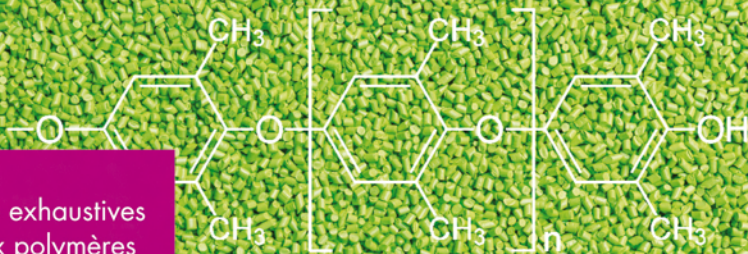


Introduction aux matériaux polymères

Rémi Deterre, Bernard Lestriez

2^e édition



- Notions de base exhaustives sur les matériaux polymères
- Nombreux schémas clairs et pédagogiques
- Contribution originale du chapitre sur le collage

Application des polymères au collage

Le collage est un procédé permettant d'assembler deux substrats par l'application d'un adhésif entre les deux. Il peut être *structural* et conférer à l'assemblage des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour lui permettre de participer directement à la résistance d'un ensemble. Il peut également être *non structural* dans le cas de pièces moins sollicitées (ex. collage décoratif).

L'objectif de ce chapitre n'est pas ici de faire un exposé détaillé sur la science ou la technologie des adhésifs et du collage (*voir* pour cela les ouvrages spécialisés [25], [26], [27], [28]), mais de comprendre pourquoi les colles et adhésifs sont pour une immense majorité, des polymères. On évoquera aussi les relations entre leurs structures chimiques, leurs propriétés de mise en œuvre et leurs performances en tant qu'adhésifs.

1. ■ Pourquoi la très grande majorité des adhésifs sont-ils des polymères ?

En résumé, les polymères présentent à la fois les propriétés qui leur permettent de (i) s'étaler à la surface des substrats à coller (mouillance) ; (ii) créer des liaisons nombreuses et fortes avec le substrat (adhésion) ; et (iii) développer après leur étalement (selon un processus appelé *la prise*), une cohésion élevée compatible avec les niveaux de sollicitations mécaniques que doit endurer l'assemblage en situation d'usage.

Les différentes étapes de réalisation d'un assemblage collé sont schématisées sur la figure 5.1. Le *temps de gommage* est la durée entre le moment de l'encollage ou de réactivation de l'adhésif et celui où l'on peut procéder à l'assemblage. Le *temps de travail* est la durée entre le moment où l'on peut commencer l'assemblage et le moment où celui-ci devient inefficace en raison de l'augmentation

de viscosité de l'adhésif. Le *temps ouvert limite* est la somme des temps de gommage et temps de travail. Le *temps d'assemblage fermé* est la durée entre la mise en contact des substrats et l'obtention de caractéristiques mécaniques permettant la manipulation de l'assemblage grâce à l'étape de « prise » (voir paragraphe 6). En réalité, la prise de l'adhésif commence bien souvent dès l'encollage et se poursuit dans les premiers temps de l'utilisation de l'objet.

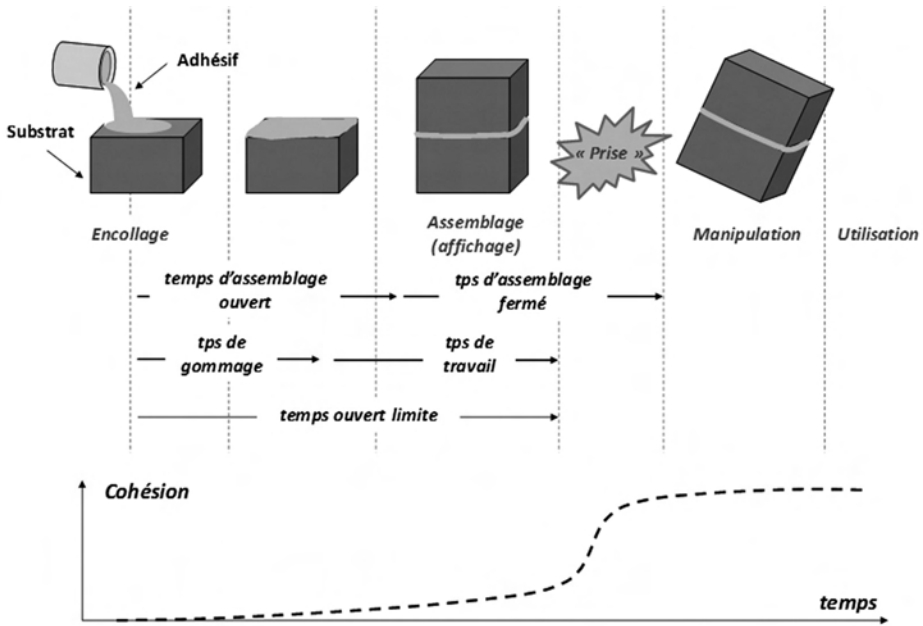


Figure 5.1. Différentes étapes de réalisation d'un assemblage collé.

