

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED
BOUGARA DE
BOUMERDES



FACULTE DES
SCIENCES DE
L'INGENIEUR

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par
Mr. KHELOUFI Lakhdar

Pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER

Spécialité : POLYMERES ET COMPOSITES

THEME

ADHESIFS ET TECHNIQUES DE COLLAGE : CARACTERISATION DE L'ADHERENCE

Soutenu le XX – XX – XXXX Devant le jury composé de :

- Ahmed Benyahia Ali	Président	Professeur	USTHB
- Serier Aicha	Examinatrice	Professeur	UMB Boumerdes
- Boukharouba Taoufik	Examineur	Professeur	USTHB
- Mouzali Mohamed	Examineur	Professeur	USTHB
- Yahy Nacéra	Invitée	Ingénieur.	Société Belcol Spa
- Ouali Nourdine	Directeur de Mémoire	Maître de Conférences	USTHB

---Boumerdes ---

مختصر

إن مراقبة نوعية التلصيق ليست بالعمل البسيط لأنها تعتمد على عدة عوامل. و هذا يعود على عدم الاقتصار على مراقبة الغراء فقط, و لكن يجب كذلك مراقبة عملية إنجاز التلصيق. ومن خلال هذه الدراسة توضح أن :

- قيم مقاومة الانكسار مرتبطة بعملية إنجاز التلصيق و ليس على الغراء وحده,
- قيم المقاومة المستخلصة مرتبطة بالتجربة و ليس بالتلصيق,
- الخصائص المهمة بالنسبة للمستعمل أو المصمم هي مقاومة الانكسار, مقاومة السحب و مقاومة التقشير,
- التلصيق الجيد يتطلب تهيئة جيدة لمساحة العينة حسب المعالجة الميكانيكية او/و الكيميائية,
- خصائص التلصيق تتعلق بخصائص الملبيرات المكونة لمادة التلصيق و التداخلات التي أحدثت مع مساحة العينة
- نسبة المزيج الخالص يقيد ثمن الغراء و كذلك فعليته, فإن كان بكمية قليلة تكون عندنا قلة في المادة النشطة عند مكان التلصيق.

Résumé

Le contrôle de la qualité d'un collage n'est pas une entreprise simple car elle dépend de plusieurs facteurs. Ce qui revient à ne pas s'arrêter uniquement au contrôle de la colle, mais il faut aussi contrôler le procédé. Il apparaît à la lumière de la présente étude que :

- Les valeurs de résistance à la rupture sont relatives au procédé de collage et pas seulement à l'adhésif,
- Les résultats des mesures de résistances sont plus souvent fonction de l'essai que du collage,
- Les caractéristiques les plus importantes pour le concepteur ou pour l'utilisateur sont la résistance au cisaillement, la résistance à la traction et la résistance au Pelage.
- Un bon collage nécessite une bonne préparation des surfaces en fonction du type de traitement mécanique et / ou chimique,
- Les propriétés des collages dépendent de celles des polymères qui constituent l'adhésif et des interactions qui se sont formées avec la surface,
- Le taux d'extrait sec conditionne le prix de revient de la colle mais aussi son efficacité car, s'il est trop faible, on a trop peu de matières actives dans le joint de colle.

Abstract

The control quality of a joining is not a simple work but it depends on several parameters. What suggests not stopping only at the control of the adhesive, but the process also should be controlled. It appears in the present study that:

- The values of breaking strength relate to the process of joining and not only to the adhesive,
- The results of resistances measurements are more often a function of the test than joining,
- The most significant characteristics for the designer or for the user are the shear strength, the tensile strength and the peel strength.
- A good joining requires a good preparation of surfaces according to type of the mechanical and / or chemical treatment,
- The properties of joinings depend on those of the polymers which constitute the adhesive and the interactions which are formed with surface,
- The amount of the dry extract conditions the cost of the adhesive but also its efficacy because, if it is too weak, we have not enough active substance in the joint of adhesive.

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Résumés

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.	Introduction	3
II.	Généralités	3
II.1.	Colles et adhésifs	3
II.2.	L'adhésion	3
II.3.	Cohésion de l'adhésif	5
II.4.	Mouillage	5
II.5.	Pénétration	6
III.	Classification des adhésifs et leur secteur d'application	6
III.1.	Introduction	6
III.2.	Familles d'adhésifs	7
III.2.1.	Les adhésifs naturels et synthétiques	7
III.2.1.1..	Bases naturelles (végétales, minérales, animales)	7
III.2.1.2	Bases synthétiques	7
III.2.2.	Adhésifs structuraux et non structuraux	8
III.2.2.1.	Adhésifs non structuraux	8
III.2.2.2.	.Adhésifs structuraux	8
III.3.	La composition d'un adhésif	14
III.4.	Les secteurs d'application du collage	14
III.4.1.	Les secteurs d'application traditionnels	14
III.4.1.a.	L'emballage	14
III.4.1.b.	La construction	14
III.4.1.c.	Le transport	15
III.4.1.d.	Le bois	15
III.4.2.	Les secteurs d'application en développement	15
III.4.2.a.	Le secteur du matériel électrique	15
III.4.2.b.	Le secteur du matériel électronique	15
III.4.2.c.	Le secteur de la chaussure	16
III.4.2.d.	Le secteur médical	16
III.5.	Le marché mondial de la colle et de l'adhésif	16
IV.	Techniques de collage et mécanique de la rupture	16
IV.1.	Définition du collage	16
IV.2.	Avantages et inconvénients du collage	17
IV.2.1.	Avantages	17
IV.2.2.	Inconvénients	17
IV.3.	Sélection d'un adhésif	18
IV.4.	Caractéristiques des colles et les techniques de collage	18
IV.4.1.	Compatibilité avec les matériaux à coller	18
IV.4.2.	Caractéristiques de mise en œuvre	18
IV.4.2.1.	Viscosité et rhéologie	19
IV.4.2.2.	Proportions des mélanges	20
IV.4.2.3.	Durée de vie en pot ou durée pratique d'utilisation	20
IV.4.2.4.	Épaisseur minimal-maximal	21
IV.4.2.5.	Consommation ou grammage	21
IV.4.2.6.	Stabilité de la colle dans les bacs des encolleurs	22
IV.4.2.7.	Temps de gommage, temps d'attente avant assemblage	22
IV.4.2.8.	Temps ouvert	22

IV.4.2.9.	Temps d'assemblage fermé	23
IV.4.2.10.	Tack ou adhérence immédiate	23
IV.4.2.11.	Extrait sec	24
IV.4.2.12.	Mode de prise	24
IV.5.	Procédé de collage	26
IV.5.1.	Application d'une colle	27
IV.5.2.	Eviter les bulles d'air	28
IV.5.3.	Conception du joint	28
IV.5.4.	Epaisseur du joint de colle	29
IV.6.	Mécanique de la rupture, application aux joints collés	30
IV.6.1.	Introduction	30
IV.6.2.	Différents aspects d'une fissure	31
IV.6.3.	Rappels généraux sur la mécanique des matériaux	31
IV.6.3.1.	Approche énergétique : Griffith et Williams	32
IV.6.3.2.	Bilan d'énergie thermodynamique	33
IV.6.3.4.	Critère de conservation d'énergie	33
IV.6.4.	Mécanique de la rupture par l'approche locale	34
IV.6.4.1.	Facteurs d'intensité de contraintes	34
IV.6.4.2.	Dissipations viscoélastiques, viscoplastiques, plastiques	35
IV.6.4.3.	Résultats expérimentaux	36
V.	Théorie de l'adhésion	37
V.1.	Théorie mécanique	38
V.2.	Théorie de la diffusion/interdiffusion	39
V.3.	Théorie électrostatique	39
V.4.	Théorie physique de l'adsorption	39
V.4.1.	Forces de Van der Waals	39
V.4.2.	Liaisons chimiques	40
V.5.	Théorie de l'adsorption thermodynamique	40
VI.	Traitement de surface des substrats	40
VI.1.	Introduction	40
VI.2.	Traitements chimiques	41
VI.2.1.	Le dégraissage	41
VI.2.2.	le décapage	42
VI.2.3.	Les conversions	42
VI.2.3.1.	Traitements chimiques des polymères PEHD et PP	43
VI.2.3.2.	Modifications chimiques des polymères fluorés	45
VI.2.3.3.	Modifications chimiques des caoutchoucs SBR et SBS	46
VI.2.3.4.	Les modifications chimiques des copolymères EVA	48
VI.2.3.5.	Les modifications chimiques de l'acier	49
VI.2.4.	Traitement électrochimique	49
VI.2.5.	Les traitements énergétiques	49
VI.2.5.1.	La fluoration	49
VI.2.5.2.	Les traitements par plasma	50
VI.2.5.3.	Le flammage	52
VI.2.5.4.	Les traitements laser	52
VI.2.6.	Traitements mécaniques	53
VI.2.6.1.	L'abrasion	53
VI.2.6.2.	Le sablage	53
VI.2.6.3.	Ultrasons	53
VII.	Paramètres affectant l'adhésion	54
VII.1.	Paramètres affectant l'interphase substrat/polymère	54
VII.2.	Paramètres affectant la valeur de la grandeur mesurée	54
VIII.1.	Mécanique des tests d'adhésion	54
VIII.1.1.	Test de pelage	55
VIII.1.1.1.	Analyses du test de pelage	56
VIII.1.1.2.	Analyse en contraintes	57
VIII.1.1.3.	Relation pelage / viscoélasticité	57

VIII.1.1.4.	Rupture saccadée ou stick-slip	58
VIII.2	Essai de traction cisaillement	59
VIII.3	Le test de clivage	60
CHAPITRE II MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		61
I.	Introduction	61
II.	Présentation des matériaux	61
II.1.	Adhésifs utilisés	61
II.1.1.	Colles de contact néoprène	61
II.1.2.	Adhésifs à bois polyvinyle acétate (PVA)	62
II.1.3.	Adhésifs époxydes à deux composants	62
II.2.	Les substrats	63
II.2.1.	Le PEHD grade M80064	63
II.2.2.	Le caoutchouc styrène butadiène (SBR)	64
II.2.3.	Le Bois	66
II.2.4.	L'acier	68
III.	Préparations des assemblages collés	68
III. 1.	Les joints collés substrats PEHD/adhésifs polychloroprènes	68
III.2.	Les joints collés substrats SBR /adhésif polychloroprène grade R4	68
III.2.1.	Traitement chimique des substrats de SBR	68
III.2.2..	Assemblage des joint collés des substrats SBR/adhésif chloroprène R4/ cuir Bovin	69
III.3.	Les joints collés substrats bois /adhésifs polyvinyle acétate type R15, R65 et R140	70
III.4.	Les joints collés substrats métalliques /adhésifs époxydes type 50/50 et 90/10	70
III.4.1.	Traitement chimique des substrats métalliques	71
III.4.2.	Assemblage des joint collés des substrats métallique/adhésifs époxydes	71
IV.	Techniques d'analyses	72
IV.1.	Spectrométrie IR	72
IV.2.	Essais mécaniques de cisaillement et de pelage	74
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS		76
I.	Analyse spectrale	76
I.1.	Introduction	76
I.2.	Interprétation des résultants de l'Analyse spectrale	76
I.2.1.	Adhésifs polyvinyle acétate (R15, R65 et R140)	76
I.2. 2.	Adhésifs polychloroprènes (R1, R2, R3, R4 et R5, M101 et A202)	78
I.2.3.	Caoutchoucs SBR 110 et MS	80
I.2.4.	Adhésifs époxydes : réaction chimique	82
II.	Caractérisation mécanique du joint collé	88
II.1.	Essai de traction-cisaillement	88
II.1.1.	Essai de traction-cisaillement sur substrats métallique (Acier E24) vierges et modifiés assemblés avec adhésif époxy	88
II. 1.2.	Essai de traction-cisaillement sur substrats PEHD collés avec les adhésifs R1, R2, R3, R4, R5, A202 et M110	90
II.1.3.	Essai traction cisaillement sur substrats SBR vierges et modifiés assemblés avec l'adhésifs néoprène R4	91
II.1.4.	Essai de traction-cisaillement sur substrats bois	93
II.2.	Essai de traction sur substrats bois	94
II.3.	Essai Pelage sur substrats cuir assemblés avec SBR vierges et modifiés assemblés avec l'adhésifs néoprène R4	96
CONCLUSION GENERALE		100
REFRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		102

Glossaire et listes d'abréviation

A. Glossaire

Adhésion

C'est une liaison interfaciale. Les forces de liaison peuvent être soit d'origines physiques, soit d'origines chimiques.

