

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Adhésion et adhésifs

par Guy MEYER,

Ecole d'Application des Hauts Polymères
Strasbourg.

L'essor de l'assemblage par collage est dû en bonne partie à l'existence des adhésifs synthétiques, qui ont remplacé peu à peu les adhésifs d'origine naturelle et trouvé également de nouveaux domaines d'application.

Les adhésifs synthétiques sont à base de polymères, et ce sont les progrès de la chimie macromoléculaire qui ont assuré le succès de ces « colles » modernes.

Après avoir présenté quelques aspects généraux concernant les adhésifs, nous passerons en revue les principales grandes familles : synthèse, caractéristiques et applications en résultant.

1. ASPECTS GÉNÉRAUX DU COLLAGE.

1.1. « Théories » ou modèles de l'adhésion.

Les premières recherches remontent aux environs de 1930, et depuis, un certain nombre de mécanismes ont été proposés. On s'accorde pour distinguer l'adhésion mécanique de l'adhésion spécifique. Celle-ci comprend la théorie électrique, la théorie de la diffusion, le modèle thermodynamique, le modèle rhéologique, la théorie de la liaison chimique et enfin la théorie des couches interfaciales de faible cohésion. On arrive à expliquer ainsi certains cas particuliers, mais l'existence d'autant de modèles montre aussi qu'une théorie générale qui engloberait tous les phénomènes d'adhérence, n'existe pas encore.

Seul, le modèle thermodynamique, avec son complément, le modèle rhéologique, sont détaillés.

1.1.1. *Modèle thermodynamique ou du mouillage.* La possibilité de l'établissement d'un contact intime entre le substrat et l'adhésif est considérée comme une condition essentielle pour la formation d'un joint. En d'autres termes, la mouillabilité du substrat par l'adhésif doit être aussi bonne que possible. Des interactions à courte distance (liaisons de Van der Waals, de dispersion,...) pourront alors se développer d'où adhérence. SHARPE et SCHONHORN ont développé ce modèle vers 1963. Ils se sont basés sur les équations de YOUNG et de DUPRÉ que nous ne développons pas ici. Rappelons que l'énergie nécessaire pour séparer réversiblement 1 cm^2 d'interface solide/liquide, est :

$$W = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

γ_L : énergie superficielle du liquide,

θ : angle de contact d'une goutte du liquide avec le substrat solide.

Il y a adhérence si l'énergie d'adhésion réversible W_{adh} est telle que :

$$W_{adh} \geq \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

ou :

$$W_{adh} \geq 2 \gamma_L$$

lorsque le liquide mouille complètement le solide ($\theta = 0$).

L'énergie de cohésion d'un liquide étant égale à :

$$W_{coh} = 2 \gamma_L,$$

on trouve finalement :

$$W_{adh} \geq W_{coh}$$

condition pour laquelle un liquide mouille entièrement un solide ; l'établissement d'interactions solide/adhésif sera possible.

Plus tard, ZISMAN a développé la notion de tension superficielle critique d'un solide γ_c . Tous les liquides, de $\gamma_L \leq \gamma_c$ mouilleront un substrat donné, de tension superficielle γ_c . L'inéquation précédente prend alors la forme :

$$\gamma_c \geq \gamma_L.$$

Elle permet, dans la pratique, de prévoir la mouillabilité d'un solide par un autre qui sera sous forme liquide ou fondue au moment de l'application. Il en résulte que si un solide A mouille un autre solide B, B ne mouillera pas A. C'est ainsi que l'on explique que du polyéthylène fondu adhère à la surface d'une résine époxyde durcie, alors que celle-ci durcira sans adhérer sur un film de polyéthylène.

1.1.2. *Modèle rhéologique.* SCHULTZ et GENT ont établi vers 1973 une relation quantitative entre l'énergie de rupture d'un

assemblage, telle qu'on la mesure pratiquement dans un test destructif, et l'énergie réversible d'adhésion définie précédemment, toujours beaucoup plus faible. Leurs travaux ont montré que l'énergie de rupture, W_{rupt} , dépend aussi bien des interactions substrat/adhésif, que des propriétés rhéologiques de ce dernier. Ils ont établi la relation suivante :

$$W_{rupt} = W_{adh} f(V, T, \dots)$$

W_{adh} ne dépend que des propriétés de surface des deux substrats ;

$f(V, T, \dots)$: fonction ne dépendant que des propriétés massiques de l'adhésif. C'est un facteur qui varie entre autres avec la vitesse de séparation V , la température T du test, ... Il décrit l'énergie dissipée irréversiblement dans le processus de séparation.

Ce modèle, simple et élégant, élargit et complète le modèle thermodynamique.

