



# Colles et adhésifs

### LE CAS DES COLLES



Le collage est l'une des techniques les plus anciennes d'assemblage mise en œuvre par l'homme : elle remonte à plus de 5 000 ans. Aujourd'hui, les colles interviennent dans de multiples domaines. Depuis l'échelle industrielle où on les emploie aussi bien pour la confection des couches-culottes que pour coller des ailes d'avions, jusqu'au particulier qui utilise le collage pour faire de petits travaux. La production mondiale de colles dépasse annuellement les 10 millions de tonnes et il en existe plus de 10 000 sortes différentes ! En réalité, à partir de quelques ingrédients de base, c'est le jeu des combinaisons et des mélanges, ainsi que l'ajout d'additifs qui conduisent à un nombre aussi élevé de colles. De plus, beaucoup de produits sont équivalents mais commercialisés sous des noms différents.

encore très largement utilisés, bien qu'en fait souvent combinés à des adhésifs de synthèse. Malgré l'emploi millénaire des colles, la science du collage est très jeune et, à ce jour, l'origine de l'adhésion n'est pas clairement et entièrement élucidée. Ainsi, le collage et ses applications sont nés bien avant que l'on commence à comprendre les mécanismes. Plusieurs théories et modèles plutôt complémentaires que concurrentes tentent de percer les secrets du collage qui demeure pour le moment une science très empirique. Les mécanismes de l'adhésion, la résistance du collage et la caractérisation de l'évolution d'un joint collé sont actuellement les trois pôles de recherche des physico-chimistes qui étudient le collage. C'est dans ce contexte que plusieurs équipes de recherche s'intéressent de près aux colles produites par les animaux et végétaux qui font usage



du collage : araignées, **geckos**, moules, certaines plantes carnivores...

### COLLE OU ADHÉSIF

Il n'y a pas vraiment de différence entre les termes « colle » et « adhésif ». Historiquement, le terme « colle » était employé pour les substances collantes préparées à partir de la gélatine, cette dernière étant obtenue par ébullition de la peau, des os, ou des cartilages de certains animaux. En effet, ces parties enferment de grandes quantités de collagène, une protéine fibreuse constituant près du quart du poids des mammifères. Le terme « adhésif » était réservé aux substances utilisées pour le collage, mais obtenues à partir de résines synthétiques. De nos jours, le mot « colle » est presque synonyme de « adhésif ». Presque, car le terme adhésif englobe en fait non seulement les colles, mais aussi les mastics, ces produits destinés à créer des joints de manière à empêcher des fuites de liquides ou de gaz.

### HISTOIRE ANCIENNE

On sait que l'usage de la technique du collage par l'homme remonte à au moins cinquante siècles, comme en témoigne un couteau à moissonner vieux de 5 700 ans environ découvert près du lac de Neuchâtel en Suisse. La lame en silex de ce couteau, longue d'une dizaine de centimètres, est coincée dans une fine rainure ménagée dans le manche en bois et maintenue en place à l'aide d'une substance gluante, la bétuline, que l'on trouve dans l'écorce du bouleau blanc. En Égypte, il y a quelque 3 400 ans, on moissonnait également avec des faucilles constituées de lames maintenues sur le manche en bois à l'aide de bitume. Cette substance était également utilisée en Mésopotamie, comme en témoigne un lion en bois découvert dans l'actuel Iran, dont l'âge est estimé à 3 300 ans avant notre ère. L'animal est recouvert d'une plaque en or maintenue sur le bois à l'aide de bitume. Les Égyptiens employaient aussi une technique que l'on désigne aujourd'hui par *Hot Melt*. Il s'agit d'un collage par fusion. On le mettait en œuvre pour assembler des lames dans leur manche et des pointes de flèches dans leurs tiges : après avoir enduit les lames et pointes avec du soufre, on les emmanchait et chauffait afin de provoquer la fusion du soufre. La solidification de ce dernier par refroidissement assurait ensuite la cohésion de l'assemblage. Les Romains mettent en œuvre cette même technique avec du plomb. Sur le continent américain, les

Olmèques utilisaient le caoutchouc naturel ou cis-polyisoprène, un élastomère issu du latex circulant dans l'écorce interne tendre d'un certain nombre de variétés d'hévéas. Cette substance était employée notamment pour imperméabiliser des toiles en collant entre elles les fibres textiles tissées.

