d'accepteur-donneur d'électrons" d'une entité par un nombre donneur DN et un nombre accepteur AN associés à l'enthalpie de réaction du composé étudié avec une base (oxyde de triéthylphosphine  $(Et)_3PO$ ) ou un acide (pentachlorure d'étain  $SbCl_5$ ) de référence. La valeur 100 est arbitrairement attribuée à l'enthalpie de réaction de  $SbCl_5$  avec  $(Et)_3PO$ . L'énergie de la liaison s'exprime alors par :

$$\Delta H_{AB} = \frac{AN_1 \cdot DN_2 + AN_2 \cdot DN_1}{100}$$

Cette approche considère qu'un composé peut être amphotère : il possède à la fois les propriétés des acides et des bases. Mais la plupart des métaux ne sont pas stables thermodynamiquement lorsqu'ils sont sous forme métallique. Ils réagissent alors avec le milieu ambiant et s'oxydent. Il devient alors indispensable de traiter en particulier le cas des oxydes dans les réactions acido-basiques.

## 2.6.5 Cas des oxydes

Selon BOLGER, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique " Is ou IEPS (Iso Electric point for the surface) " ou point de charge nulle " PCN ou PZC (Point of Zero Charge) ", défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement. La différence entre le PZC et l'IEPS est basée sur le phénomène d'adsorption spécifique. On peut considérer que si la grandeur mesurée ne dépend pas de la solution utilisée pour la mesurer (pH, concentration, nature des ions), alors on a affaire à un

PZC. Dans le cas contraire, c'est un IEPS que l'on mesure. Par exemple, quand la mesure de goutte sessile à deux liquides est utilisée, on considère en général qu'il n'y a pas adsorption des ions de cette goutte et que la goutte déplace complètement l'alcane qui sert de deuxième liquide. Bien qu'il y ait encore des discussions à ce sujet, on est en présence d'un PZC. Au contraire, dans les mesures de potentiel d'écoulement (streaming potential), la solution joue un rôle important et c'est un IEPS que l'on mesure. Enfin, la charge nette ( $\sigma$ ) se définit grâce au pH de la solution aqueuse dans laquelle la surface métallique existe, dans un état électriquement neutre (c'est à dire  $[M - OH_2^+ \text{ surf}] = [M - O^- \text{ surf}]$ ) et au PZC.

Si  $pH < PZC$  alors la charge nette  $\sigma$  est positive

Si  $pH > PZC$  alors la charge nette  $\sigma$  est négative

Il existe plusieurs méthodes expérimentales permettant de décrire l'état acido-basique de la surface : la mesure du potentiel d'écoulement, la photoélectrochimie, la mesure de l'angle de contact, et la spectroscopie XPS. Typiquement, l'aluminium possède une zone acide et une zone basique, bien que son point de charge nulle varie avec la composition (chimique et cristallographique) de son oxyde. De plus, BOLGER utilise le point isoélectrique et la constante d'acidité (pKa) du polymère, pour classer qualitativement les interactions acide-base en définissant un paramètre " $\Delta$ ". Ce paramètre représente la probabilité d'avoir une réaction ionique ou non ionique, associée à la formation d'une liaison hydrogène. Il s'écrit :  $\Delta A = IS - pKa(A)$  pour une surface basique et un polymère "acide"  $\Delta B = pKa(B) - IS$  pour une surface acide et un polymère "basique"

Des valeurs positives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  signifient que l'interaction est de type ionique, tandis que de grandes valeurs négatives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  signifient que les forces ioniques sont négligeables, et que les forces de dispersion (interactions faibles) dominent. BOLGER souligne cependant que de grandes valeurs positives de  $\Delta A$  et  $\Delta B$  peuvent avoir des conséquences catastrophiques sur l'adhésion, car elles mènent souvent à une attaque chimique (corrosion) de la surface.