1.2. Aspects pratiques du collage.

1.2.1. *Les adhésifs.* L'adhésif est bien entendu choisi en fonction du substrat et des performances attendues de l'assemblage final. Chaque polymère, dans des conditions données, possède des propriétés adhésives. Un *classement officiel des colles et adhésifs* a été réalisé en 1973 par l'I.N.S.E.E. et figure dans la nomenclature des activités et produits (NAP), chapitre 1804. Dans le tableau n° 1 sont énumérées les principales familles d'adhésifs, avec leur date d'apparition dans l'industrie :

Tableau n° 1

« Dissolutions » de caoutchouc	1900
Résines phénol-formol	1920
Résines urée (mélamine)-formol	1920 à 1930
Caoutchouc chloroprène (Néoprène)	1931
Elastomères carboxyliques	1933
Caoutchouc nitrile (Buna N)	1937
Caoutchouc SBR	1940
Isocyanates, polyuréthanes	1940
Acétate de polyvinyle (et autres esters) ..	1940
Résines résorcinol-formol	1943
Mélanges de résines phénoliques et d'élastomères	1947
Polyvinyléthers	1948
Adhésifs époxydes	1950

Polyesters non saturés	1952
Cyanoacrylates	1956
Polyamides	1960
Polyimides	1960
Résines silicones	1960
Copolymères séquencés styrène-diène ..	1964
Anaérobies	1965

Suivant l'utilisation envisagée, on ajoute des charges à ces polymères : c'est la *formulation*. Grâce à cette opération, l'adhésif se présente finalement sous les diverses formes : liquide, très visqueux (mastics), solide, en gel ou en spray. La *prise* ou durcissement de l'adhésif découle de sa nature chimique et de sa forme physique et se fait : par évaporation d'eau ou de solvant ; par polymérisation ou réticulation, chimique ou photochimique ; par réactivation à la température.

1.2.2. *Les substrats*. Pratiquement tous les substrats peuvent être assemblés actuellement à l'aide d'un adhésif, ce qui ne signifie pas que des problèmes ne se posent pas dans certains collages difficiles.

Dans certains cas, un prétraitement de la surface est nécessaire, qui va du simple nettoyage au décapage chimique ou au flammage. L'adhérence sur certains supports est améliorée par l'utilisation de primaires d'adhérence (silanes).

1.2.3. *Contrôle des joints*. Une fois le joint formé, le contrôle de sa résistance aux diverses contraintes est indispensable. Actuellement, ce contrôle est un contrôle destructif, entraînant la rupture de l'assemblage par traction, cisaillement, pelage ou clivage. Quelques méthodes de contrôle non destructif commencent à être utilisées.

2. LES PRINCIPALES FAMILLES D'ADHESIFS SYNTHETIQUES.

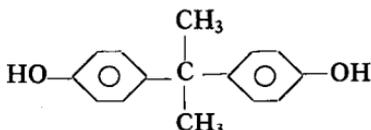
2.1. Adhésifs époxydes.

Ces adhésifs sont remarquables à tous les points de vue : adhérence excellente sur de nombreux supports et propriétés mécaniques satisfaisantes. Présents partout, ils sont sans aucun doute parmi les meilleurs adhésifs actuels.

2.1.1. *Chimie*. On considère deux étapes :

a) DANS LA PREMIÈRE ÉTAPE, on prépare la résine époxyde (R.E.) proprement dite, par condensation d'un diphé-

chlorhydrique, à des produits du type (P). Il se forme ainsi des prépolymères de degré de polymérisation n ($n = 0$ à 20). 80 % à 90 % des R.E. sont à base de diméthyl (dihydroxy-4,4' diphenyl) méthane :



plus communément appelé « Bisphénol A ». La fig. 2 montre le schéma d'une telle R.E., en même temps qu'un schéma plus général qui fait bien apparaître l'existence de deux fonctions époxy et de n fonctions alcool secondaire par molécule de prépolymère : ces fonctions donnent aux R.E. leur réactivité en même temps que leur caractère polaire prononcé. De nombreuses réactions latérales sont possibles.

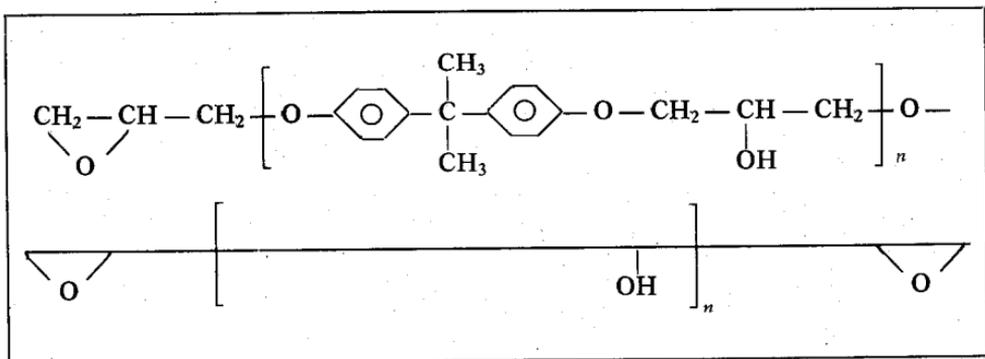
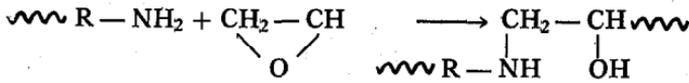


Fig. 2. — Formule d'une résine époxyde à base de « bisphénol A » et schéma général d'une R.E.