Au Moyen Âge, on utilise le **blanc d'œuf** pour coller les feuilles d'or

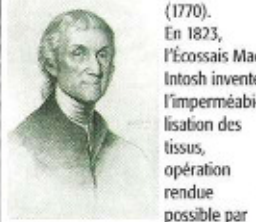


sur les manuscrits enluminés. L'essor de la typographie et de l'imprimerie à cette époque entraîne une utilisation accrue de colles. En effet, la fabrication du papier consomme une énorme quantité de colles pour réduire la perméabilité du papier afin que l'encre ne diffuse pas partout comme dans un buvard.

### HISTOIRE RÉCENTE

En 1736, au retour de son expédition en Amérique du sud, le Français Charles Marie de La Condamine rapporte avec lui un matériau aux propriétés étonnantes qui fera se développer en Europe une industrie spécifique : le caoutchouc (connu des Olmèques). Le chimiste anglais **Priestley** l'utilise comme gomme à

effacer (1770). En 1823, l'Écossais Mac Intosh invente l'imperméabilisation des tissus, opération rendue possible par



la découverte du solvant idéal du caoutchouc, le naphtha, un genre de bitume liquide. La dissolution du caoutchouc dans les solvants organiques permet la mise au point des premières colles à base de caoutchouc un peu avant la Première Guerre mondiale. Ces colles que l'on appelait « dissolution » sont toujours employées pour réparer les chambres à air percées, à l'aide d'une rustine\*. C'est également à cette époque que l'on parvient à mettre au point la production industrielle du premier produit adhésif à base de résine phénolique, la bakélite®, destinée surtout au collage du bois. Le collage des métaux apparaît dans les années 1940 à la suite de la mise au point des polyuréthanes et des colles phénoliques. La résistance

exceptionnelle de ce nouveau type de collage introduit la notion de « collage structural » c'est-à-dire un collage capable de supporter des efforts très importants. Par exemple, les pare-brise des automobiles sont collés, principalement pour participer à la résistance mécanique de l'habitacle du véhicule. Les résines époxy et les polymères silicones voient également le jour dans les années 1940 : les premières permettent les collages sous faible pression ou « collages par contact » ; les secondes adhèrent très bien aux matériaux à base de silice comme les verres. On les emploie pour coller ou pour créer des joints d'étanchéité, en particulier dans le secteur du bâtiment, car beaucoup de matériaux utilisés dans ce secteur sont à base de silice.

Après la Deuxième Guerre mondiale, le collage empirique devient une science avec la mise en place de véritables laboratoires de recherche où l'on étudie les lois du collage, du vieillissement et de la durée de vie des assemblages collés. Parallèlement, de nouveaux produits voient le jour, comme les cyanoacrylates, les diacrylates, les polyimides...

### AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS

Le collage présente un très grand nombre d'avantages, mais aussi des inconvénients qui relèvent des précautions d'emploi qu'il faut observer afin que l'assemblage soit de bonne qualité. L'un des avantages les plus importants est l'augmentation de la cadence de fabrication industrielle, car le procédé est facilement automatisable. L'autre avantage par rapport au rivetage, par exemple,



est sa meilleure résistance mécanique : en effet, comme la colle peut-être déposée sur une grande surface, le collage répartit mieux les efforts que le rivetage où les contraintes sont concentrées en quelques points (les emplacements des rivets). Un autre point important en faveur du collage est le gain de poids que l'on réalise par rapport au vissage, cloutage, rivetage... Cela est particulièrement apprécié en aéronautique et en astronautique. Enfin, un assemblage collé est souvent plus esthétique. Signalons aussi que les films de colle

### HISTORIQUE

Pendant longtemps, les seules colles employées par l'homme étaient les matières aux propriétés adhésives mises à sa disposition par la nature : miel, blanc d'œuf, lait, sang, cire d'abeille,