La résistance mécanique d'un assemblage collé résulte de liaisons chimiques (fortes : covalentes ; fortes à faibles : ioniques) et d'interactions physiques (faibles : Lifshitz-Van der Waals, liaisons acide-base au sens de Lewis, liaisons hydrogène) aux interfaces entre l'adhésif et les deux substrats. Pour établir une liaison chimique ou une interaction entre deux atomes ou groupements d'atomes, il est nécessaire de les rapprocher à très courte distance, typiquement 0,1 nm (liaison de covalence) à 1 nm (interaction de Van der Waals). Un adhésif doit donc être suffisamment mou ou liquide au moment de sa dépose sur le substrat (étape d'encollage), pour que ses molécules puissent établir un contact avec les groupements d'atomes présents à la surface du substrat. Cette propriété de mise en œuvre est typique :

i. des *polymères thermoplastiques*, qui peuvent se présenter à l'état liquide, par solubilisation ou dispersion dans un solvant, par élévation de la température au-dessus de leur point de fusion dans le cas de polymères semi-cristallins ou de gélification dans le cas de polymères amorphes ;

ii. des *polymères thermodurcissables* dont les précurseurs polycondensables ou polymérisables sont généralement des résines liquides.

Lors de la réalisation de l'assemblage, une autre propriété importante des adhésifs est de posséder une certaine consistance que l'on appelle *tack*, qui permet, lors du positionnement du deuxième substrat (étape de l'affichage, figure 5.1), d'éviter le recours à des systèmes de fixation, ce qui permet de simplifier le collage, en particulier de grandes surfaces. Les adhésifs polymères possèdent cette caractéristique qui résulte de la viscosité élevée des solutions ou gels de polymères, comme de celle des résines, et des polymères fondus, ainsi que d'un comportement élastique sous faible déformation.

Chaque adhésif a ainsi sa fenêtre de mise en œuvre appropriée pour posséder dans son état initial une viscosité suffisamment faible pour permettre un bon étalement sur le substrat ; et après un certain laps de temps (appelé *temps de gommage*), une viscosité suffisamment élevée pour lui conférer du *tack*. L'augmentation de viscosité est associée au mécanisme de prise des adhésifs, qui permet de passer d'un liquide visqueux à un solide, conférant alors à l'assemblage collé les propriétés mécaniques désirées. Ces mécanismes consistent en l'élimination du solvant de mise en œuvre, ou le refroidissement d'un polymère fondu, ou la polymérisation ou la polycondensation des résines.

L'adhérence dépend de la quantité de liaisons par quantité d'interface et du type de liaisons créées entre le substrat et l'adhésif. Les polymères à ce sujet offrent de très nombreuses possibilités, car ce sont des matériaux organiques dont la structure chimique est modifiable à l'infini. Un point-clé est cependant la préparation de la surface des substrats, qu'il convient de débarrasser des couches superficielles polluées et de faible cohésion. Il est aussi parfois nécessaire de modifier la surface des substrats afin d'ajuster leur réactivité vis-à-vis des adhésifs polymères. Une trop forte réactivité de la surface d'un substrat peut conduire à une dégradation prématurée (vieillessement) de l'interface dans le temps.

Une autre propriété importante des matériaux polymères vis-à-vis de la fonction d'adhésif est leur plus *grande déformabilité, ou souplesse*, comparativement aux céramiques ou aux métaux, ce qui leur permet d'absorber les différences de dilatations thermiques entre deux substrats. Par ailleurs, certains adhésifs peuvent servir d'amortisseurs des vibrations du fait de leurs propriétés viscoélastiques et de la possibilité de les déposer en fortes épaisseurs.