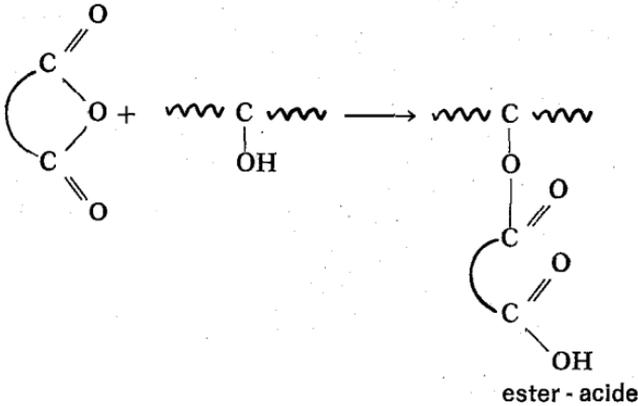
b) LA DEUXIÈME ÉTAPE apporte la cohésion : on parle de réticulation ou de durcissement. L'époxyde réagit avec des corps à hydrogène actif : polyamines, polyphénols, et aussi avec les polyanhydrides (fig. 3). La cinétique de cette réaction dépend des réactifs en présence. L'addition d'accélérateurs permet une réaction plus rapide et aussi l'abaissement de la température de prise. Suivant le cas, le durcisseur est incorporé à la R.E. (adhésif monocomposant) ou ajouté au moment de l'utilisation (bicomposant).

1) AVEC UNE AMINE :



2) AVEC UN ANHYDRIDE :

a) ouverture du cycle anhydride par un hydroxyle :



b) action de l'acide sur le cycle époxyde :

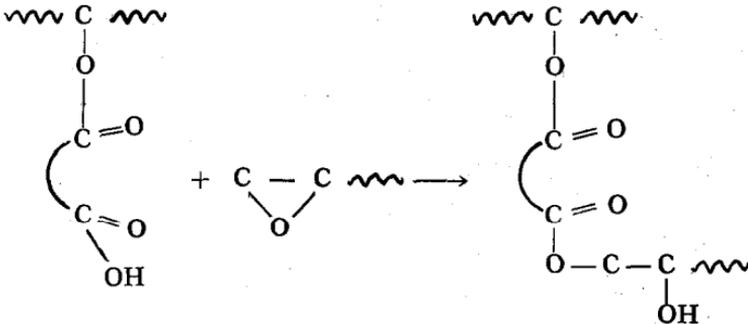


Fig. 3. — Principales réactions des résines époxydes.

2.1.2. Caractéristiques principales.

- * Réticulation sans dégagement de matière volatile (amines et R.E. peuvent être dangereuses).
- * Résistance mécanique élevée : 200 daN/cm² en cisaillement. Résistance supérieure à 500 daN/cm² pour certains types.
- * Retrait et fluage négligeables.

- * Excellente tenue à l'eau et aux agents chimiques.
- * Tenue à la température : bonne entre -60°C et $+60^{\circ}\text{C}$ (cas le plus général).

On peut atteindre avec certains types : -235°C (utilisation de flexibilisant) et à l'autre extrémité : $+250^{\circ}\text{C}$ en durcissant avec un dianhydride aromatique.

On dispose actuellement de types à durcissement rapide (3 minutes et moins), par amorçage chimique ou par photoréticulation.

2.1.3. *Applications.* 50 % des R.E. de type Bisphénol A sont utilisés dans l'industrie des peintures et vernis.

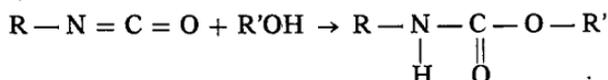
Comme *adhésifs structuraux*, les époxydes sont utilisés dans beaucoup d'industries : aéronautique, bâtiment (béton/béton, panneaux façade), automobile, optique, ski, mécanique, bricolage. Pratiquement, tous les matériaux peuvent être assemblés.

On peut coller sur support gras et sur support humide (dans ce dernier cas : durcisseurs à base de polyamines).

2.2. Polyuréthanes (PUR).

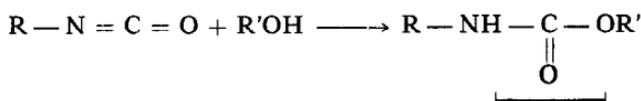
Environ 10 % de la production des PUR sont utilisés comme adhésifs. Le reste est destiné principalement à la fabrication de mousses. Les PUR sont des adhésifs très réactifs grâce à la présence de groupes isocyanate capables de réagir avec de nombreux substrats. Ils sont excellents aux basses températures.

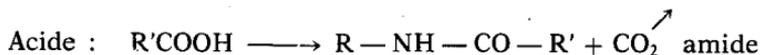
2.2.1. *Chimie.* Un (di-/poly-) isocyanate réagit sur un (di-/poly-) alcool en formant le groupe uréthane :



Plus généralement, les isocyanates réagissent avec les corps à hydrogène mobile (fig. 4). Suivant la fonctionnalité, on obtient des PUR linéaires ou tridimensionnels.