**résines** de certains arbres... Ce n'est qu'au **xix<sup>e</sup>** siècle que les choses commencent à changer véritablement avec la

découverte d'un solvant du caoutchouc. Ensuite, avec l'essor de la chimie organique et surtout de la chimie des polymères au cours de la première moitié du **xx<sup>e</sup>** siècle, la technologie des colles fait un grand bond en avant, notamment avec la production du caoutchouc de synthèse et la mise au point de colles pour métaux dans les années 1940. De nos jours, on peut quasiment tout coller mais pas avec n'importe quelle colle, ni en s'y prenant n'importe comment ! Signalons qu'il ne faudrait pas croire que toutes les colles actuelles sont issues de la technologie moderne. En effet, en raison de leur faible coût, les adhésifs naturels sont

### DÉFINITION DU COLLAGE

Qu'entend-on par « coller » ? Cela consiste à réaliser un contact intime entre deux solides à l'aide d'un troisième corps, la colle. Il faut appliquer sur la surface de l'un des corps (ou des deux) une colle liquide ou susceptible de le devenir (par chauffage, par exemple) et provoquer sa solidification afin d'assurer une liaison forte et stable entre les deux solides. Ainsi, on colle à l'aide de **mortier** deux briques



pour faire un mur. De même, on colle deux fils de cuivre à l'aide d'un alliage d'étain pour assurer un bon contact électrique : techniquement, cette opération n'est donc pas une « soudure » comme l'usage courant le veut, car contrairement au collage, la soudure ne doit pas faire intervenir un autre matériau que ceux déjà en présence (ainsi, on soude deux tôles métalliques par poinçonnement pour les réunir, ou deux morceaux de verre par leur fusion partielle...).

### Ruban de colles

5 700 ans

La première utilisation de colle par l'homme remonte à au moins 5 700 ans.

10 000

Nombre de sortes de colles différentes.

10 millions

Production mondiale annuelle de colle.

Le fluor

Un dépôt de fluor empêche le ruban adhésif de coller à lui-même.

800 kg / cm<sup>2</sup>

Une colle d'origine bactérienne (*Caulobacter crescentus*) est capable de supporter 800 kg par mètre carré.

Colles chirurgicales

Les cyanoacrylates sont employées en chirurgie sans suture.

Dans la fabrication d'une voiture



10 à 15 kg de colle

absorbent les vibrations et contribuent à l'isolation électrique, thermique et phonique.

Les inconvénients résultent du fait que l'opération de collage implique la préparation des surfaces à encoller : traitement physique ou chimique préalable des surfaces afin d'améliorer la fixation et l'étalement de la colle. Le collage implique également un bon choix de colle, en fonction des nombreux critères qui dépendent de la nature des surfaces à encoller. Par ailleurs, certaines colles ne résistent pas à la chaleur, au froid, aux chocs thermiques, ou présentent un mauvais comportement à la lumière, ou coûtent trop cher. Au total, il n'existe pas de colle universelle alliant toutes les qualités à la fois et sans aucun inconvénient.

### ADHÉSION ET ADHÉRENCE

La force qui maintient deux surfaces encollées est désignée par force d'adhésion. Celle qu'il faut appliquer pour les séparer est appelée force d'adhérence. Ces deux grandeurs ne sont pas égales, car la valeur de la force d'adhérence dépend de la manière dont on tente de séparer les surfaces encollées, alors que la force d'adhésion est indépendante de cette opération. L'exemple suivant permet d'illustrer cette nuance : la force qui maintient entre elles les différentes couches d'un **ruban adhésif** sur son rouleau



débitéur a la même intensité partout ; pourtant, la force qu'il faut appliquer (force d'adhérence) pour décoller une certaine longueur du ruban, dépend de la vitesse de tirage. Ainsi, dans la pratique, on mesure toujours la force d'adhérence : on n'a pas accès à la force d'adhésion, si ce n'est à travers ce que prévoit la théorie.

### THÉORIE DU COLLAGE

Compte tenu du nombre très élevé de colles et des surfaces de natures différentes que l'on peut coller, il n'existe pas une explication universelle du collage. Plusieurs théories, ou plutôt modèles complémentaires, tentent d'en rendre compte. Nous allons survoler les principaux : l'ancrage mécanique, la théorie du mouillage, la théorie chimique, le modèle électrostatique, le modèle de l'interdiffusion, le modèle du facteur dissipatif.