Adhérence

C'est la résistance à rupture de l'assemblage.

Collage

Procédé qui permet de maintenir solidement et durablement deux matériaux semblables ou différents au moyen d'une colle.

Mouillage

C'est le contact très intime entre la colle et les matériaux à assembler.

Interdiffusion

Diffusion des chaînes à l'interface d'un matériau.

Auto-soudage

C'est l'adhésion deux polymères entre eux par chauffage.

Compatibilité

Aptitude à constituer un mélange homogène, comme l'alcool et l'eau.

Rhéologie

Branche de la physique qui étudie la viscosité, la plasticité, l'élasticité et l'écoulement de la matière.

Durcisseur

C'est un agent de réticulation.

Renforts

C'est un matériau qui accroît la résistance mécanique d'un produit comme les fibres de verre.

Plastifiants

C'est un agent qui peut diminuer la rigidité d'un produit.

Tackifiant

Matériau par son ajout améliore le pouvoir collant.

Agents anti-oxidants

Agent empêche le vieillissement.

Température de transition vitreuse

Température de début de mouvement des chaînes.

Accélérateur

Agent qui accélère la vitesse de la réaction chimique.

Adhésif de contact

La prise a lieu dès la mise en contact.

Adhésif monocomposant

Adhésif utilisé tel quel, sans nécessité d'un produit pour polymériser ou durcir. Cela n'exclut pas un activateur éventuel.

Colle à l'eau

Solution aqueuse de substances à propriétés adhésives.

Elastomère

Caoutchouc naturel ou synthétique doué de propriétés dans un large domaine de déformation sous des forces relativement faibles.

Substrat

On désigne ainsi les matériaux des pièces dont une certaine portion de la surface supportera l'adhésif.

Temps d'assemblage fermé

Temps s'écoulant entre la mise en contact et l'application de la pression.

Temps d'assemblage ouvert

Temps s'écoulant entre l'encollage et la mise en contact.

Temps ouvert limité

Temps s'écoulant entre le moment où l'on peut commencer l'assemblage et celui où il est impossible.

Temps de gommage

Temps s'écoulant entre l'encollage et le moment où l'on peut assembler.

Temps d'utilisation

Synonyme : VIE EN POT.

Thermocollant

Qualifie un corps ayant des propriétés adhésives à chaud.

Vie en pot

La durée pendant laquelle la colle peut être mise en œuvre, à partir du moment où les deux composants ont été mélangés.

Grammage

La quantité de colle appliquée sur une surface donnée. On la mesure en grammes par mètre carré.

B. Liste d'abréviation

Symbole	Désignation
PP	Polypropylène.
PEHD et PEBD	Polyéthylène haute densité et basse densité.
PTFE	Polytetrafluoroéthylène.
PVF, PVDF	Polyvinyle de fluorure et Di-fluoro.
SBR	Styrène butadiène rubber.
SBS	Styrène–butadiène-styrène.
NR	Naturel Rubber.
EVA	Polyvinyle acétate.
PCP	Polychloroprène.
PU	Polyuréthane.
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène.
PVC	Polyvinyle de chlorure.
UF, PF, RF	Urée formaldéhyde, Phénol formaldéhyde, résine formaldéhyde.
VA	Acétate de vinyle.
VAC/E	vinylacétate-éthylène.
DGEBA	Diglycidyléther du bisphénol A.
MEK	Méthyle Ethyle Cétone.
EA, PA, BA	Acétates d'éthylque, propyliques et butyliques respectivement..
TCI	Trichloroisocyanurique.
DICY	Dicyandiamide.
ATR-IR	Attenuated Total multiple Reflection Infra-Red.
ES	Extrait sec.
DPU	Durée de prise.
MEB	microscopie électronique à balayage (SEM)
XPS	spectroscopie de photoélectrons
τ	Contrainte de cisaillement.
η	Viscosité.
E	Module d'Young.
σ_y	Contrainte de seuil.

σ^*	Contrainte à la rupture.
$2a$	Longueur d'une fissure elliptique.
γ	Energie de surface du matériau.
ν	Coefficient de poisson.
U_E	Energie élastique stockée dans un système.
U_P	Energie potentielle d'une charge P .
U_S	Energie associée à l'interface.
G	Taux de restitution.
dU_1	Energie de l'extérieur.
dU_2	Variation d'énergie dissipée (plastique ou visqueux),
dU_3	Variation d'énergie élastique emmagasinée.
dU_4	Variation d'énergie cinétique d'un système.
R	Résistance à la rupture.
K_I	facteur d'intensité des contraintes.
G_0	Energie de rupture à vitesse de propagation de fissure nulle.
a_T	Coefficient de Williams - Landel - Ferry (WLF).
R_c	Rayon de courbure.
v	Vitesse de propagation d'une fissure.
η_{sep}	Viscosité de séparation.
θ	Angle de contact entre un liquide et solide.

Introduction générale

Le collage est une technique d'assemblage ancestrale, que l'Humanité a emprunté au monde animal. En effet, le collage a toujours existé dans la nature, parfois dans des environnements très sévères (collage des coquillages sur les roches en milieu marin par exemple). Dès l'Antiquité, l'Homme a mis cette technique à son profit pour assembler des outils et façonner son habitat. De nos jours, l'assemblage par collage s'est étendu à tous les domaines de la vie courante et constitue encore une source de progrès dans de nombreux secteurs de l'industrie.

L'étude bibliographique a permis d'identifier les paramètres ayant une influence majeure sur l'adhérence lors de l'assemblage d'un revêtement adhésif sur les substrats à coller. Les paramètres relevés dans littérature sont d'une part la viscosité initiale de l'adhésif et son évolution au cours du temps, et d'autre part les paramètres d'assemblage ainsi que l'état de surface de substrat.

De manière à déterminer le rôle de ces paramètres sur les propriétés d'adhérences, les matériaux retenus pour l'étude ont été soigneusement sélectionnés. La formulation des adhésifs a été déterminée sur les conseils de la fabrique algérienne de colle BELCOL.spa. Le but de l'étude n'étant pas de caractériser l'adhérence d'un produit industriel mais plutôt de comprendre les phénomènes menant à l'adhésion entre les adhésifs et les substrats, il a été décidé de travailler avec des résines dites modèles. Afin de faire varier leur compositions.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à l'analyse bibliographique où il nous a paru utile de présenter une généralité sur les adhésifs, en rappelant la nature des différentes familles d'adhésifs et les techniques de mise en oeuvre qui sont couramment utilisées. Les théories de l'adhésion sont ensuite abordées, ainsi que les différents traitements de surface sur les substrats collés

Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, les équipements employés, ainsi que les méthodes d'assemblage mises en œuvre.

Dans le troisième chapitre est exposé la caractérisation physico-chimiques préliminaires des adhésifs ayant précédé la caractérisation mécanique des joints collés substrats/adhésifs. Les résultats obtenus sont aussi interprétés et discutés dans ce chapitre

Enfin nous concluons ce mémoire en regroupant dans la conclusion générale les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de Magister ; Résultats utiles à l'amélioration de la compréhension de l'adhésion des différents substrats utilisés.

Nous en profitant ici de signaler que :

- Les plaques PEHD ont été réalisées au sein du laboratoire des polymères de l'université de Sétif.
- Les plaques SBR ont été préparées à l'entreprise Trycyclast de Rouïba.
- La caractérisation physico-chimique et mécaniques des adhésifs et joints collés ont été effectués au sein du laboratoire des matériaux, revêtement avec le concours de Madame la directrice Serrier Aicha Professeur à l'UMBB et de Mademoiselle Bichari Samira, ingénieur au sein du Laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement .
- Qui ils trouvent ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

I. Introduction

L'emploi d'adhésifs était connu dès 4500 av. JC. Ces adhésifs étaient composés de matières premières animales et végétales, comme la colle d'os (graisse animale) et de caséine, ainsi que de goudron, de poix, de cires, etc. C'est seulement à la fin du 19^{ième} siècle (en 1876 environ) que l'on produit les premières solutions de caoutchouc et de résines avec du benzène qui servent à un collage relativement fiable du bois, du papier, du carton, des tissus et du cuir.

Au début du 20^{ième} siècle, apparaissent les premières colles à base de nitrocellulose qui permet un assemblage de construction, en partie sans utilisation de moyens mécaniques. En raison de progrès décisifs dans le domaine de la chimie macromoléculaire, les bases des techniques modernes du collage ont été mises en place. C'est en 1949 que sont introduites les colles sur base de Néoprène [1].

II. Généralités

II.1 Colles et adhésifs

Une colle est un produit chimique destiné à l'assemblage de deux matériaux. Liquide ou solide, on l'applique à l'état fluide sur le ou les matériaux à assembler sur lesquels elle doit donc d'abord accrocher par divers phénomènes physico-chimiques [2]. Une différence existe entre les termes "adhésion" et "adhérence". En effet, on peut définir l'adhésion comme l'étude des mécanismes qui participent à la formation d'une interface plus ou moins forte et stable entre deux matériaux, alors que l'adhérence est la résistance à rupture de l'assemblage [3]. Les colles et adhésifs se caractérisent donc par deux éléments essentiels l'adhésion et la cohésion finale.

On appelle **colles**, les colles plutôt traditionnelles telles que les colles à base d'amidon, de dextrans, ou d'origine animale (caséine) et aussi des colles synthétiques classiques telles que les colles vinyliques, à base de caoutchouc ou de latex [2].