I) *Formation du groupe « uréthane ».*



II) *Autres réactions d'addition.*

III) *Réactions des groupes uréthane, urée et amide avec l'isocyanate* : ils conduisent respectivement à un groupe : allophanate, biuret, et urée acylée.

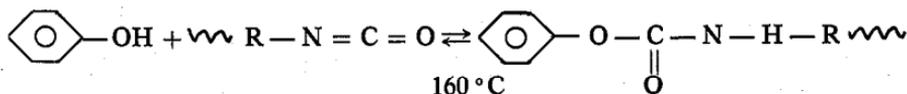
Fig. 4. — Principales réactions du groupe isocyanate.

2.2.2. *Types de PUR.* Certains polyisocyanates sont utilisables seuls ou mélangés à un caoutchouc. Leur réticulation se fait grâce à des traces de fer, par exemple. Il existe ensuite des PUR bicomposants et monocomposants ; ces derniers sont plus récents.

a) **LES BICOMPOSANTS.** C'est la gamme la plus utilisée, puisqu'on peut obtenir un PUR « sur mesure » en faisant varier la nature chimique et les proportions relatives de polyisocyanate et de polyol :

- isocyanates : ils sont di, tri, polymères ; aliphatiques ou aromatiques. Citons le toluène diisocyanate (TDI), le diphenyl méthane diisocyanate (MDI), le polyméthylène polyphénol isocyanate (PAPI) ; des « adducts » moins toxiques sont également utilisés, tel celui qui résulte de l'action du TDI sur le triméthylolpropane ;
- polyols : ce sont des diols ou des triols, à base de polyéthers, de polyesters ou d'une combinaison des deux.

b) **LES PUR MONOCOMPOSANTS.** Les fonctions isocyanate sont bloquées au phénol, au butanol, ... On peut donc mélanger au départ les deux composants sans crainte de réaction. On débloque au moment de l'utilisation, par la chaleur (environ 160°C), ce qui permet la formation du PUR :

2.2.3. *Caractéristiques principales.*

* Tenue au cisaillement : 50 à 150 daN/cm².

- * Tenue à des températures de 80 °C ; pour certains types, on va jusqu'à 140 °C ; ils restent flexibles à basse température.
- * Leur résistance à l'humidité et aux solutions salines est bonne. On peut ajouter des agents antihydrolytiques si nécessaire (éther hydrolysable, mono-isocyanate).
- * Les PUR linéaires sont solubles dans de nombreux solvants.
- * En général, la prise est rapide ; elle peut être accélérée par des catalyseurs appropriés (DABCO, sels stanneux).

2.2.4. *Applications des PUR comme adhésifs* : Constructions navales, alliages légers en aéronautique, bâtiment (céramiques, PUR et PS expansés pour panneaux isolants), emballages, mêmes alimentaires : PE/Alu..., chaussures (même PVC fortement plastifié). Des monocomposants sont, depuis peu, utilisés pour le collage bois/bois et donnent une excellente tenue à l'eau chaude ; les PUR servent aussi à améliorer les propriétés d'autres adhésifs : néoprène, époxydes.

2.3. Adhésifs à base d'esters acryliques.

Leur importance ne cesse de croître. Actuellement, il existe des moyens de les faire durcir très rapidement par U.V. (fractions de seconde) ou par amorçage chimique.

Tous les monomères (méth) acryliques sont copolymérisables entre eux et avec d'autres monomères. Leur polymérisation conduit à des matériaux dont la température de transition vitreuse s'étend de -75 °C à 105 °C (l'acide méthacrylique a cependant un Tg de 185 °C).

2.3.1. *Principaux représentants*. Il s'agit de ceux utilisés en tant qu'adhésifs :

- a) polymères et copolymères à base d'esters monoacryliques ;
- b) esters diacryliques (anaérobies) ;
- c) cyanoacrylates.

2.3.2. *Polymères ou copolymères à base d'esters monoacryliques*. Ils sont tous thermoplastiques et l'élasticité est parfaitement ajustable. Les compositions adhésives les plus courantes se présentent en émulsion ou en solution. On distingue deux types, suivant qu'ils contiennent ou non du monomère acrylique :

— *type sans monomère* : il s'agit de copolymères à base de méthacrylate de méthyle (émulsion) ou d'acétate de vinyle (solution), et d'acrylate de butyle ou d'éthyle hexyle. Ils servent

comme adhésifs de contact. En émulsion, ils sont réputés supérieurs au néoprène. Collages aggro/stratifiés, textile, papier...,

- *type avec monomère* : le plus courant est la solution de polyméthacrylate de méthyle dans son monomère. Cette solution contient un accélérateur pour la prise à température ordinaire (diméthyl paratoluidine,...). Au moment de l'emploi, on ajoute le catalyseur (peroxyde). Collages : acrylates sur eux-mêmes ou sur le verre ; collages optiques. Adhésifs dentaires et ciments en chirurgie.