#### LE MODÈLE DE L'ANCRAGE MÉCANIQUE

En 1926, Mac Bain et Hopkins avancent l'idée simple suivante : le collage, disent-ils, résulte de la pénétration de la colle liquide dans les pores et entre les aspérités des surfaces en contact suivi de sa solidification ultérieure. Selon ce mécanisme, l'augmentation de la surface réelle de contact (à très petite échelle notamment) devrait améliorer le collage, ce qui est vérifié comme l'expérience commune le montre. Cependant, il faut que la colle « mouille », c'est-à-dire couvre le plus parfaitement possible les surfaces à réunir, afin de ne pas piéger des bulles d'air au fond des porosités.

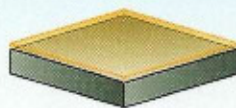
#### LE MODÈLE DU MOUILLAGE

Une goutte de liquide s'étale plus ou moins bien à la surface lisse d'un solide. L'eau pure par exemple s'étale parfaitement sur une plaque de verre propre : le « mouillage » est parfait. Au contraire, une goutte de **mercure** ne



s'étale pas sur la même plaque de verre : il ne « mouille » pas le verre. Il est facile d'observer comment une fine pellicule d'eau prise en sandwich entre deux plaques de verre propres colle ces dernières l'une contre l'autre. En effet, contrairement aux atomes de mercure,

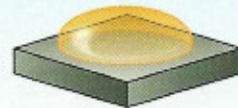
### Modèle du mouillage



Liquide mouillant



Mouillage partiel



Liquide non mouillant

les molécules d'eau préfèrent entrer en contact avec le verre, se coller au verre, plutôt que de rester « collées » entre elles. Il en résulte que si un solide X peut mouiller, à l'état fondu, un solide Y, ce dernier ne peut – à l'état fondu – mouiller le solide X. À titre d'exemple, prenons un assemblage résine époxy-polyéthylène : du polyéthylène fondu déposé sur une surface de résine époxy fournit une bonne adhésion. En revanche, la polymérisation d'une résine époxy sur une surface de polyéthylène n'aboutit à aucune d'adhésion.

#### THÉORIE CHIMIQUE

Dans certains cas, la colle établit de véritables liaisons chimiques (covalentes) avec les deux solides à encoller, d'où le nom de cette théorie.

#### LE MODÈLE ÉLECTROSTATIQUE

À la fin des années 1940, les Russes Deryagin et Krotova développent le modèle dit électrostatique qui explique bien les collages verre-polymère (verre-caoutchouc par exemple). Selon ces chercheurs, la colle fait apparaître à l'interface des deux surfaces encollées une double couche électrique de signes opposés (+ et -). L'attraction électrostatique entre les + sur l'une des surfaces et les - sur l'autre expliquerait leur adhésion. Signalons que cette théorie est assez controversée.

#### LE MODÈLE DE L'INTERDIFFUSION

Le modèle de l'interdiffusion proposée par le Russe Voyutskii dans les années 1950 intéresse essentiellement les assemblages polymère-polymère de natures chimiques différentes ou identiques. Selon ce modèle, les

chaînes macromoléculaires des deux matériaux en contact diffusent à travers l'interface et réalisent la cohésion de l'ensemble.

#### LE MODÈLE DU FACTEUR DISSIPATIF

Le modèle du facteur dissipatif concerne davantage l'adhérence que l'adhésion, car il fait intervenir la notion de rupture de l'assemblage collé. En effet, lors de la séparation de deux surfaces collées, une partie de l'énergie dépensée pour réaliser cette séparation est employée pour déformer, étirer... la colle elle-même. Cette énergie est d'autant plus importante que la colle est visqueuse. Ainsi, une colle très visqueuse avec une faible adhésion présente la même adhérence qu'une colle très adhésive mais peu visqueuse. Ce modèle permet de comprendre pourquoi pour rompre un assemblage collé, il faut dépenser une énergie énorme : au moins 10 000 fois supérieure à l'énergie correspondant aux forces attractives entre les molécules. Un autre mécanisme qui amplifie cet effet a été récemment mis en évidence par le Français Ludwick Leibler. Il s'agit d'un « effet ventouse » créé par de minuscules bulles d'air qui apparaissent au sein de l'adhésif lors de la séparation (comme avec du chewing-gum).