II.2 L'adhésion

L'adhésion est une liaison interfaciale. Les forces de liaison peuvent être soit d'origines physiques, soit d'origines chimiques. Le phénomène d'adhésion fait intervenir plusieurs facteurs. Dans tous les cas, un adhésif ou une colle est un produit

- qui est, au départ, pâteux ou liquide, ce qui lui permet d'être étalé sur les matériaux à assembler. L'adhésif doit alors s'accrocher sur ces matériaux, nécessitant de mouiller correctement les supports) ;

- puis, qui durcit à un moment donné, afin d'assurer une liaison solide, mécaniquement résistante entre les deux matériaux (phénomène de la prise de la colle, ou durcissement, ou séchage, selon le cas). On dit que la colle développe sa cohésion [4].

II.3 Cohésion de l'adhésif

L'adhésif doit durcir pour faire sa prise. On dit qu'il doit développer sa cohésion, c'est-à-dire mettre en place les forces qui lient les molécules dont il est constitué (figure I.1).

Ces énergies de liaisons peuvent être variables selon le type de liaisons primaires (chimiques) ou des liaisons secondaires (Van Der Waals) [5].

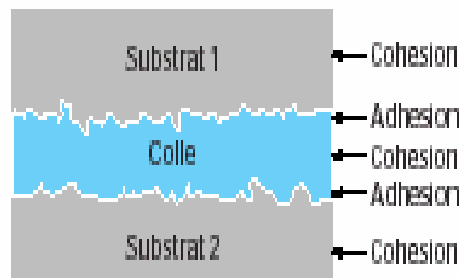


Figure I.1: Adhésion et cohésion [6].

II.4 Mouillage

II.4.1 Définition

Le mouillage se définit par le contact très intime entre la colle et les matériaux à assembler. Pour que les liaisons puissent se faire, il faut d'abord un contact très rapproché entre la colle et les matériaux. Ce mouillage dépend de la tension superficielle notée γ .

Le concept de mouillabilité est régi par l'équation d'Young qui décrit ce qui se passe lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un solide

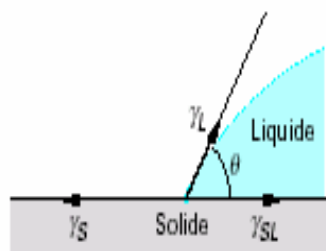


Figure I.2 a: Mouillage des substrats

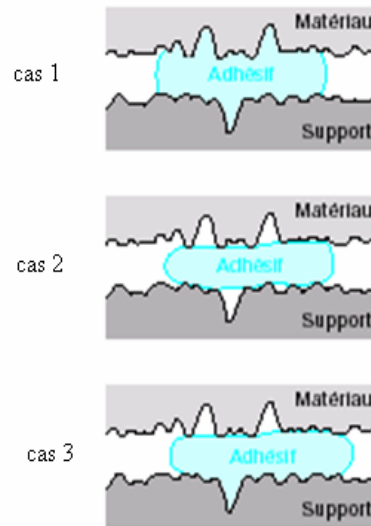


Figure I.2 b : Mouillage des substrats encollés

Chaque liquide mouille plus ou moins un solide donné et on a toujours $\theta > 0^\circ$ et $\theta < 180^\circ$ (figure I.2 a). La mouillabilité dépend donc à la fois de la nature de la colle et des substrats (figure I.2 b) [2].

a. Tensions Superficielles

a.1 Energies de surface

Les valeurs des énergies de surface pour différents matériaux sont regroupées dans le tableau I. 1 [5]

Tableau I.1 valeurs des énergies de surface pour différents matériaux

Acier	29	Polyester	45
Aluminium	34	Epoxy	43
Cuivre	1000	PU	43
Etain	530	ABS	42
Plomb	450	PVC	39
Zinc	750	Caoutchouc	57
Verre	73	Polyéthylène	31
Plastiques	18 – 50	Polypropylène	29
Polyamide	46	PTFE	18

Valeurs en Dyne/cm² à 20°C.

La figure I.3 montre les différentes situations suivant les matériaux faciles et difficiles à coller

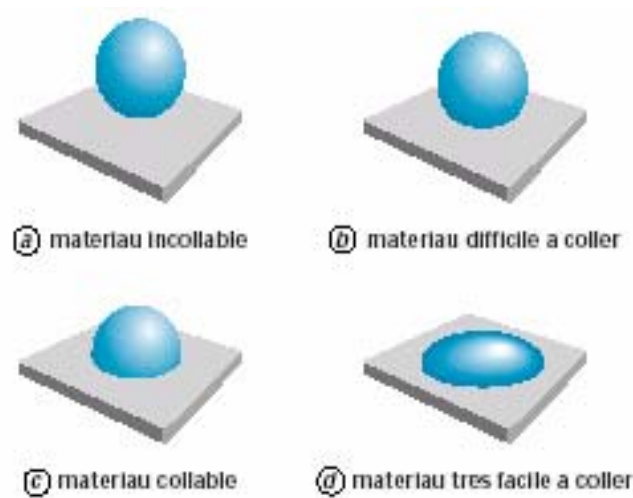


Figure I. 3 : Matériaux faciles et difficiles à coller [6].

II.5 Pénétration

Dans le cas de matériaux fibreux et très poreux comme le papier et le carton, les colles, si elles sont fluides, peuvent pénétrer de quelques centièmes de millimètre de profondeur entre les fibres et rester ainsi accrochées mécaniquement lors du séchage ultérieur, ce qui augmente sensiblement l'adhérence [2].

III. Classification des adhésifs et leur secteur d'application

III.1 Introduction

L'adhérence est l'état dans lequel deux surfaces sont maintenues assemblées par des forces interfaciales. Les adhésifs sont obtenus par formulation de plusieurs constituants, chacun apportant une ou plusieurs fonctions technologiques, la résine de base conduisant à la dénomination de l'adhésif. Les conditions de mise en œuvre de l'adhésif (rhéologie, mouillabilité des surfaces...) et les performances finales de l'assemblage sont notamment liées aux caractéristiques intrinsèques de l'adhésif mais aussi aux adjuvants de formulation (plastifiants, tensioactifs, charges...), à la conception de l'assemblage (géométrie des joints...), aux préparations des surfaces et aux paramètres de mise en œuvre [7].

III.2 Familles d'adhésifs

Les adhésifs peuvent être généralement classifiés dans un de six manières, comme suit

- par nature chimique (naturel, synthétique),
- par la forme physique (films, bandes, pâtes...),
- par la méthode de réticulation (par chaleur, par humidité, par radiation ...),
- par le type fonctionnel (structural, sensible à la pression, hot-melt...). [8].

Il n'y a pas d'adhésif universel, mais plusieurs dizaines de familles d'adhésifs. La classification des adhésifs par nature chimique est la plus utilisée, mais elle doit également tenir compte du mode de durcissement et des performances [7].

Par nature chimiques, ils se classifiés comme suit

III.2.1 Les adhésifs naturels et synthétiques

III.2.1.1 Bases naturelles (végétales, minérales, animales)

a. Les colles minérales peuvent être à bases végétales (dextrines, cellulosiques, amidon...), à bases minérales (silicates, bitumes...) ou à bases animales (caséine, colles de poisson, colles d'os...) [7].

b. Les colles végétales Les colles végétales sont obtenues à partir de trois principaux types de produits, des gommes, des latex et surtout l'amidon et ses dérivés. La seule gomme naturelle qui soit directement utilisée comme adhésifs est la gomme arabique.

La gomme arabique est un produit légèrement coloré, soluble dans l'eau. La principale d'application traditionnelle de la gomme arabique sous forme d'adhésifs est l'enduction de papiers destinés à être ultérieurement collés par remouillage, tels que timbres postes, enveloppées de qualités, étiquettes.

c. Les colles animales

Les colles animales remontent à la plus haute antiquité et sont faites à partir de peaux, d'os, de sang, de poison ou de caséine [7].

III.2.1.2 Bases synthétiques

Les adhésifs à base de résines synthétiques Il y a en générale deux grandes catégories

a. Les colles à prise chimique sont des colles dans lesquelles le polymères se forme par réaction chimique que ce soit par polymérisation ou par réticulation. Les éléments monomères et oligomères nécessaires à la création chimique permettant la synthèse du polymère grâce à l'humidité, ou encore en employant des durcisseurs spéciaux, la température, ou les UV.

b. Les colle à prise physique il se présente sous un liquide dans un solvant qui peut être de l'eau (on parle alors de colle à solvant par vaporisation), ou sous une forme fondue appelée hot-melt (on parle alors de colle à solvant par durcissement [9]).

Ces deux classes ont leur importance industrielle mais souvent les résines thermodurcissables résistent à des mises sous charge significatives et sont, par conséquent, considérées les seules aptes à servir d'adhésifs pour les applications mécaniques fortes [7].

III.2.2. Adhésifs structuraux et non structuraux

III.2.2.1. Adhésifs non structuraux

Les adhésifs non structuraux sont ceux qui durcissent souvent par un changement d'état physique comme dans le cas des résines thermofusibles. Ils sont connus également sous le terme « d'adhésifs non réactifs » ; la cohésion de ces adhésifs est obtenue grâce aux liaisons inter-chaînes et par macromolécules enchevêtrées (figure I.4).

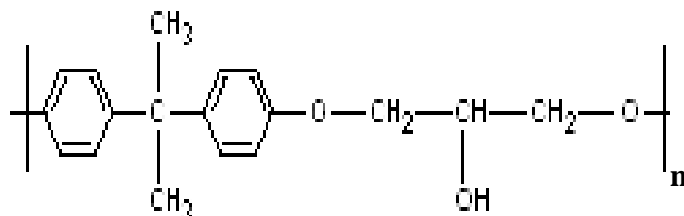


Figure I.4 : Macromolécules enchevêtrées.

III.2.2.2. Adhésifs structuraux

Les adhésifs structuraux conduisent à une forte résistance mécanique de l'assemblage (20 MPa et plus). Ils sont réactifs ils durcissent par réaction chimique avec formation d'une structure bi ou tridimensionnelle [9].

a. Résines époxydiques Les résines époxydiques ont pour formule



Ces résines ont l'habilité de subir une variété de réactions de polymérisation et de réticulation qui mène à des résines époxydes multiples (figures I.5, 6 et 7) avec un éventail de propriétés chimiques et physiques et de poids moléculaires et de structures. Les époxydes sont parmi les adhésifs le plus largement répandus pour des applications structurales et non structurales [10].