2.3.3. *Anaérobies*. Comme leur nom l'indique, ces adhésifs réticulent en l'absence d'air ou plutôt d'oxygène (comme d'ailleurs tous les acrylates). Leur type est un diester de l'acide acrylique, par exemple le tétraéthylène-glycol diméthacrylate. Il est réticulé radicalairement en présence d'un hydroperoxyde ; le radical qu'il forme n'est stable qu'en l'absence d'oxygène, c'est-à-dire que la réticulation ne se fait que dans ce cas-là. La vitesse de réticulation augmente au contact de surfaces métalliques.

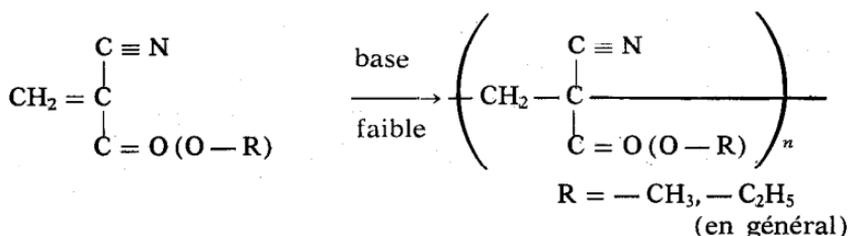
Caractéristiques :

- * Ces adhésifs se présentent en liquide ou en pâte.
- * Résistance au cisaillement supérieure à celle des adhésifs époxydes (200 daN/cm²), résistance au choc équivalente.
- * Tenue température : < 150 °C.
- * Bonne résistance aux solvants, huiles, eau chaude et froide.
- * Prise rapide : quelques minutes à quelques secondes suivant l'ester, avec ou sans chauffage.

Applications :

- * Fixation rapide et étanchéification, dans les industries mécaniques et automobiles. Exemples : fixation de glaces, blocage d'écrous, étanchéité de pièces moteurs, de conduites, même sous pression (jusqu'à 600 daN/cm²).
- * On peut permettre des jeux de 0,5 mm. Un anaérobie plus flexible est apparu récemment, tenant de - 40 °C à + 150 °C en continu, avec une résistance immédiate de 5 daN/cm².
- * Assemblage de jouets.

2.3.4. *Cyanoacrylates*. Seuls, les premiers esters sont commercialisés actuellement. Ils sont tous liquides. Par polymérisation, on obtient des polymères thermoplastiques. Le mécanisme est anionique :



Cette polymérisation ne se fait bien qu'en film mince. Donc très peu d'adhésif est nécessaire (1 kg pour 40 à 100 m²). D'ailleurs, une trop grande épaisseur fragilise le joint.

En présence d'humidité (la sueur des doigts peut suffire !) la prise se fait en général en 10 secondes. Un chauffage n'est pas nécessaire. La prise est moins rapide pour des esters plus lourds (R = éthyle, butyle,...) d'où possibilité d'ajuster les pièces. Un activateur peut être ajouté. C'est, en général, une base organique faible.

Les cyanoacrylates sont stabilisés par addition d'un acide. Au moment de l'utilisation, les molécules d'acide sont repoussées par les molécules d'eau partiellement ionisées qui se retrouvent sur toutes les surfaces, et la polymérisation commence.

Caractéristiques :

- * Un cyanoacrylate forme des liaisons dures, d'où une faible résistance au choc ; résistance à la traction : 350 daN/cm². Rétrait négligeable.
- * Tenue température : 75 °C. Maximum : 120 °C.
- * Faible résistance à l'hydrolyse.
- * Prix élevé.

Applications :

- * En électronique : collage des composants sur les plaques des circuits imprimés ; collage des plastiques : même les polyoléfinés et le téflon peuvent être collés après pré-traitement ; la faible résistance aux chocs ou à la température est mise à profit lorsqu'on veut réaliser des collages temporaires ; les matériaux poreux peuvent être collés avec des formulations à viscosité plus élevée (1 500 cps au lieu de 100).

2.4. Adhésifs fusibles (« Hot-Melt »).

2.4.1. *Généralités.* Ce sont des adhésifs à 100 % de solide appliqués sur le substrat lorsqu'ils sont à l'état fondu. Un de leurs

avantages est l'absence de solvant (sécurité, non-pollution). Leur importance ne cesse de croître.

Un tel adhésif est en général constitué d'un polymère thermoplastique, d'une résine collante et d'une cire.

Pour être applicable sous forme fondue dans des conditions techniques et économiques valables, l'ensemble doit remplir plusieurs conditions : viscosité à l'état fondu et température de transition vitreuse pas trop élevées, zone de transition étroite. Il doit être appliqué dans des conditions où le départ de chaleur dès le contact avec le substrat est rapide, pour donner de bonnes cadences de fabrication.

Principaux types utilisés : polyéthylène, polypropylène de petite masse moléculaire ; polyamides ; copolymères de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (EVA), l'acrylate d'éthyle, l'acide acrylique ; polyesters (téréphtalique surtout) ; copolymères triséquencés ou étoilés à base de styrène et d'un diène.