### COMMENT COLLER

Comment réalise-t-on un collage ? Tout d'abord, la colle doit être appliquée sous forme d'un liquide de très faible viscosité qui doit mouiller le substrat. Le mouillage peut être amélioré en augmentant la rugosité de la surface, facilitant ainsi l'ancrage mécanique. Ensuite, il faut provoquer la solidification de la colle afin qu'elle devienne la plus visqueuse possible. Il y a trois moyens pour réaliser cette transformation. Ces trois moyens correspondent à trois catégories de colles :

- dissolution du principe collant et évaporation du solvant pour les colles à solvant ;
- fusion d'une colle solide puis solidification par refroidissement pour les colles thermofusibles ;
- mélange de deux liquides conduisant à la formation d'un matériau solide pour les colles à réaction (polymérisation ou polycondensation).

### QUELQUES GRANDES FAMILLES DE COLLES

Compte tenu de la très grande variété de colles, nous nous limiterons ici à quelques catégories courantes : les polyuréthanes, les époxydes, les acryliques (cyanoacrylates et anaérobies), les thermofusibles.

#### LES POLYURÉTHANES

Les colles polyuréthanes résultent de la polymérisation de deux monomères et se présentent de ce fait sous forme de bi-composants, bien que les fabricants tendent à favoriser le développement de colles polyuréthanes mono-composants (grâce à l'addition d'un activateur) afin de faciliter leur mise en œuvre. Un des gros avantages des polyuréthanes réside dans le fait qu'on peut les coller sur pratiquement toutes les surfaces sans utiliser de primaire d'adhésion. On les emploie souvent pour le collage du verre, par exemple dans le collage des **pare-brise** des



voitures. Leur inconvénient est qu'elles ont une mauvaise tenue aux UV.

#### LES ÉPOXYDES

Les époxydes sont des colles sans solvant mono- ou bi-composants, moins souples que les polyuréthanes, mais plus rapides. En général, le collage est effectué à température ambiante, mais dans certains cas, on peut l'accélérer par chauffage. On trouve dans le commerce des colles époxydes avec des vitesses de prises très différentes, allant de rapide à lente. Cependant, il faut savoir que la résistance du collage diminue lorsque la vitesse de prise augmente.

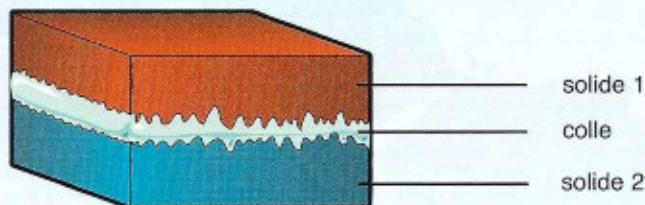
#### LES ACRYLIQUES

Les cyanoacrylates connaissent depuis quelque temps beaucoup de succès en raison de certaines de leurs caractéristiques. Ce sont des colles de type acrylique. Leur tenue à la température est faible, en revanche elles réalisent des collages extrêmement forts avec certains matériaux. Les cyanoacrylates durcissent par une polymérisation favorisée par la présence d'humidité. C'est la raison pour laquelle elles collent très vite à la peau. Les colles acryliques comprennent également une catégorie de colles dites anaérobies où la polymérisation ne peut avoir lieu qu'en absence d'oxygène. Ici, la polymérisation est favorisée par les surfaces métalliques et les UV.

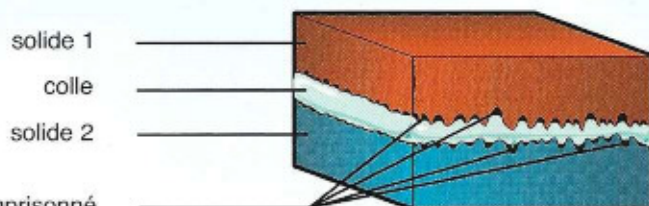
#### LES THERMOFUSIBLES

Les thermofusibles sont des colles à polymères. Les polymères de base sont des copolymères d'éthylène, des polyesters, des polyamides, des polyuréthanes... Leur mise en œuvre n'est pas simple, car elle nécessite l'usage d'un pistolet coûteux et qui exige un entretien.

### Modèle de l'ancrage mécanique



L'assemblage collé est résistant



air emprisonné

Les bulles d'air fragilisent l'assemblage collé