2. ■ Étalement de l'adhésif : rôle des liaisons faibles et de la viscosité

L'étalement d'un adhésif ou d'une colle à la surface d'un substrat n'est pas seulement une question de viscosité. L'*affinité* entre les deux matériaux est un facteur primordial. En effet, si l'on applique un liquide à la surface d'un solide (figure 5.2 ①), on peut observer 3 cas, si l'on attend suffisamment de temps pour atteindre l'équilibre :

- figure 5.2 ② à gauche : situation de *mouillage total*, le liquide s'étale parfaitement à la surface du solide ;
- figure 5.2 ② au centre : situation de *bon mouillage partiel*, le liquide s'étale à la surface du solide en formant une flaque avec un angle de raccordement $\theta < 90^\circ$;
- figure 5.2 ② à droite : situation de *mauvais mouillage partiel*, le liquide démouille de la surface en formant un ensemble de flaques et de gouttes avec un angle de raccordement $\theta > 90^\circ$.

À l'échelle microscopique, qui peut être invisible à notre œil, on distingue seulement deux situations :

- cas de bon mouillage partiel ou de mouillage total : le liquide mouille toute la rugosité du substrat en ayant pénétré dans ses anfractuosités ;
- cas de mauvais mouillage partiel : le liquide n'a pas pénétré dans les anfractuosités du substrat et le contact entre les deux matériaux est limité.

La situation observée dépend des interactions à l'échelle moléculaire, entre les atomes ou molécules qui se trouvent en contact à l'interface entre le substrat et l'adhésif. La valeur de θ ou encore celle du coefficient de mouillage quantifie la qualité du mouillage.

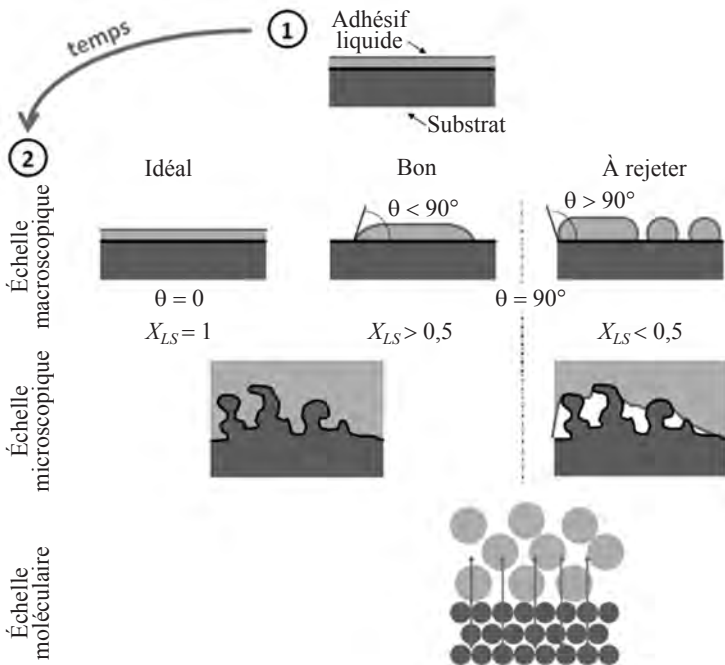


Figure 5.2. Lorsque l'on applique un adhésif liquide à la surface d'un substrat ①, on peut visuellement observer 3 situations différentes ② : *mouillage idéal* (l'adhésif s'étale spontanément et couvre de lui-même toute la surface offerte) ; *bon mouillage* (l'adhésif s'étale sous l'effet de son propre poids jusqu'à ce que son épaisseur atteigne une valeur limite) ; *mauvais mouillage* (l'adhésif démouille spontanément comme de l'eau sur une surface hydrophobe).

2.1. Notion de tension (énergie) de surface (interface)

Pour aller plus loin, il est indispensable d'introduire la notion de *tension* ou d'énergie libre « interfaciale » (ou « superficielle », ou encore « de surface »).

Toute interface entre deux matériaux dont l'un au moins est condensé, porte une énergie proportionnelle à la quantité d'interface [29]. Par unité de surface, on appelle cette énergie (en J.m^{-2} ou mJ.m^{-2}) : *tension interfaciale*. Cette grandeur reflète le contraste de cohésion qui existe de part et d'autre de l'interface. Prenons le cas d'un liquide moléculaire en équilibre avec sa vapeur. Dans le volume de ce liquide, chaque molécule est soumise à des interactions avec ses voisines dans toutes les directions de l'espace. Les molécules situées à la surface du liquide perdent la moitié de ces interactions et sont en déséquilibre énergétique par rapport aux molécules du volume. Il en résulte que la surface de ce liquide est porteuse d'une énergie d'excès disponible (libre), γ_L , pour établir des liaisons avec un autre matériau mis en contact, que l'on appelle *tension superficielle* ou *énergie de surface*. Par analogie, on définit pour les solides une énergie libre de surface γ_S .