Les propriétés dépendent de la composition et de la masse moléculaire du thermoplastique, du taux de résines et de cires et aussi de la mouillabilité du substrat.

Remarque.

Autoadhésifs : depuis 1974, certains autoadhésifs sont fabriqués par transfert, sur son support, de l'adhésif fondu. Sont utilisés : le polyisobutène, des copolymères de l'acétate de vinyle, des copolymères acryliques, des copolymères styrène-diène, le caoutchouc butyl, des EVA spécialement formulés.

Nous allons donner quelques détails sur les polyamides et les EVA utilisés comme adhésifs fusibles.

2.4.2. Polyamides. Les polyamides résultent de l'action d'acides gras insaturés en C_{36} sur des diamines. Masse moléculaire : 3 000 à 8 000 environ. Ils se distinguent de ce point de vue des autres (les super-polyamides), comme le nylon, de masse supérieure à 15 000.

Présentation : en poudre, granulés et films. On peut combiner les polyamides avec d'autres produits. Cela se fait au moment de la fusion.

Propriétés :

- * Suivant les types : flexibles à rigides.
- * Adhésion et cohésion bonnes, grâce aux groupes amide (liaison H et polarité).
- * Tenue température : -150°C à 80°C .

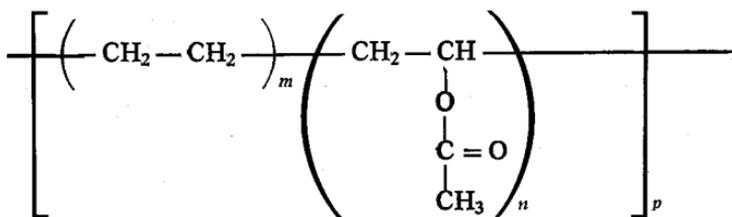
- * Une dégradation par l'oxygène est possible.
- * Bonne résistance à la prise d'eau et aux graisses ainsi qu'aux variations de température.

Applications :

- * Chaussures (bonne tenue sur PVC); emballage; étanchéification de boîtes de conserve; ameublement; industrie textile (renfort de cols, revers, réparation de tissus,...); fixations en électricité (extrémité de rouleaux de fil de fer,...) et en électronique.

2.4.3. Copolymères poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA).

Ces copolymères, préparés en émulsion, ont pour formule générale :



Le taux d'acétate de vinyle conditionne les propriétés finales. S'il augmente, le pelage, la viscosité à l'état fondu, la température de ramollissement, la résistance à la traction augmentent, tandis que la dureté diminue. En général, ce taux est de 15 à 40 %.

Les EVA sont compatibles avec des résines, les cires et beaucoup d'autres polymères. Cette compatibilité varie avec le taux de cristallinité et la polarité.

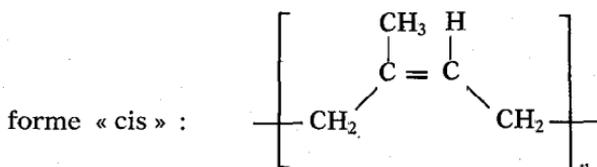
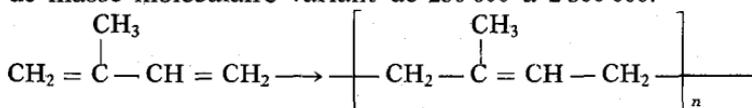
Pour ces raisons, et également pour leurs prix très abordables, les EVA occupent une place dominante parmi les adhésifs fusibles. Ils sont utilisés dans l'emballage, la reliure, l'ameublement, les chaussures, les étiquettes,...

2.5. Adhésifs à base de caoutchouc.

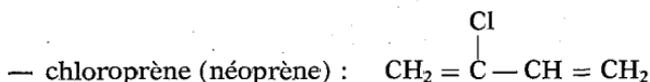
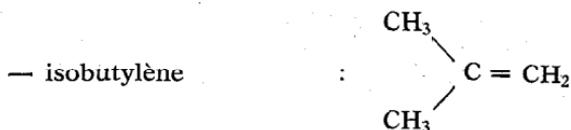
2.5.1. *Généralités.* L'utilisation d'élastomères a doublé depuis dix ans. La contribution majeure à cet essor revient aux copolymères à base de butadiène et de styrène, et également aux silicones, aux sulfures et à l'isobutylène. Il y a beaucoup de types différents : homopolymères, copolymères, polymères modifiés, mélanges,... (tableau n° 2).

Tableau n° 2
LES ADHESIFS A BASE DE CAOUTCHOUCS

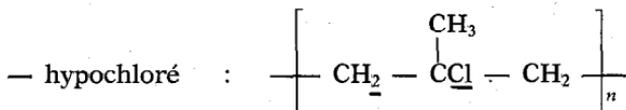
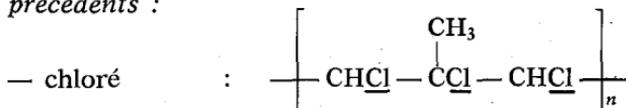
- 1) *Formule du caoutchouc naturel* : c'est un polyisoprène 1,4 cis, de masse moléculaire variant de 250 000 à 2 500 000.