Il est enfin possible de déterminer l'acido-basicité locale, par dénombrement et caractérisation des sites réactifs (acide ou base, de Brønsted et/ou de Lewis). Cette description peut se faire à l'aide de diverses méthodes : spectroscopies microscopiques  $\mu - XPS$  et  $\mu - FTIR$ , microscopie de force atomique.

## 2.7 La théorie rhéologique

La théorie rhéologique prend en compte les phénomènes de dissipation d'énergie au cours des tests mécaniques (par exemple le test de pelage), et donc déformations viscoélastiques ou plastiques dissipatives. Cette théorie va ainsi essayer de les quantifier afin de pouvoir revenir à l'énergie d'adhésion. Elle s'applique

plutôt dans le cas des élastomères et a été initiée par A. N. Gent, R. P. Petrich, et J. Schultz au début des années 1970.

## **2.8 La théorie de la dissipation moléculaire**

La théorie de la dissipation moléculaire considère la dissipation d'énergie dans la force nécessaire à la rupture d'un assemblage. En effet, il a été démontré que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre les noeuds de réticulation d'un réseau polymérique. Cet effet va à l'encontre de la théorie rhéologique, lorsque la vitesse de sollicitation est quasi-nulle (effet entropique). Cet effet est attribué à une variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la séparation des substrats. Cette théorie a été initiée par G.J. Lake et A.G. Thomas en 1967.

# Chapitre 3

## Les tests d'adhérence

### 3.1 Définitions

#### 3.1.1 Interface / Interphase

Une interface est une surface séparant deux milieux (2 matériaux) dont les propriétés physiques ou chimiques changent brusquement : l'interface est donc ici un plan. Cette première approche est une simplification de la réalité. En fait, nous verrons que les interactions entre le substrat et le revêtement n'ont pas toujours lieu sur un plan, mais peuvent avoir lieu dans un volume : l'interphase. Une interphase est donc une interface d'épaisseur non nulle (éventuellement avec gradient de propriétés).

#### 3.1.2 Rupture adhésive / cohésive

Une rupture adhésive est une rupture à l'interface substrat/revêtement, alors que la rupture cohésive a lieu dans un des matériaux (le plus souvent l'adhésif, mais éventuellement l'un des substrats) et non à l'interface adhésif/substrat.

#### 3.1.3 Initiation / Propagation de rupture

À savoir absolument identifier lors des tests d'adhérence, en comparant les données expérimentales (courbes/valeurs mesurées) au faciès de rupture (ou étude des deux surfaces présentes après la rupture : cette étude permet entre autres de déterminer si la rupture est adhésive ou cohésive et donc si le test effectué était vraiment un test d'adhérence !).



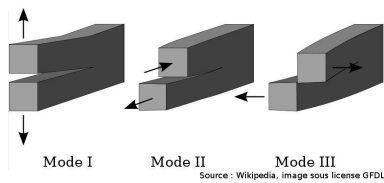


FIGURE 3.1 – Les différents modes de rupture

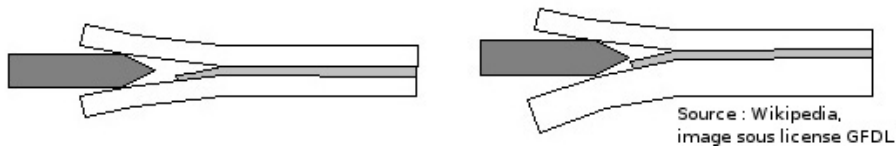


FIGURE 3.2 – Tests de clivage : double levier symétrique et asymétrique

### 3.1.4 Les différents modes de rupture

Il faut savoir différencier les trois modes de rupture (cf figure 3.1.4) :

- Le clivage (I)
- Le cisaillement longitudinal (II)
- Le cisaillement transversal (III)

### 3.1.5 Les différents tests d'adhérence

Il existe de nombreux tests d'adhérence, souvent normés ! La liste ci-dessous n'est donc pas exhaustive, mais présente les principaux tests d'adhérence classés par type de contrainte appliquée (cf figures 3.1.5, 3.1.5, 3.1.5, et 3.1.5).