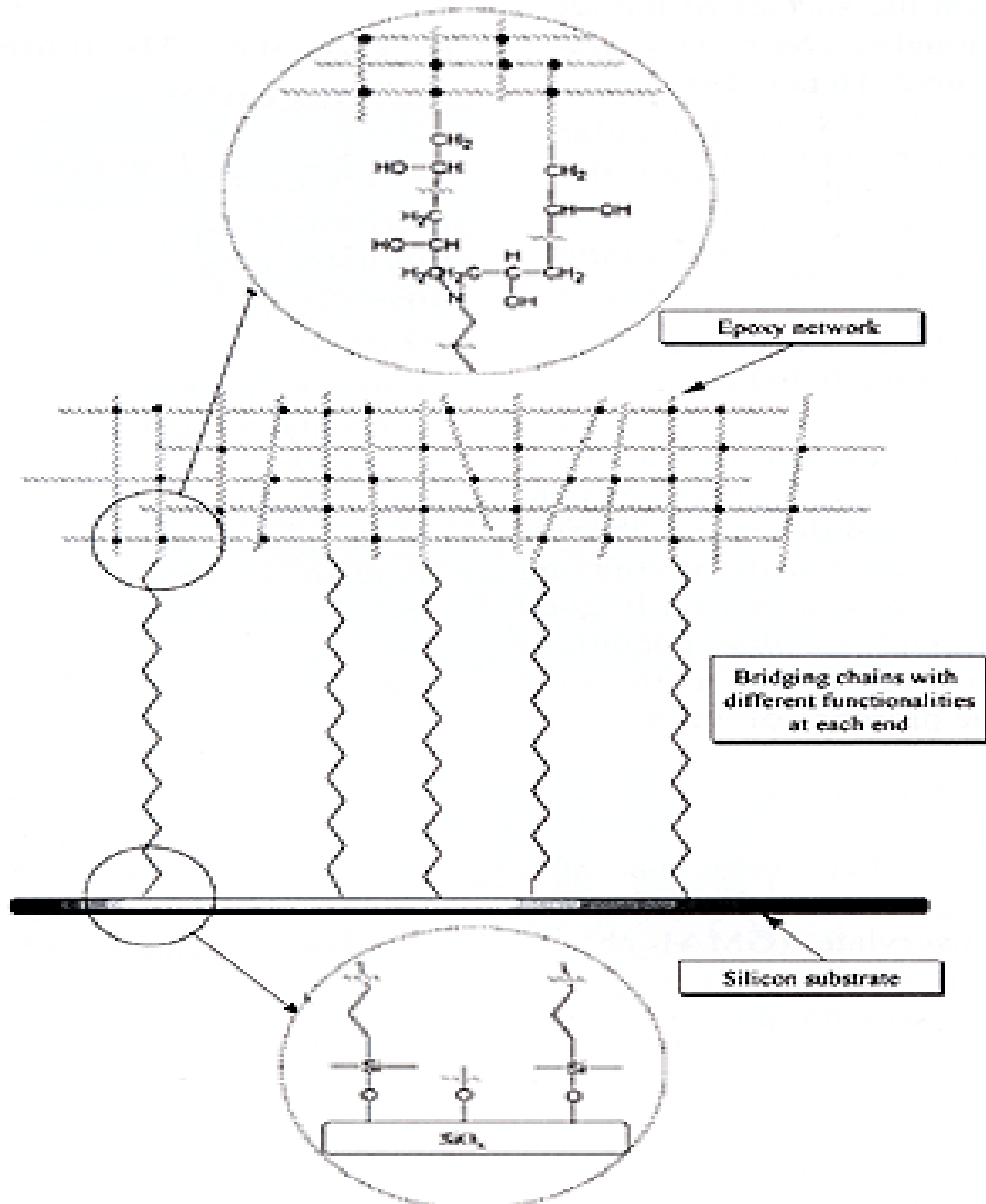


Figure I.5 : Diagramme illustrant la manière de la réticulation de l'époxy avec des groupements fonctionnels de silane et de l'amine, formant des liaisons covalents entre un réseau et un substrat (époxydes /verre) [9].

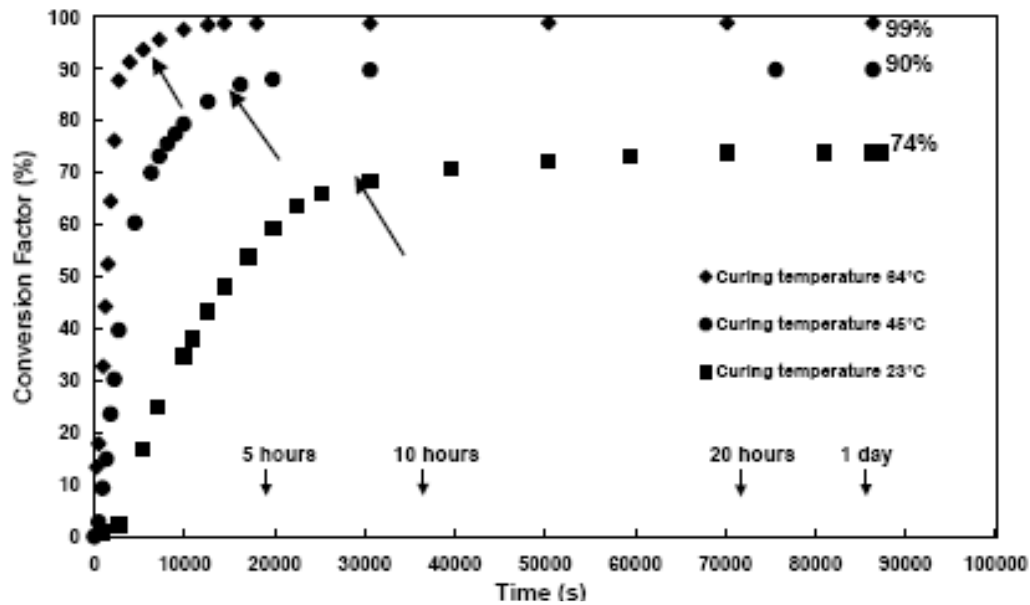


Figure I.6 : la réticulation d'araldite 2014 aux différentes températures.

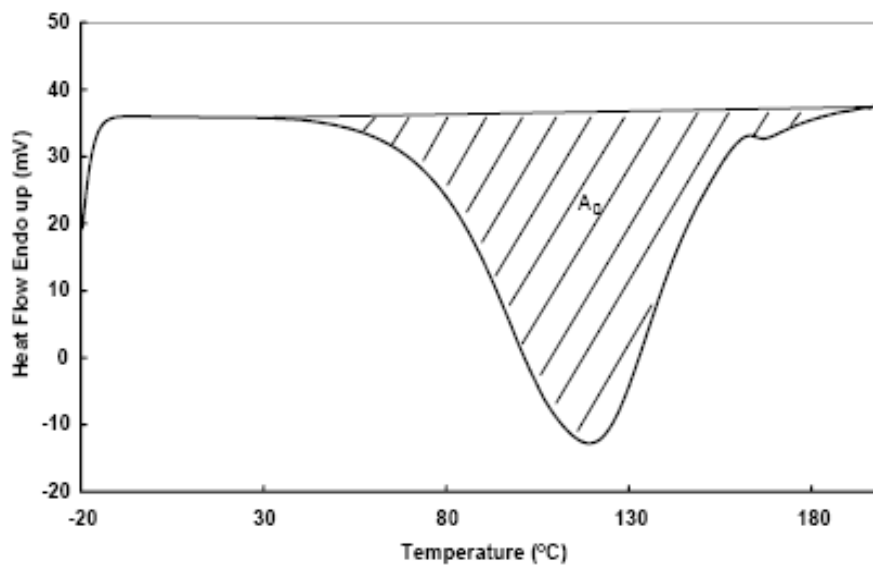


Figure I.7 : Thermogramme de l'araldite non réticulé [11].

b. Résines polyuréthanes les résines polyuréthanes sont obtenues par action de polyisocyanates sur des polyalcools, composés contenant un hydroxyle (polyester ou polyéther, ou polymère dialcool à chaîne courte).

Les isocyanates sont synthétisés à partir de produits contenant des groupements aliphatiques ou aromatiques (R) les isocyanates aromatiques sont généralement préférés pour leur réactivité et leur avantage économique.

Les polyuréthanes constituent la famille de polymères la plus polyvalente qui existe. Ce peut être des élastomères, mais aussi des peintures, des colles, etc.

Le motif uréthane (Figure I.8) se caractérise par un groupe d'atomes que l'on retrouve dans les chaînes polyuréthanes

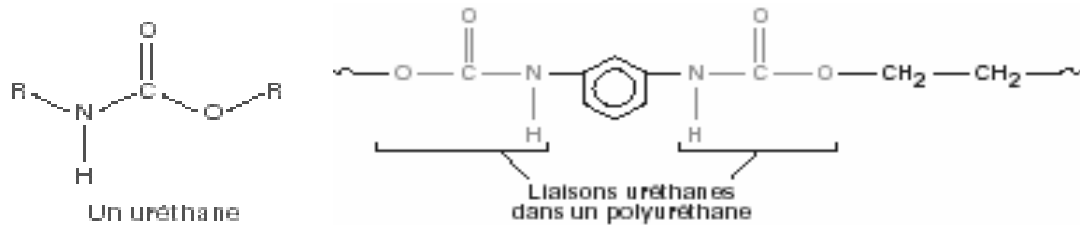


Figure I.8 : résine polyuréthanes ; a) motif uréthane
b) motif polyuréthane.

Les polyuréthanes sont des adhésifs très réactifs grâce à la présence de groupes isocyanates capables de réagir avec de nombreux substrats.

Les polyuréthanes créent des liaisons hydrogène intéressantes en collage et ils peuvent être plus ou moins souples. Pour cette raison, ils sont souvent utilisés pour obtenir des copolymères blocs avec des polymères caoutchouteux. Ces copolymères ont des propriétés de thermoplastiques élastomères [7].

c. Adhésifs acryliques Les adhésifs acryliques passent de l'état liquide à l'état solide par réaction chimique. Leur développement a permis de créer plusieurs variétés dont les principales sont citées ci-après.

-Les acryliques modifiés polymérisent avec des activateurs (figure I.9) ; la résine de base acrylique et l'activateur étant chacun déposés sur une des faces à assembler, le temps ouvert est alors infini [7].

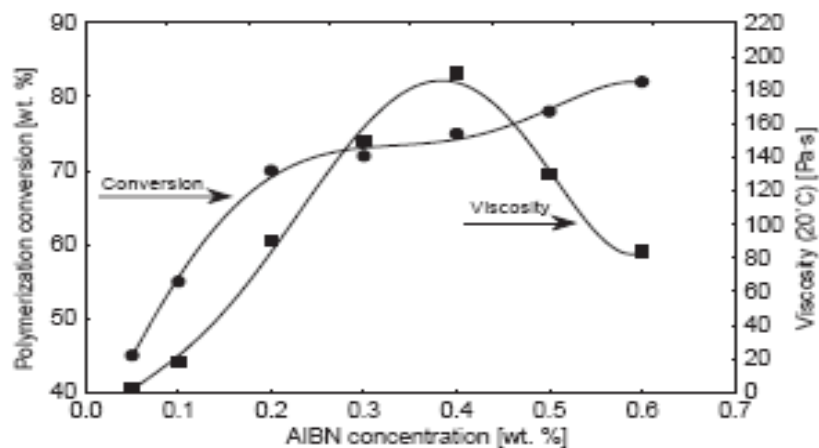


Figure I.9 : Effet de la concentration de l'AIBN sur la polymérisation de l'acrylique et sa viscosité [12].

-Les acryliques anaérobies prennent en masse en l'absence d'oxygène et en présence de métal à température ambiante. Ces produits monocomposants contiennent une substance active qui demeure inhibée en présence de l'oxygène de l'air ; en l'absence d'oxygène, des radicaux libres se créent grâce à la présence d'ions métalliques (support acier, laiton, cuivre, fer, bronze), ce qui déclenche la réaction de polymérisation. Ces adhésifs présentent une bonne tenue au cisaillement et en température (de -55 à 230°C). Parmi les applications phares, on cite le freinage/blocage des filets dans l'assemblage avec les boulons et la fixation des emmanchements sur axes.