- 2) *Autres caoutchoucs, à monomère voisin* :



- 3) *Caoutchoucs obtenus par transformation chimique des types précédents* :



— carboxyliques : introduction de groupes carboxy sur l'élastomère.

- 4) *Copolymères* :

— isobutylène + isoprène : « caoutchouc butyl »

— butadiène + styrène : SBR

— butadiène + acrylonitrile ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$) : ABR

— élastomères thermoplastiques, à base de styrène et d'un diène.

Ces adhésifs peuvent en plus être adaptés à des usages spécifiques par l'incorporation d'autres produits : tackifiants, huiles, résines, réticulants, substances minérales, etc. On peut ainsi évoluer du matériau qui reste collant et flexible à -60°C , à d'autres ayant un module plus élevé et une élongation moindre sans réticulation.

Si l'on désire améliorer les propriétés mécaniques, on peut soit vulcaniser, soit ajouter des charges, soit réaliser ces deux opérations à la fois. Une résistance maximale est donnée par les mélanges avec les phénoliques, où l'élastomère apporte amortissement et résilience.

Les adhésifs à base de caoutchouc se présentent sous les formes les plus diverses : latex, solutions, adhésifs sensibles à la pression, mastics. Ces derniers ne sont d'ailleurs que des latex ou des solutions de viscosité extrêmement élevée.

Nous traiterons successivement : l'isobutylène (et le caoutchouc butyl) ; le polychloroprène ; le SBR ; le caoutchouc nitrile ; les élastomères thermoplastiques. Tous sont des caoutchoucs synthétiques et leur partie élastomère possède une formule voisine de celle du caoutchouc naturel.

2.5.2. *Polyisobutylène et caoutchouc butyl*. Tandis que le polyisobutylène (PIB) est un homopolymère, le « caoutchouc butyl » est un copolymère contenant environ 3 % d'isoprène. Il existe également un caoutchouc butyl chloré par action chimique.

Le PIB étant un hydrocarbure saturé, sa résistance à l'environnement est excellente. Il ne peut, par contre, être utilisé que dans les cas où une vulcanisation n'est pas nécessaire, c'est-à-dire dans les cas où une grande cohésion n'est pas demandée. L'incorporation de quelques pour cent d'isoprène permet la vulcanisation, donc l'amélioration des propriétés mécaniques. Un anti-oxydant doit dès lors être ajouté aussi longtemps qu'une insaturation subsiste.

Ces adhésifs sont solubles dans les solvants hydrocarbonés et chlorés. Si leur masse moléculaire est faible, ils présentent un collant acceptable, sinon l'addition d'un tackifiant est nécessaire.

En tant qu'adhésifs, on les utilise dans les colles simples (c'est-à-dire constituées juste par une solution de caoutchouc) ; on réalise des bandes auto-collantes (également à usage chirurgical).

Mélangés avec des résines phénoliques, ils sont utilisables dans l'industrie des pneumatiques (adhésion métal-caoutchouc). Le PIB α, ω -carboxylé est incorporé dans les adhésifs qu'il flexibilise.

2.5.3. *Caoutchoucs à base de chlorobutadiène (néoprène).*

Préparé en 1931, le néoprène a été le premier caoutchouc obtenu par voie de synthèse. Pourtant, son utilisation en tant qu'adhésif ne date que de la deuxième guerre mondiale, où le caoutchouc naturel était rare. On le rencontre aussi copolymérisé avec de l'acrylonitrile.

Un dégagement de HCl peut se produire dans certaines conditions d'utilisation. Aussi doit-il toujours contenir des oxydes métalliques tels ZnO, MgO. Un antioxydant protège la double liaison restante.

Propriétés. Les néoprènes associent une cohésion importante à un collant non négligeable. La première dépend de leur aptitude à la cristallisation.

On ne les réticule (par la double liaison restante) que si les conditions de service, c'est-à-dire des températures relativement élevées, l'exigent. La réticulation peut alors se faire à température ambiante ou plus élevée (par le soufre, les polyamines,...).

Les néoprènes peuvent être mis en solution (acétates, méthyléthylcétone, aromatiques, solvants chlorés,...) et chargés (silice, noir de carbone, tackifiants le cas échéant). Ils sont compatibles avec les résines phénoliques. Il existe beaucoup de types variant par leur collant, et par la vitesse et le degré de cristallisation.

Ils sont utilisés dans l'industrie de la chaussure ; mélangés à des résines phénoliques, ils collent le nylon, les fibres polyester, les métaux, le verre, les laminés,...

2.5.4. *Caoutchoucs SBR.* Ce sont des copolymères statistiques de styrène et d'isoprène, datant de la deuxième guerre mondiale (styrène-butadiène-rubber). Par eux-mêmes, les SBR ne présentent pas de qualités adhésives comparables à celles du caoutchouc naturel, du néoprène ou du caoutchouc nitrile. Ils doivent toujours contenir un agent tackifiant. Ils ont cependant des qualités qui les font incorporer dans certaines formulations adhésives : bonne résistance à la chaleur et à l'environnement ; bonne résistance à l'abrasion ; l'eau est moins absorbée que par d'autres caoutchoucs. Les SBR sont solubles dans les solvants du caoutchouc. On peut leur incorporer différentes charges : argiles, oxydes, noirs de carbone,... L'insaturation restante permet la vulcanisation.