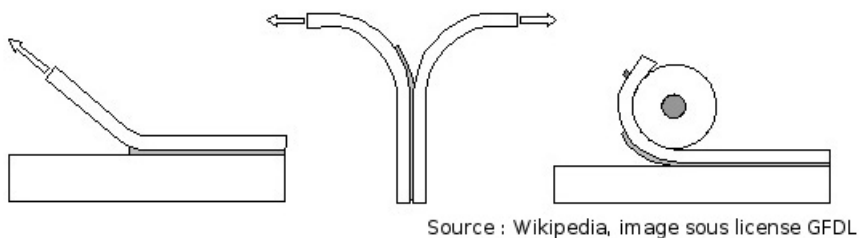


FIGURE 3.3 – Tests de pelage

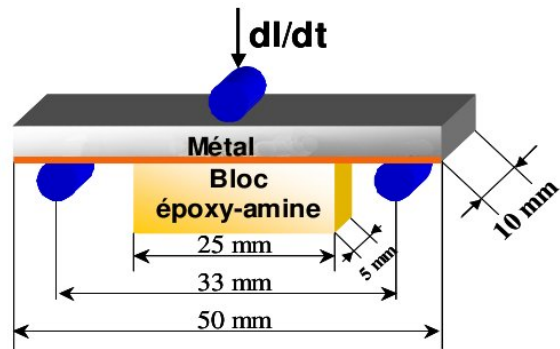
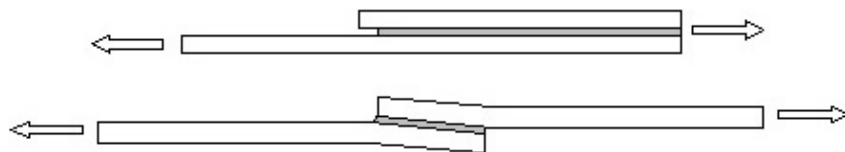


FIGURE 3.4 – Test de flexion trois points



Source : Wikipedia, image sous license GFDL

FIGURE 3.5 – Test de cisaillement

# Chapitre 4

## Les différentes classes d'adhésifs

### 4.1 Formulation

Les adhésifs polymères sont formés d'une base (polymère simple ou mélange de polymères), d'additifs (plastifiants, tackifiants, cires cristallines, agents épaississants, fluidifiants, "thixotropants", lubrifiants, agents de démoulage, colorants, stabilisants ...) et de charges organiques ou minérales.

### 4.2 Différentes classes d'adhésifs

La présentation des différents adhésifs se veut (dans la limite du possible) exhaustive. Si cette présentation est un "catalogue" d'adhésif, le classement des nombreuses colles disponibles semble nécessaire. Ce classement pourrait se faire selon le type de polymère, la forme de la colle ou son mode de durcissement (thermofusible, solvant, réaction) : nous choisirons ici la mise en œuvre des adhésifs.

#### 4.2.1 AMOP = Adhésifs à Mise en Œuvre Physique

Les adhésifs à mise en œuvre Physique (AMOP) durcissent soit par évaporation de solvant (cas des colles initialement liquides), soit par refroidissement (cas des colles initialement solides) : ce sont donc obligatoirement des polymères thermoplastiques.

#### AMOP liquide - Colles solubilisées dans l'eau

La plupart des colles solubilisées dans l'eau sont des colles naturelles, comme la colophane (issue du pin), l'amylopectine (qui constitue environ 75 % de l'ami-

don), la cellulose, l'albumine et la caséine qui sont d'origine animale, le bitume (d'origine minérale), le Poly(éthylène glycol) ou PEG (seul adhésif de synthèse présenté ici).

### **AMOP liquide - Cas des émulsions**

Lorsque l'eau et les particules de colle ne sont pas miscibles, on ne parle plus de colles solubilisées dans l'eau, mais d'émulsions. Entrent dans cette catégorie : le polyacétate de vinyle, les acétate de vinyle copolymérisables avec acryliques ou anhydrides (et en règle générale les polymères vinyliques) ainsi que les émulsions de polyacrylates.