2.2. Mouillage d'un solide par un liquide

Au moment du mouillage d'un solide par un liquide, la surface libre du liquide est le siège de deux tendances concurrentes : conserver sa cohésion ou développer de l'adhésion avec le solide. Les relations de Dupré et de Young permettent de modéliser cette situation (figure 5.3).

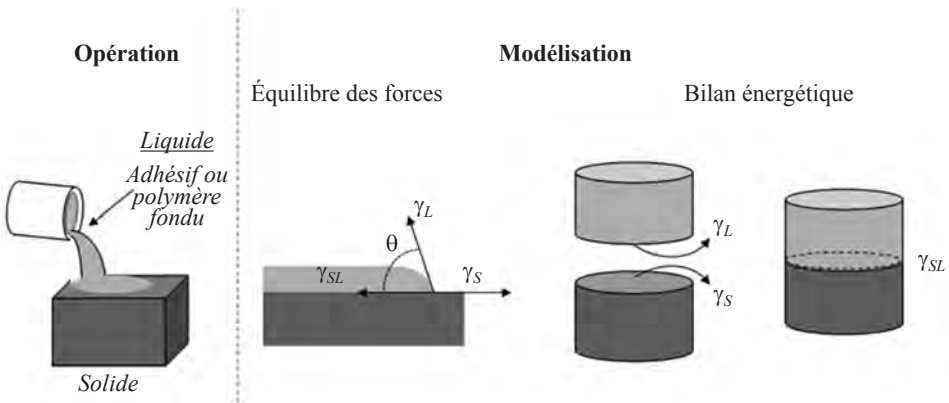


Figure 5.3. L'opération d'encollage d'un substrat (étalement de l'adhésif à sa surface) peut être modélisée par la relation de Young (5.2), qui consiste à faire un bilan des tensions à la ligne où se raccordent le solide, le liquide, et l'air. Elle peut aussi être modélisée par la relation de Dupré (5.1) qui consiste à faire un bilan énergétique de la formation de l'interface.

La *relation de Dupré* est un bilan énergétique macroscopique qui considère les différentes énergies portées par chaque surface ou interface et donne l'énergie d'adhésion thermodynamique E_{adh} (énergie de mouillage) du liquide sur le solide :

Introduction aux matériaux polymères permet d'acquérir l'essentiel des notions de base sur les polymères et leur mise en œuvre. Il montre en outre, qu'il n'y a pas de barrière entre la chimie et la physico-chimie macromoléculaires d'une part, et la mise en œuvre et les propriétés mécaniques des matériaux polymères, d'autre part.

Après avoir situé les matériaux polymères parmi les autres grandes familles de matériaux industriels, cet ouvrage aborde les relations entre leur structure et leurs propriétés afin d'en comprendre leur comportement particulier. Les propriétés d'usage des principales familles des polymères sont ensuite décrites ainsi que les propriétés de mises en œuvre et leur influence sur les propriétés des pièces fabriquées. Le dernier chapitre, original par son contenu académique et didactique, porte une attention particulière sur l'application des polymères au collage. Il comporte un rappel des notions fondamentales nécessaires à la compréhension du phénomène de collage, puis aborde les arguments techniques et les données qui déterminent le choix du collage parmi les autres méthodes d'assemblage ainsi que le choix d'une colle parmi les différentes familles d'adhésifs.

Clair et didactique, fruit de l'expérience académique et industrielle des auteurs, cet ouvrage de référence est indispensable à tous les ingénieurs des filières chimie, matériaux, mise en œuvre..., techniciens et étudiants de LMD voulant découvrir ou approfondir la science et la technique des matériaux.

Rémi Deterre est docteur-ingénieur de l'EHP de Strasbourg. Il a occupé différentes responsabilités de recherche et de développement chez Renault, CPIO et Draftex-Polyspace dont il fut le directeur technique. Il est professeur à l'IUT au département Science et Génie des Matériaux de l'université de Nantes et effectue ses recherches au sein du laboratoire GEPEA.

Bernard Lestriez est ingénieur en chimie (CPE-Lyon) et docteur en matériaux polymères et composites (INSA de Lyon). Il a consacré son doctorat puis un post-doctorat à la science de l'adhésion et du collage. Il est maître de conférences à l'université de Nantes au département Science des Matériaux de Polytech, et poursuit ses recherches à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).