Usages. Auto-collants ; imprégnation, laminés, revêtements ; industrie des pneumatiques, et en général adhésion métal/métal et métal/caoutchouc.

2.5.5. *Caoutchoucs nitrile*. Commercialisés vers 1939, ce sont des copolymères statistiques contenant le plus souvent du butadiène et de l'acrylonitrile.

L'incorporation d'acrylonitrile donne au caoutchouc une bonne résistance aux huiles, une excellente adhérence à presque toutes les surfaces polaires, et enfin une bonne aptitude au mélange avec les matériaux polymères les plus variés : autres caoutchoucs, résines phénoliques, résorcinol-formol, coumarone-indène, PVC, etc. La teneur préférée en acrylonitrile est voisine de 40 %. Pour des teneurs moindres, la résistance aux huiles diminue. L'insaturation restante, ainsi que l'hydrogène tertiaire sur l'acrylonitrile, permettent une vulcanisation qui améliore la résistance du joint à température élevée.

La solubilité dépend de beaucoup de facteurs : masses moléculaires, gélifications accidentelles, teneur en comonomère,... En général, on utilise des solvants chlorés, nitrés, des hydrocarbures aromatiques, des cétones, des esters,... En dehors des solutions, on trouve les caoutchoucs nitrile sous forme de latex, de films et de mastics. En latex, on élimine les inconvénients du solvant, mais le séchage est plus lent.

Les caoutchoucs nitriles sont utilisés en solution et non chargés pour être appliqués à la brosse, en spray,... Ils sont plus généralement utilisés dans des mélanges auxquels ils apportent une insensibilité vis-à-vis des huiles, une grande force de liaison et une bonne résilience.

Applications :

- * En mélange avec des résines phénoliques, on les trouve comme adhésifs réactivables à la chaleur pour les collages les plus divers (laminés,...).
- * En mélange avec des résines époxydes, on les réticule à la température ordinaire (en quelques heures à un jour). Réticulants : amines,... Ils sont utilisés pour coller des élastomères, des plastiques, le bois, les métaux.
- * En mélange avec le PVC ou du caoutchouc chloré, on colle le PVC, le poly (acétate de vinyle) ainsi que d'autres films polymères.

2.5.6. *Elastomères thermoplastiques*. Ce sont des copolymères séquencés du type polystyrène-polydiène-polystyrène. Le diène est souvent le butadiène, quelquefois l'isoprène.

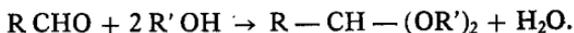
Les blocs de polystyrène s'associent en domaines et maintiennent ainsi les chaînes élastomères comme le ferait un vulcanisant. Cependant, il s'agit ici d'une vulcanisation purement phy-

2.6.2. *Poly(alcool vinylique)*. Il dérive de l'acétate par alcoolyse dans le méthanol par exemple. Rappelons qu'il n'existe pas sous forme de monomère.

En général, l'alcoolyse n'est pas poussée et on a donc un copolymère ; l'homopolymère peut cependant être obtenu.

Le poly(alcool vinylique) est un des rares polymères synthétiques à être soluble dans l'eau. Ses usages sont les mêmes que ceux de l'acétate, avec lequel il est le plus souvent utilisé en mélange. Il constitue un adhésif réhumidifiable (timbres, enveloppes,...).

2.6.3. *Poly(acétals vinyliques)*. Ils résultent de la réaction d'un aldéhyde sur le poly(alcool vinylique), suivant la réaction générale :



En général, on trouve d'ailleurs le long de la chaîne des restes acétal, alcool et acétate. Leur pourcentage relatif influence fortement les propriétés finales. Dans tous les cas, les propriétés adhésives sont excellentes.

Applications :

- * Des dispersions aqueuses de butyral servent à former des revêtements protecteurs temporaires.
- * Les acétals combinés à des résines phénoliques ou époxydes par exemple, donnent des adhésifs structuraux très performants (aéronautique,...).

BIBLIOGRAPHIE

Ce bref aperçu, dans lequel certains aspects généraux du collage et quelques familles de colle (urée-formol, thermostables, silicones,...) n'ont pas été traités, peut être complété par des lectures dans les ouvrages suivants :

- Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires (vol. 2, p. 179), édité par le groupe français des polymères (G.F.P.), dont est tiré le résumé précédent ;
 - Les colles et adhésifs ; ouvrage collectif en quatre volumes, publié sous la direction de J.-J. MEYNIS DE PAULIN ; Le Prat éditeur ;
 - Le collage industriel, par P. COGNARD et F. PARDOS ; éditions Usine Nouvelle ;
 - Handbook of Adhesives ; I. Skeist éditeur.
-