### **AMOP liquide - Colles à solvant**

Les colles suivantes sont également des AMOP liquides dont le solvant est organique. Le caoutchouc, le polyisobutène, les polydiènes et les polyuréthanes thermoplastiques sont des colles à solvant. N.B. Les polychloroprènes et certains polyuréthanes thermoplastiques sont appelés colles contact à cause de leur mise en œuvre particulière.

### **AMOP solide - Colles thermofusibles**

Les colles thermofusibles sont essentiellement des dérivés du polyéthylène (copolymérisation radicalaire ou greffage), des polyamides, des polyesters et des polyuréthanes. Elles sont généralement appliquées au pistolet.

### **AMOP solide - Adhésifs sensibles à la pression**

Les Adhésifs Sensibles à la Pression sont couramment appelés PSA (Pressure sensitive adhesive) : cette catégorie regroupe les films, rubans adhésifs et dérivés. Les polyacrylates, polydiènes/polyvinyliques, polymère triblocs styrène-isoprène-styrène et styrène-butadiène-styrène sont utilisés comme PSA.

## **4.2.2 AMOC = Adhésifs à Mise en Œuvre chimique**

Les adhésifs à mise en œuvre chimique (AMOC) durcissement par réaction de polymérisation : le polymère ainsi formé peut être un thermoplastique ou un thermodurcissable et la classification suivante a été choisie en fonction du procédé d'activation de la polymérisation.

### **Durcissement par mélange des composants**

Les colles bi-composants polymérisent par mélange des composants. Si cette mise en œuvre est la première qui vient à l'esprit dans le domaine des polymères, ce type de colles n'est pas si fréquent (probablement à cause de la stœchiométrie qui est difficile à respecter). On trouve parmi les colles bi-composants des poly-époxydes, des polyuréthanes, des polyesters et des acryliques.

### **Durcissement par apport de chaleur**

Dans le durcissement par apport de chaleur, la réaction de polymérisation ne commence qu'à une température donnée. Là encore, ce type de mise en œuvre est bien connu. Il faut noter que des colles monocomposant et bi-composants peuvent polymériser par apport de chaleur et que les colles présentées ci-dessus comme polymérisables dès le mélange des composants nécessitent une température de polymérisation proche de la température ambiante. Si les polyépoxydes peuvent être mono ou bi-composants et peuvent durcir par apport de chaleur, les autres colles de ce type sont toutes bi-composants : nous pouvons citer les phénol-formol, les phénoliques et les polyamides.

### **Durcissement aux UV**

Les colles durcissant aux UV sont réservées au collage des matériaux transparents aux UV ! Dans cette catégorie se trouvent des adhésifs acryliques, des polyesters et des polyuréthanes avec doubles liaisons.

### **Durcissement à l'humidité de l'air**

Certaines colles polymérisent grâce à l'eau contenue dans l'atmosphère : idéalement, l'humidité de l'air doit alors être de 65 %. des exemples d'adhésifs durcissant grâce à l'humidité de l'air sont les polyuréthanes et silicones ainsi que les bases ester de l'acide cyanoacrylique.

### **Durcissement par effet catalytique et sous exclusion d'air/oxygène**

Enfin il a été remarqué un effet catalytique des métaux sur certaines réactions de polymérisation donnant naissance à des adhésifs durcissant par effet catalytique et sous exclusion d'air/oxygène : il s'agit des adhésifs diacrylates.