-Les acryliques photosensibles réagissent lorsqu'ils sont exposés à la lumière UV, ce qui implique une bonne exposition du joint à la source UV qui va provoquer la photopolymérisation. La lampe UV doit être choisie en fonction de son spectre d'émission et de son intensité adaptée à l'emploi. Des formulations de résines photosensibles polymérisables ou en réaction combinée ont été mises au point pour le cas des joints à géométrie difficilement accessible par le rayonnement de la lampe ou en des emplacements particuliers protégés. Il y a ainsi combinaison de l'auto/photopolymérisation. La résistance en traction peut atteindre 40 MPa.

-Les cyanoacrylates (méthyle, éthyle, butyle), thermoplastiques, monocomposants, liquides incolores, polymérisent rapidement en présence d'une légère humidité ambiante. Le durcissement se fait par polymérisation anionique déclenchée en pratique par l'humidité [7].

d. Adhésifs phénoliques les adhésifs phénoliques sont obtenus à partir de la polycondensation du phénol et du formol conduisant à un produit thermodurcissable (figure I.10)

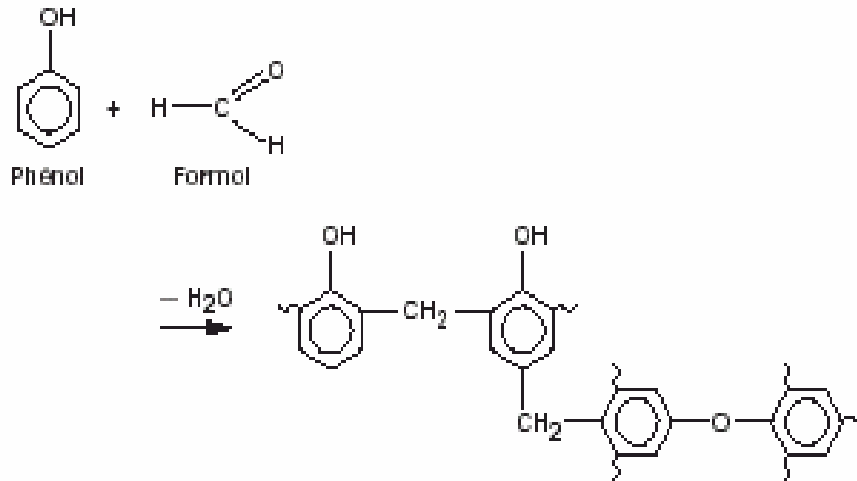


Figure I. 10 : Polycondensation du phénol formaldéhyde.

Sous forme liquide ou de films, ces adhésifs réticulent sous pression et à chaud (par exemple 5 min à 200°C), ce qui évacue les produits volatils de polycondensation. Ces adhésifs, à haut niveau de résistance en traction/cisaillement (30 à 50 MPa) et de rigidité (3 à 3,8 MPa), présentent de bonnes caractéristiques en fluage et aux températures élevées. Ils sont incombustibles, libèrent peu de fumée et sont très employés dans les structures autoportantes en bois (norme NF EN 301) et pour le collage des matériaux dérivés du bois ; on distingue les adhésifs phénoliques type résorcine phénolformol et type mélamine, dont la température à l'emploi peut dépasser de beaucoup 50°C, des adhésifs urée-formol aux propriétés à l'emploi et aux usages plus limités [7].

Un des inconvénients essentiels des adhésifs de l'urée formaldéhyde (UF), qui sont favorisés dans divers industriels, est une tendance de leurs films adhésifs de dégager graduellement le formaldéhyde dans l'environnement. En raison de la toxicité marquée du formaldéhyde, les activités législatives se sont récemment concentrées sur des problèmes de son émission des produits industriels. Des procédures recommandés pour éliminer ce problème des adhésifs de l'urée formaldéhyde sont principalement basés sur le rapport molaire de l'urée au formaldéhyde en produisant de tels adhésifs, [à partir d'un premier rapport de 1 20 et aussi bas que 1 1.17, et 1 1.20 \[13\].](#)

III.3 La composition d'un adhésif

Une colle peut comporter une multitude de composants

- un corps de base le polymère,
- des renforts (fibres) qui accroissent la résistance mécanique,
- des plastifiants pour au contraire diminuer la rigidité,
- des éléments tackifiants (qui augmentent le pouvoir collant),
- des agents anti-oxidants,
- des agents empêchant le vieillissement (température),
- des agents anti-UV,
- des charges pour apporter des caractéristiques supplémentaires (réduction du coût, conductibilité, résistance à la chaleur) [14].

III.4. Les secteurs d'application du collage

III.4.1 Les secteurs d'application traditionnels

Les principaux secteurs d'application des adhésifs sont l'emballage, la construction et le transport représentant plus des 2/3 des débouchés des adhésifs. Le marché du bricolage, non détaillé dans cette étude, couvre environ 8% du marché mondial par des applications diverses, principalement à usage domestique.

III.4.1.a. L'emballage

Le marché de l'emballage, représentant environ 390 milliards d'euros, repose prioritairement sur l'Amérique du Nord et l'Europe de l'Ouest. Ces deux zones représentent environ 60% du marché mondial.

Au sein de ce marché, le papier et le carton arrivent pratiquement en position équivalente avec respectivement 141 milliards d'euros et 133 milliards d'euros.

III.4.1.b. La construction

Le secteur de la construction reste globalement au niveau mondial l'une des plus importantes activités, qui représente environ 10% de l'activité mondiale avec 3 550 milliards d'euros. Les premières applications sont les revêtements de sols et le papier peint. Toutefois, de nombreuses applications se développent eu égard à la facilité d'utilisation des colles et leur faible coût, dans l'isolation, les évacuations et les joints soudés.

III.4.1.c. Le transport

Le marché mondial des véhicules représente environ 55 millions de véhicules, dont 70% sont des voitures particulières. L'utilisation des adhésifs est souvent liée à l'usage des plastiques mais aussi justifiée par les propriétés de rigidité, d'étanchéité et anti-vibratoire. Le secteur des transports est fortement utilisateur d'adhésifs. Il représente environ 10% de la demande mondiale d'adhésifs avec 2,1 milliards d'euros.

III.4.1.d. Le bois

Le secteur du bois comprend les planches, le contreplaqué et les panneaux de particules. Le collage est traditionnellement une technologie très présente utilisant des adhésifs peu coûteux le plus souvent à base de solvants du fait de leur emploi facile. Les adhésifs utilisés dans le secteur du bois représentent entre 8 et 10% du marché mondial des adhésifs.

III.4.2 Les secteurs d'application en développement

Quatre autres secteurs se démarquent, à savoir le secteur électrique, le secteur électronique, la chaussure et le médical.

III.4.2.a Le secteur du matériel électrique

Ce secteur a vu le nombre d'application fortement augmenter du fait du besoin d'assembler des matériaux différents. Les adhésifs sont aussi utilisés pour atténuer le son et les vibrations ainsi que pour assurer l'isolation et l'emballage. Entre 2 et 4% des adhésifs mondiaux sont consommés dans ce secteur.

Annuellement, ce marché peut être estimé à environ 222 millions de pièces uniquement pour les équipements ménagers, allant depuis le réfrigérateur en passant par la machine à laver et le four à micro-ondes.

III.4.2.b Le secteur du matériel électronique

Ce secteur est une niche pour les adhésifs, représentant moins de 2% de la demande mondiale. Le développement des ordinateurs et téléphones portables a conduit à une croissance rapide durant ces dernières années.

III.4.2.c Le secteur de la chaussure

Le marché de la chaussure représente un secteur fortement consommateur d'adhésifs souples. L'obligation de remplacer les colles solvantées par des colles aqueuses, plus coûteuses et souvent moins performantes sur ces applications, a favorisé les pays à faible coût de main d'oeuvre, souvent moins largement dotés en matière de législations contraignantes à cet égard.

III.4.2.d Le secteur médical

Le développement du collage dans le secteur **médical** repose à la fois sur le développement de nouveaux adhésifs remplaçant le suturage et sur le développement de l'usage des matières plastiques.

III.5 Le marché mondial de la colle et de l'adhésif

Un marché de 21,6 milliards d'euros et 8,8 millions de tonnes (chiffre correspondant à l'année 2000) [15].

Les 7 premiers pays fournisseurs d'adhésifs sont regroupés dans le tableau suivant

	Pays	Valeur millions d'euros	Part de marché	Marques
Henkel	Allemagne	2650	12 %	Duck, Loctite, Manco, Pritt
3M	USA	2100	9 %	Command, Post-it, Scotch
Avery Denision	USA	1900	7 %	Adespan, Fasson, Zweckform
HB Fuller	USA	1255	6 %	Foster Products, EFTEC, Linear
National Strach	USA	1142	6 %	Ablestik, Bondmaster, Madrin
Atofina	France	1060	5 %	Ato Findley, Bostik
Rohm and Haas	USA	750	4 %	Morton International

Données 1999- Source Adhesive Technology – MTI

IV.1 Définition du collage

Le collage est un procédé qui permet de maintenir solidement et durablement deux matériaux semblables ou différents au moyen d'une colle [5].

Utilisé à bon escient, le collage peut remplacer avantageusement les méthodes d'assemblage traditionnelles. Pour être réussie, toute liaison collée nécessite d'être bien pensée dès son stade de conception, car le collage est une technique d'assemblage très spécifique.

La mise en œuvre d'un assemblage par collage n'est pas immédiate il s'agit de choisir la réparation des surfaces des matériaux avant collage et l'adhésif adapté à l'application. Il faut aussi calculer et redimensionner l'assemblage pour répondre au problème posé [14].

IV.2 Avantages et inconvénients du collage

Grâce à de nombreux avantages, le collage remplace souvent de nombreux procédés traditionnels d'assemblage : boulonnage, rivetage, vissage, agrafage, soudage, brasage, sertissage, couture [16]. Si le collage possède de nombreux avantages, il présente quelques inconvénients qu'il faut connaître pour ne pas en exiger plus qu'il ne puisse.

IV.2.1 Avantages

- ✓ Répartition plus régulière des contraintes ;
- ✓ Possibilité d'assembler des matériaux de nature et d'épaisseur différentes ;
- ✓ Peu d'altération des matériaux au niveau du joint : pas de température d'assemblage élevée, pas de percement des pièces, absence de corrosion électrochimique ;
- ✓ Élasticité des joints collés : amortissement des vibrations ;
- ✓ Étanchéité des joints collés et possibilité d'isolation électrique, électromagnétique, phonique...
- ✓ Allègement des structures ;
- ✓ Amélioration de l'esthétique de l'assemblage ;
- ✓ Prix de revient généralement inférieur à un assemblage traditionnel ;
- ✓ Opération facilement automatisable permettant des grandes cadences de production.