## **4.3 Annexes**

TABLE 4.1 – Liste non-exhaustive d'adhésifs

Nom	Acronyme	Classe
Acétate de cellulose	CA	Ester de cellulose
Nitrate de cellulose = nitro-cellulose	CN	Ester de cellulose
Phénol-formaldéhyde	PF	polymère phénolique
Polyamide	PA	Polyamide
Polycarbonate	PC	Polyester
Polydiméthylsiloxane	PDMS	Polysiloxane
polyétheréthercétone	PEEK	Polycétone
Polyéthylène	PE	Polyoléfine
Polyéthylène oxyde	PEO	Polyéther
Polyéthylène glycol	PEG	Polyéther
Polyéthylène téréphtalate	PET	Polyester
Polyimide	PI	Polyimide
Polyisocyanate	PI	Polyamide
Polyacrylonitrile	PAN	Polymère vinylique
Polybutadiène	PBD	Polymère diène
Polyacrylate de méthyle	PMA	Polymère vinylique
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	Polymère acrylique
Polyoxyméthylène	PMO	Polyéther
Polypropylène	PP	polyoléfine
Polysiloxane	silicones	Polymères inorganique
Polystyrène	PS	Polymère vinylique
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	Polymère vinylique
Polyacétate de vinyle	PVAc	Polymère vinylique
Polychlorure de vinyle	PVC	Polymère vinylique
Polyépoxydes	EP	Polyépoxydes
Polyuréthanes réticulés	PUR	Polyuréthanes
Polyuréthanes thermoplastiques	TPU	Polyuréthanes

TABLE 4.2 – Propriétés de quelques adhésifs

Nom	Acronyme	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
Polyéthylène	PE-LD	-100	120
Polyéthylène	PE-HD	-70	135
Polyoxyméthylène	POM		175 à 180
Polypropylène	PP	-30	165
Polyamide	PA-12	40 à 80	180
Polyamide	PA-11	40 à 80	186
Polyamide	PA-6	40	220 à 230
Polyamide	PA-66	50	260
Polyacétate de vinyle	PVAc	30	
Polychlorure de vinyle	PVC	85	190
Polystyrène	PS	100	
Polyméthacrylate de méthyle	PMMA	105	
Polycarbonate	PC	155	235
Polyéthylène téréphtalate	PET	69	256
Polytétrafluoroéthylène	PTFE	-20	327
polyétheréthercétone	PEEK	143	335

# Chapitre 5

## La réalisation de collages

### 5.1 Avantages et inconvénients du collage

Voici une liste non exhaustive des avantages du collage :

- Assemblage de matériaux fragiles
- Assemblage de matériaux différents
- Assemblage de matériaux minces
- Répartition des contraintes
- Conservation des dimensions
- Réduction du nombre de pièces
- Étanchéité, Esthétique, lutte contre la corrosion, isolation ...
- Rattrapage des tolérances
- Répartition des contraintes

... et de ses inconvénients

- Limite de température
- Vieillissement
- Fiabilité
- Sensibilité à l'environnement (H<sub>2</sub>O)
- Démontage
- Contrôle non destructif
- Préparation de surface

### 5.2 Vocabulaire technique

- Grammage : Quantité d'adhésif déposé par unité de surface



- Pégosité (Tack) : Faculté d'un adhésif de maintenir ensemble instantanément deux supports (=adhérence instantanée).
- Encollage : Phase du collage pendant laquelle on applique l'adhésif sur le ou les supports.
- Fluage : Déformation irréversible progressive d'un matériau soumis de façon prolongée à une contrainte. Pour les adhésifs, écoulement visqueux du joint de colle en service.
- Thixotropie Propriété qu'ont certains fluides de passer d'un état visqueux à un état liquide lorsqu'on les agite et de retrouver leur état initial après un temps de repos.
- Durée de vie en pot : Durée de conservation admise pour une colle mélangée à son durcisseur au-delà de laquelle les collages deviennent moins bons, généralement par suite d'un épaissement exagéré.
- Durée de prise : Durée de maintien de deux surfaces encollées l'une contre l'autre pour avoir une résistance suffisante du collage au cours des manipulations d'usage.
- Temps d'assemblage ouvert : Durée qui s'écoule entre l'application de l'adhésif et la mise en contact intime des substrats avec ou sans pression.
- Temps de travail : Durée s'écoulant entre le moment où l'on peut commencer l'affichage ou l'assemblage et le moment où celui-ci devient inefficace.
- Temps de gommage : Durée s'écoulant entre le moment de l'encollage ou de réactivation de l'adhésif et celui où l'on peut procéder à l'affichage ou à l'assemblage.

## **5.3 Conception des joints**

### **5.3.1 Forme des joints**

Il existe une grande diversité dans la forme des joints, comme le montre la figure 5.3.1.

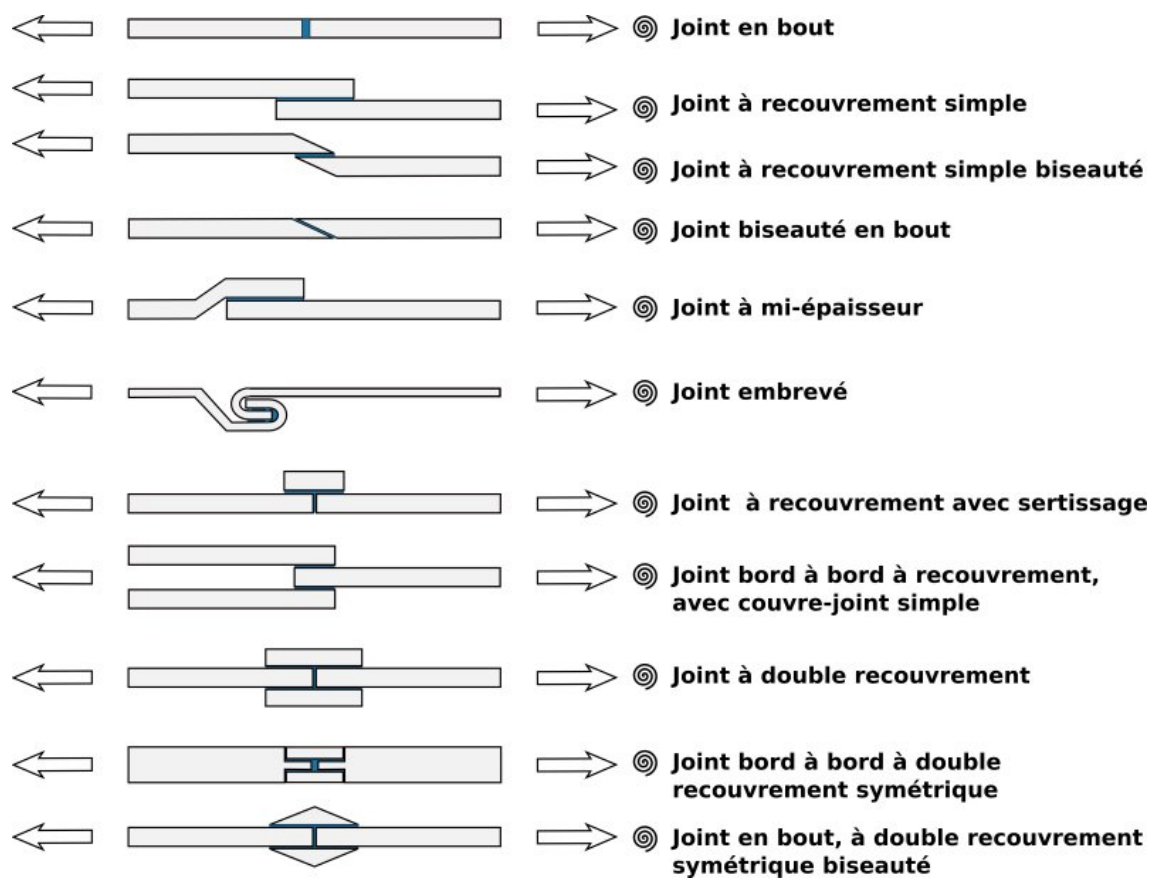


FIGURE 5.1 – différents types de joints collés

### **5.3.2 Dimensionnement**

En plus de la forme des joints, leur dimensionnement ne doit pas être négligé. La théorie de Volkersen est basée sur le calcul des contraintes dans le joint de colle. Mais d'autres théories comme la théorie de Goland et Reissner, la théorie de Demarkles et la théorie de Erdogan et Ratwani permettent également de dimensionner les joints collés.