IV.2.2 Inconvénients

- ✓ Résistance à la chaleur souvent limitée ;
- ✓ La durabilité en milieux sévères est parfois moyenne (5 à 20 ans) ;
- ✓ Des traitements de surfaces sont souvent nécessaires ;
- ✓ Faible résistance au pelage ;
- ✓ Le temps de prise de la colle est parfois long [16].

IV.3 Sélection d'un adhésif

La première étape est de définir des critères de sélection. La nature des éléments à coller en est un. Eventuellement, la viscosité de l'adhésif, sa durée de vie en pot puis la température de durcissement sachant que plus elle est élevée meilleures sont les performances. Deuxième étape faire des essais comparatifs. Par exemple un essai de clivage, soit le test du coin soit le test du copeau qui donne l'énergie de fracture, le comportement en température et la sensibilité à l'environnement, selon le traitement de surface choisi. Le choix d'un adhésif dépendra de la propriété principalement exigée [17].

IV.4 Caractéristiques des colles et les techniques de collage

Afin de réaliser un bon collage, une colle doit mouiller les deux surfaces qui vont être assemblées, elle doit donc être fluide au moment de l'application. Pourtant le film de colle doit durcir pour acquérir sa cohésion.

IV.4.1 Compatibilité avec les matériaux à coller

Pratiquement tous les matériaux, utilisés dans toutes les industries, peuvent être assemblés par collage, mais à condition de sélectionner le ou les adhésifs qui adhèrent sur le matériau considéré, et, dans certains cas (métaux, plastiques, verre), de lui associer un traitement de surface adéquat (mécanique, physique ou chimique) et/ou un primaire adéquat, qui augmenteront l'adhérence et la durabilité.

IV.4.2 Caractéristiques de mise en œuvre

Les caractéristiques des colles et adhésifs sont liées aux systèmes de mise en œuvre application et séchage ou durcissement.

- Préparation éventuelle de surfaces (nettoyage des pièces, préparation mécanique, physique ou chimique...);
- Préparation éventuelle de la colle ;
- Encollage avec divers systèmes (rouleaux, pistolets, extrusion, buses...);
- Assemblage accostage, formage, pliage éventuel ;
- Pressage par divers systèmes (presses à plateaux, à rouleaux, serre-joints...);
- Durcissement de la colle par séchage ou « cuisson » (fours ou étuves, air chaud, presse à plateaux chauffants autoclave...);
- Enfin évacuation et entreposage des pièces.

Le tableau I.1 indique, selon les opérations de collage, quelles sont les exigences et les caractéristiques des colles à considérer.

Tableau I.1 : Exigence et caractéristiques des colles selon les opérations de collage à effectuer.

Séquences des opérations de collage	Exigences pour les colles et adhésifs	Caractéristiques de la colle à connaître
Préparation de surfaces	Compatibilité entre l'adhésif et le traitement de surface.	Adhérence sur les surfaces et les matériaux considérés. Exigences vis-à-vis de la préparation des surfaces et des primaires.
Encollage	L'encollage doit se faire : — à la vitesse de la machine ; — de façon régulière ; — avec une quantité de colle adéquate.	Viscosité. Mouillage des matériaux. Consommation. Masse volumique. Stabilité de la colle dans les bacs des encolleurs (stabilité mécanique et thermique).
Transfert des pièces du poste d'encollage au poste d'assemblage	Après encollage, l'adhésif doit rester collant pendant le transfert.	Temps ouvert.
Assemblage (accostage, formage, pliage)	Certaines colles peuvent maintenir les pièces en contact. D'autres colles, à prise plus lente, nécessitent un maintien mécanique.	Tack (ou adhérence immédiate). Consistance ou viscosité. Extrait sec. Temps d'assemblage fermé.
Pressage et durcissement (durée, pression et température)	La colle doit faire sa prise pendant cette durée de pressage et de durcissement	Mode de prise. Vitesse de prise, de séchage. Durée, pression et température de durcissement.
Évacuation	Les collages ne doivent pas se relâcher. La colle doit avoir déjà fait une première prise.	Tack et cohésion à chaud de la colle. Vitesse de prise complète.
Stockage	Les assemblages ne doivent pas se décoller.	Performances de la colle (résistance mécanique, résistance à la chaleur, à l'humidité, etc.).

IV.4.2.1 Viscosité et rhéologie

La viscosité d'un adhésif renseigne sur la manière dont il s'écoule lorsqu'il est soumis à la pesanteur et/ou à des forces de cisaillement.

Lors de l'application, que ce soit au rouleau, au pistolet par extrusion avec une buse, l'adhésif subit toujours des actions de cisaillement.

La viscosité se mesure en MPa·s à l'aide d'un viscosimètre (Brookfield, viscosimètre HAAKE, Rhéomètres, etc.).

IV.4.2.2 Proportions des mélanges

Avec ces colles et adhésifs (colles à deux composants époxydes, PU, thermodurcissables) on doit respecter les proportions de mélange indiquées par le fabricant et qui correspondent aux proportions nécessaires pour la réaction chimique. Ces proportions ne peuvent varier que de $\pm 5\%$ environ, le dosage peut être automatique, avec une pompe ou un système de dosage.

IV.4.2.3 Durée de vie en pot ou durée pratique d'utilisation

La vie en pot est la durée pendant laquelle la colle peut être mise en œuvre, à partir du moment où les deux composants ont été mélangés. Au fur et à mesure que la réaction chimique entre les deux composants avance, ces colles épaississent, ne peuvent plus accrocher sur les matériaux ni être étalées, et deviennent inutilisables au bout d'un certain temps.

Cette notion ne concerne que les colles à deux composants.

L'évolution de la viscosité et de la cohésion de ces adhésifs en fonction de la température est donnée en figure I.11 où

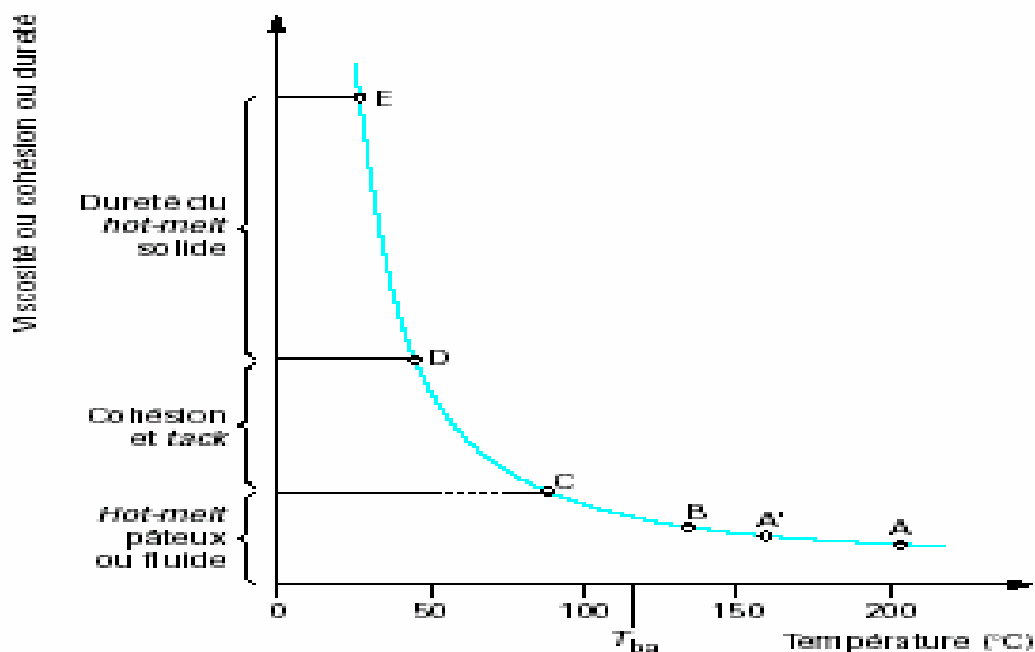


Figure I.11 : Évolution de la viscosité et de la cohésion des adhésifs **hot-melts** en fonction de la température.

Zone AB l'adhésif est **liquide**, sa viscosité augmente progressivement.

Il ne peut être appliqué que dans une zone étroite AA'.

Zone BC zone de figeage la vitesse de figeage (pente de la courbe) est très importante. La température de fusion bille-anneau T_{ba} n'est qu'un élément du problème.

Zone CD développement de la cohésion et du tack on ne parle plus de viscosité mais de cohésion et de tack. Le comportement des hot-melts dans cette zone est essentiel, surtout avec les machines à grandes cadences.

Zone DE développement de la dureté le comportement du hot-melt ici est également très important pour sa résistance au fluage (lors d'un stockage des pièces à la chaleur par exemple) et sa tenue au froid.

IV.4.2.4 Épaisseur minimal-maximal

Si les deux surfaces à assembler sont parfaitement planes, on peut se limiter en général, à une épaisseur de colle de l'ordre de 0,1 mm (correspondant à 100 g/m² pour une colle de densité 1).

Si les deux surfaces ne sont pas planes, il faut remplir le joint entre ces surfaces, ce qui peut nécessiter des épaisseurs de colles beaucoup plus importantes.

Certaines colles peuvent faire leur prise en forte épaisseur (jusqu'à 1 mm) ; c'est le cas des colles sans solvants et sans eau, qui font leur prise par réaction chimique

- Colles à deux composants (époxydes, polyuréthanes) ;
- Certaines colles thermodurcissables (urée-formol spéciales pour joints épais).
- D'autres colles ne peuvent faire leur prise convenablement qu'en fine épaisseur (de quelques centièmes à quelques dixièmes de millimètres). C'est le cas
- Des colles aqueuses et des colles solvantées, car il faut que l'eau ou les solvants puissent « quitter » le joint de colle suffisamment rapidement ;
- Des adhésifs cyanoacrylates, dont le durcissement sont catalysés par des conditions alcalines sur les matériaux.

IV.4.2.5 Consommation ou grammage

Cette valeur correspond à la quantité de colle appliquée sur une surface donnée. On la mesure en grammes par mètre carré (ou en grammes par mètre si on applique un cordon de colle).

Pour obtenir un bon collage, il faut déposer une quantité optimale d'adhésif, c'est-à-dire ni trop ni trop peu

- Si l'on ne met pas assez de colle, la force de collage est insuffisante, car la surface de contact entre la colle et les matériaux est trop faibles ; de plus, pour des matériaux

poreux et absorbants, une colle fluide risque d'être absorbée en laissant alors une couche insuffisante pour assurer un bon contact ;

- Si on met trop de colle, cela non seulement augmente le coût, mais peut aussi perturber son durcissement ou son séchage.

La consommation varie avec la rugosité et la planéité des matériaux à coller. Si les matériaux sont très plans et lisses, la consommation sera faible (elle varie en général de 30 à 100 g/m²).

IV.4.2.6 Stabilité de la colle dans les bacs des encolleurs

a- Stabilité mécanique

Dans les encolleurs à rouleau et, de façon générale, dans les applicateurs ouverts, la colle doit résister au brassage, au contact avec l'air, à l'agitation, sans changer de viscosité ni perdre ses propriétés.

b- Stabilité thermique

Les adhésifs hot-melts (thermofusibles) doivent pouvoir rester, pendant une journée de travail, dans les réservoirs chauds, à des températures voisines de la température d'application, sans être dégradés par la chaleur ou l'oxydation.