### **5.3.3 Conception générale**

La conception générale prend en compte non seulement le choix de la forme du joint et de ses dimensions (comme nous venons de le voir) mais également le choix du son mode d'application (seringue, trempage, extrusion, pulvérisation, racloir, tampon, spatule, laminage, pinceau), le choix de l'adhésif, de la préparation de la surface et du collage (encollage, et mise en place du joint) ainsi que la polymérisation ou le séchage.

## **5.4 Préparation de la surface**

Il existe de nombreuses préparations de surface dont les rôles sont variés :

### **5.4.1 Lavage/Dégraissage**

Le lavage (et ou dégraissage) nettoie la surface sans modifier ses caractéristiques de mouillabilité : il peut être fait à partir de solvants (en général des dérivés d'hydrocarbures ou de chlore) ou de savons.

### **5.4.2 Traitement mécanique**

Différents traitements mécaniques peuvent être utilisés : le sablage, l'abrasion par ponçage, les ultrasons ...). Notons que sablage et ponçage peuvent être effectués par voie sèche ou humide, et que tout traitement mécanique doit être suivi d'une protection de la surface.

### **5.4.3 Traitement thermique**

Les traitements thermiques consistent simplement à placer les substrats dans une étuve à haute température : par exemple un traitement d'une heure à 300°C est souvent très efficace pour le collage.

#### **5.4.4 Traitement chimique**

Un traitement chimique permet d'éliminer la couche d'oxydes recouvrant certains métaux.

#### **5.4.5 Traitement électrique**

Le traitement électrique le plus connu et probablement l'anodisation. Mais les traitements plasma et corona sont également à classer parmi les traitements électriques.

#### **5.4.6 Revêtement/primaire**

De nombreux collages ou mises en peinture sont précédés de l'application d'un primaire dont les fonctions sont : boucher les pores, améliorer la mouillabilité, et protéger la surface.

### **5.5 Règles d'assemblage : Encollage et application**

L'application de la colle vient juste après la préparation de la surface : elle est influencée par la viscosité de l'adhésif, sa rhéologie, sa nature chimique et sa mise en œuvre (dépendant entre autres du fait qu'elle soit mono ou bi-composants).

### **5.6 Mise en œuvre : Assemblage et durcissement**

L'assemblage des éléments dépendra ensuite de l'épaisseur du joint, de la pression exercée (force et durée), et de la température.

# Bibliographie

- [1] Jacques Cognard. *Science et technologie du collage*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- [2] Philippe Cognard. Collage des matériaux. mécanismes : Classification des colles. *Techniques de l'ingénieur*, BM 7 615.
- [3] Éric Papon. Chimie et mise en œuvre des adhésifs. *12<sup>èmes</sup> Journées d'Étude sur l'adhésion, Session de formation*, 2003.
- [4] Evelyne Darque-Ceretti Eric Felder. *Adhésion et adhérence*. Sc.et Techniques L'ingenieur, 2003.
- [5] Stéphanie Clouet Frédéric Fortier. Les rubans adhésifs. *Techniques de l'ingénieur*, BM 7 612.
- [6] H. Haidara. Mécanismes fondamentaux du mouillage et de l'adhésion. *12<sup>èmes</sup> Journées d'Étude sur l'adhésion, Session de formation*, 2003.
- [7] K. L. Mittal. *Adhesion measurement of films and coatings*. VSP, Utrecht, 1995.
- [8] Bernard Le Neindre. Tensions superficielles et interfaciales. *Techniques de l'ingénieur*, K 475.
- [9] Jacques Rault. *Les polymères solides*. 2002.
- [10] E. H. Schindel-Bidinelli. *Pratique du collage industriel*. Lavoisier, 1992.