On mesure cette stabilité thermique en soumettant l'adhésif à des durées croissantes d'exposition à la chaleur et en suivant son état de dégradation éventuelle par l'évolution de sa couleur et de ses performances de collage.

IV.4.2.7 Temps de gommage, temps d'attente avant assemblage

Cette notion ne concerne que les colles qui font leur prise par séchage (colles solvantées et colles aqueuses).

Le temps de gommage correspond à l'intervalle de temps que l'on doit laisser s'écouler entre le moment où l'on étale la colle sur le matériau et le moment où l'on procède à l'assemblage.

Pendant ce temps, les solvants ou l'eau commencent à s'évaporer (totalement s'il s'agit d'une colle néoprène, ou en partie s'il s'agit d'une colle simple encollage).

IV.4.2.8 Temps ouvert

Parfois appelé temps d'assemblage ouvert, le temps ouvert correspond au temps qui s'écoule entre le moment où la colle a été étalée et celui où elle a perdu son pouvoir collant parce qu'elle a commencé à sécher, ou à s'épaissir, ou à se refroidir dans le cas d'un adhésif thermofusible. Les adhésifs thermofusibles ont des temps ouverts très courts (quelques secondes).

Les colles aqueuses (vinyliques, etc.) ont des temps ouverts beaucoup plus longs (quelques dizaines de secondes voire quelques minutes).

Pour les colles à deux composants, le temps ouvert dépend de la vitesse de la réaction entre les deux composants, mais de toute façon on assemble immédiatement après encollage.

IV.4.2.9 Temps d'assemblage fermé

Le temps d'assemblage fermé correspond au temps s'écoulant entre la mise en contact des constituants et le pressage.

IV.4.2.10 Tack ou adhérence immédiate

Le tack est la propriété de maintenir les matériaux ensemble, dès leur assemblage, pour qu'ils ne glissent pas, ne se déplacent pas l'un par rapport à l'autre, afin que le film de colle reste continu et immobile pendant la durée de prise et que les collages ne s'ouvrent pas.

IV.4.2.11 Extrait sec

Certains adhésifs sont des dispersions ou des solutions de polymères dans un liquide porteur qui est le plus souvent de l'eau (rarement du solvant).

L'extrait sec (ES) est la teneur en matières actives de la colle, c'est-à-dire un rapport de masses m (exprimé en %)

$$ES = \frac{m_{\text{polymère}} + m_{\text{résine}} + m_{\text{charges}} + m_{\text{additifs}}}{m_{\text{totale de colle}}}$$

Le complément à 100 % indique alors le pourcentage de liquide porteur, lequel s'évapore ou absorbé par les matériaux pendant le collage.

Exemples d'extraits secs

- dispersions vinyliques ou VAC/E 40 à 75 % ;
- époxydes en général 100 % ;
- UF, PF, RF 60 à 70 % ;
- adhésifs thermofusibles 100 %.

L'extrait sec conditionne le prix de revient de la colle mais aussi son efficacité car, s'il est trop faible, on risque d'avoir trop peu de matières actives dans le joint de colle.

IV.4.2.12 Mode de prise

Lors du pressage, la colle doit faire sa prise. Elle n'acquiert toutes ses propriétés (mécaniques, physiques, chimiques) que lorsqu'elle est parvenue à l'état solide et cela peut se produire selon les différents modes de prise indiqués au tableau I.2. La durée de la prise dépend des paramètres notés dans ce même tableau.

Tableau I.2 : Divers modes de prise des colles et adhésifs.

Types de colles et adhésifs	Modes de prise	Paramètres de prise	Exemples
Colles à l'eau (émulsions ou solutions aqueuses)	Évaporation de l'eau avant assemblage. Absorption de l'eau par les substrats poreux (au moins un des matériaux doit être absorbant).	Épaisseur du joint de colle. Degré d'absorption des substrats. Température et humidité. Liaison entre l'eau et les polymères de base.	Émulsions acryliques, vinyliques. Autres colles aqueuses (PU, ...).
Colles en solution	Absorption et évaporation des solvants.	Taux d'évaporation des solvants. Ventilation et température.	Certaines colles polyuréthanes. Certaines colles pour matières plastiques.
Adhésifs collant par contact (double encollage)	Séchage complet puis prise immédiate par contact sous pression (double encollage).	Pression.	Colles contact ou néoprène. <i>Coldseal</i> ou scellage à froid.
Colles à deux composants	Réaction chimique entre les deux composants (à température ambiante ou à chaud).	Réactivité entre les deux composants. Température et durée. Proportions du mélange.	Époxydes. Polyuréthanes. UF, MF, RF.
Colles thermodurcissables à un composant	Réaction chimique sous l'action de la chaleur.	Réactivité de la résine de base. Température, pression et durée.	Époxydes monocomposants. Certaines colles UF et phénoliques. Adhésifs en films.
Plastisols (monocomposant)	Gélification à chaud.	Température et durée.	Plastisols PVC.
Monomères polymérisables	Polymérisation entre les deux matériaux sous l'action d'un catalyseur ou des UV.	Présence d'un catalyseur (alcalinité pour les cyanoacrylates...), UV.	Cyanoacrylates. Anaérobies. Certains acryliques.
Adhésifs thermofusibles	Refroidissement de la colle, préalablement fondue (entre 130 et 200 °C selon les cas).	Vitesse de refroidissement. Pente de la courbe viscosité = f (température). Épaisseur du joint de colle.	<i>Hot melts</i> EVA ou autoadhésifs (SIS, SBS). <i>Hot melts</i> polyamides. <i>Hot melts</i> PU réactifs.
Colles et mastics polymérisant sous l'action de l'humidité (monocomposant)	Réaction chimique entre l'humidité (ambiante ou des matériaux) et l'adhésif contenant des terminaisons isocyanates.	Réactivité des isocyanates. Humidité de l'air et des substrats. Température.	Polyuréthanes (un composant), silicones. MS polymères. <i>Hot melts</i> PU réactifs à l'humidité.
Autoadhésifs	Adhésif collant de façon permanente sous simple pression.	Adhésivité de la formule. Pression exercée.	Rubans, étiquettes et films. Adhésifs (une ou deux faces). Revêtements autoadhésifs.
Enductions thermocollantes	Enduction sèche, non adhésive à froid, réactivée à la chaleur.	Température, pression.	Enductions diverses thermoplastiques.

a-Vitesse et durée de prise

La colle n'a fait sa prise et n'a acquis toutes ses propriétés (mécaniques, physiques, chimiques) que lorsqu'elle est parvenue à l'état solide, selon les modes de prises indiqués au tableau I.2.

La vitesse et la durée de prise dépendent (comme indiqué au tableau 2), selon les types de colles

- Du type de formulation et des constituants de base (nature chimique, liquide porteur, vitesse de réaction entre les deux composants ;
- De la température (ambiante et des matériaux), la chaleur accélère toujours la prise des colles ;
- De l'humidité (pour certaines colles) ;
- De l'épaisseur du joint de colle et donc de la quantité de colle appliquée pour remplir ce joint.

b-Prise partielle et prise complète

La première prise, ou prise partielle, est celle qui permet aux pièces de rester attachées ensemble de façon suffisamment solide pour pouvoir être manipulables ou subir d'éventuelles transformations découpe, perçage, etc., ou, dans le cas d'un chantier, pour pouvoir ouvrir les locaux au trafic.

À ce niveau de prise, on n'a atteint que 10 % à 50 % de la force ultime de collage.

La prise complète, ou définitive, correspond à l'obtention de 90 % à 100 % de la force totale du collage.

c-Vitesse de prise et température

Pour les colles qui font leur prise par réaction chimique, la vitesse de prise double, approximativement, tous les 10 °C. Une température trop basse ralentit la vitesse de prise.

L'évaporation de l'eau ou des solvants est également accélérée par la chaleur.

d-Durée de prise

Selon les formules et les conditions de mise en œuvre, les colles peuvent faire leur prise (figure I.12)

- Immédiatement, pour une colle contact (néoprène) ;
- En quelques secondes, pour une colle thermofusible ou une colle cyanoacrylate ;
- En quelques minutes, pour une colle solvantée ;
- En quelques heures, pour une colle aqueuse, une colle époxyde ou polyuréthane à deux composants [18].

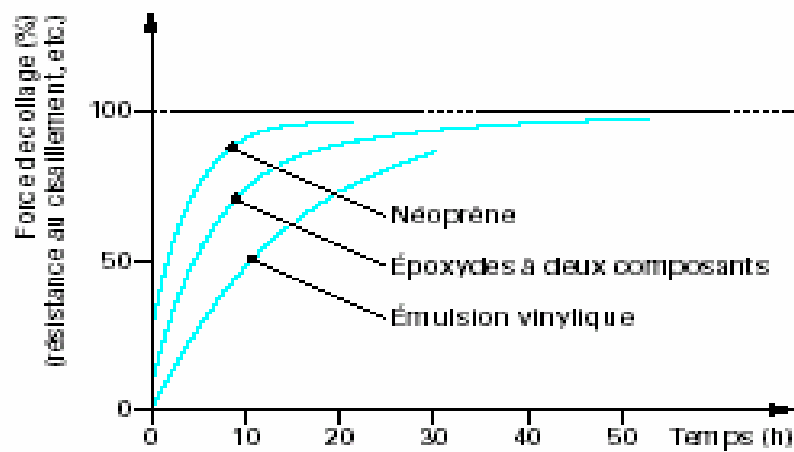


Figure I. 12 : Progression de la force de collage pendant le temps de prise [18].

IV.5 Procédé de collage

Un procédé de collage est une somme Matériaux + mise en forme + préparation de surface (figure I.13) + colle et encollage (figure I.14) + prise ou durcissement + assemblage.

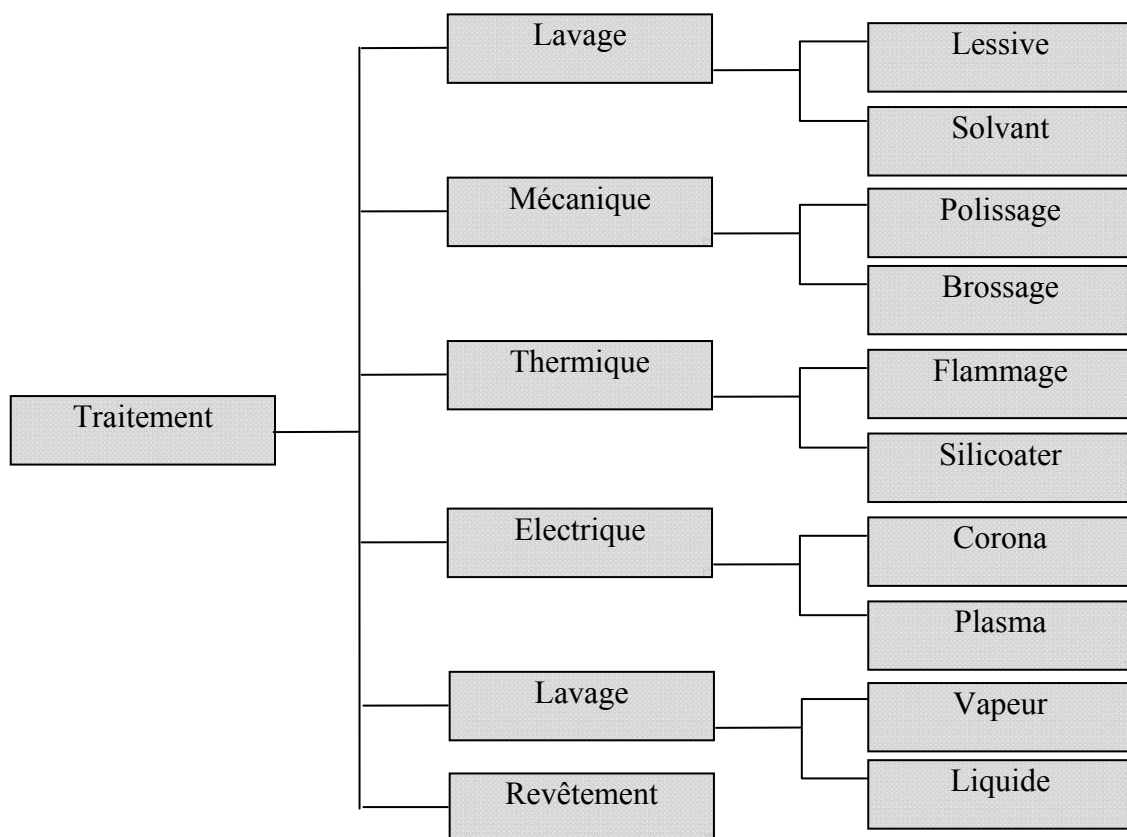


Figure I.13 : Les différents traitements de surface [19].

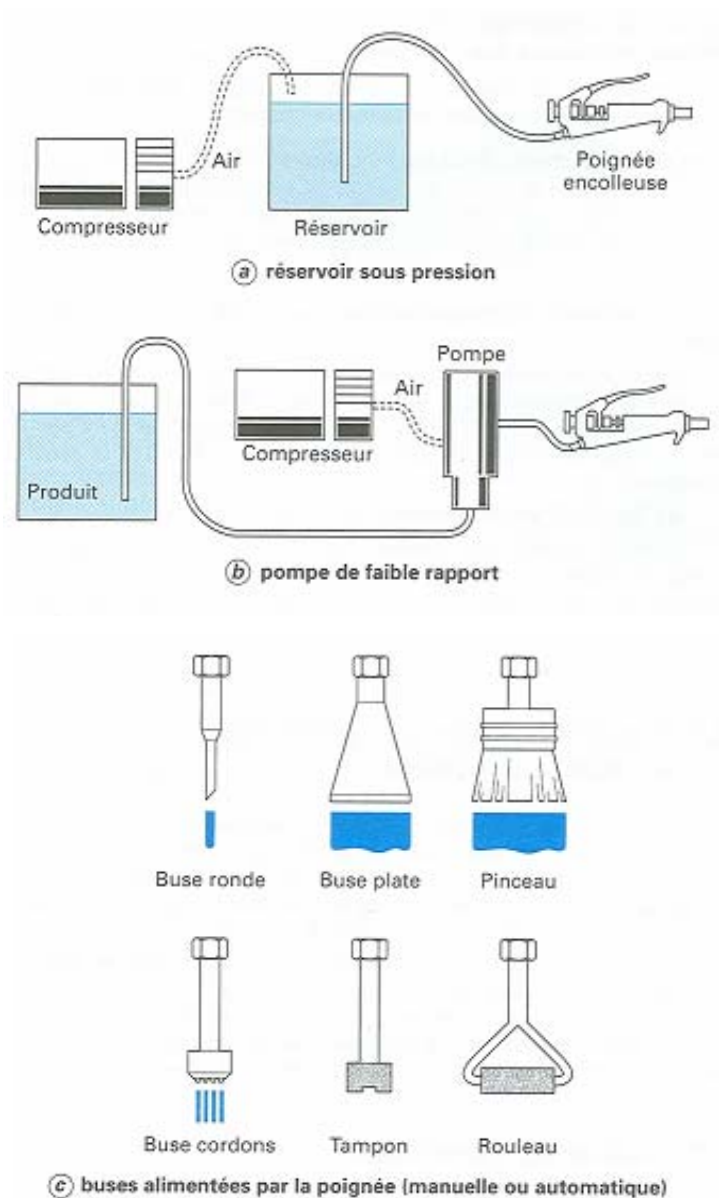


Figure I.14 : Systèmes d'encollage [20].

Dans le collage, il faut bien choisir la colle en fonction des matériaux à assembler, mais il se greffe tout un tas de contraintes liées à ce qu'il y a autour des substrats et, aux fonctions autres qu'adhésives que l'on va exiger des polymères.

IV.5.1 Application d'une colle

La grande majorité des adhésifs est constituée de liquides plus ou moins visqueux. Leur application est celle des liquides. Ils sont appliqués au pinceau, à la spatule, avec une seringue ou au pistolet selon leur viscosité (figure I.14).

IV.5.2 Eviter les bulles d'air

La formation de bulles d'air est courante dans la plupart des collages. Elles peuvent résulter du mélange de deux constituants, des gaz dissous dans la résine. Dans les cas où deux pièces sont insérées l'une dans l'autre, il faut prévoir un chemin d'échappement de l'air sinon se retrouvera emprisonné dans l'adhésif.

IV.5.3 Conception du joint

On distingue les collages plans, les collages d'angles et les emmanchements. De nombreux ouvrages proposent des recommandations quant à la construction des joints collés tableau I.3 et 3 bis.

Tableau I.3 : Configurations des collages et joints Avantages et restrictions










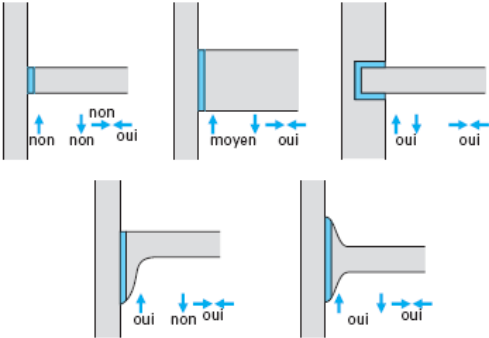
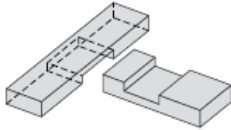
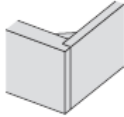
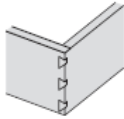
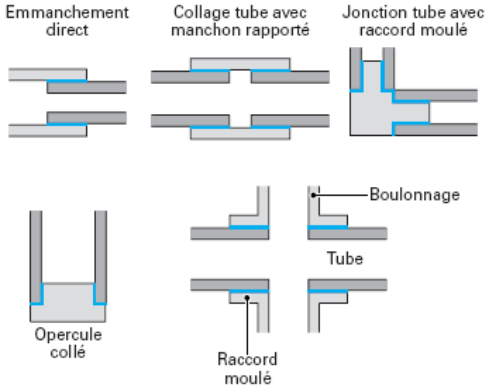
<p>Joint en bout, bord à bord, ou butée simple L'inconvénient principal de ce type de joint est une <i>résistance insuffisante</i> pour la transmission des sollicitations, la surface de collage étant très restreinte, la résistance de l'adhésif est très faible par rapport à celle des pièces assemblées. Ce type de joint est donc formellement déconseillé.</p>	
<p>Joint à recouvrement simple La répartition des charges est satisfaisante pour ce qui est des sollicitations normales. La répartition excentrique des charges engendre un moment de flexion.</p>	
<p>Joint à recouvrement simple biseauté Cette forme permet une répartition plus favorable des contraintes, en les réduisant aux extrémités.</p>	
<p>Joint biseauté en bout, enture Assez bonne répartition des charges mais la section collée est faible.</p>	
<p>Joint à mi-épaisseur, ou recouvrement en gradin Ce joint a une bonne résistance mais il est difficile à usiner (ne peut être réalisé qu'avec des tôles ou pièces épaisses).</p>	
<p>Joint embrevé ou recouvrement avec pliage Ce type permet une répartition plus favorable des contraintes et il est relativement aisé à réaliser.</p>	
<p>Joint à recouvrement avec sertissage (pour les tôles) Encore plus solide et plus fiable que les précédents car il combine les avantages du collage et du sertissage.</p>	
<p>Joint bord à bord à recouvrement, avec couvre-joint simple Dans la pratique, ce joint est recommandé lorsqu'une surface doit être lisse sans préparation particulière, permet une transmission satisfaisante des sollicitations pour les contraintes normales. Mais la répartition des charges est assez excentrique (apparition possible de contraintes de pelage ou de clivage).</p>	
<p>Joint à double recouvrement La répartition symétrique des sollicitations permet d'obtenir des valeurs élevées de la résistance mécanique. Le rapport d'épaisseur des substrats de 1-2-1, est, en général, le plus favorable pour la bonne utilisation des matériaux.</p>	

Tableau I.3 bis : Configurations des collages et joints Avantages et restrictions (suite) [20]

<p>Directions des contraintes admissibles, peu recommandées ou interdites</p> <p>Il faut éviter les efforts de pelage et de clivage.</p>	
<p>Joint à croisé à mi-épaisseur, joint à entaille</p>	
<p>Joint d'angle renforcé avec cordon d'adhésif</p>	
<p>Joint à queue d'aronde (assemblage de bois)</p>	
<p>Assemblage de tubes</p>	
<p>Un type d'assemblage particulièrement important est celui des tubes, pour la plupart destinés au transport des fluides et à la mécanique. Ces tubes sont soumis à des efforts complexes à l'endroit des jonctions collées : cisaillement, compression, flexion. Il est possible de renforcer les performances mécaniques de la jonction avec des colliers de serrage ou des brides de jonction.</p> <p>Les raccords de tubes, avec ou sans manchon, se prêtent facilement au collage et les adhésifs résistent bien aux efforts de torsion et aux couples.</p>	

IV.5.4 Epaisseur du joint de colle

L'épaisseur du joint de colle doit être adaptée au produit. En carrosserie où les tolérances sont de l'ordre de 5 mm, on utilise des mastics. En, microtechnique, lorsque l'on est capable de tenir des tolérances à 50 µm, des joints de 100 à 50 µm donnent de bons résultats. La plupart des adhésifs se comporte mal au-dessous de 10 µm.

IV.6 Mécanique de la rupture, application aux joints collés

IV.6.1 Introduction

Jusqu'au XIX^{ème}, l'idée prédominante était que la contrainte à la rupture était une propriété intrinsèque du matériau. Cette idée a permis d'élaborer les premières théories de la rupture. Ces théories étaient basées sur la rupture d'un solide parfait. Considérons un solide parfait de hauteur h et de section A représenté schématiquement sur la figure I.15 a). Si on lui applique une force de traction F figure I.15 b), ce solide va se casser en deux lorsque la force sera suffisante pour casser les liaisons atomiques figure I.15 c).

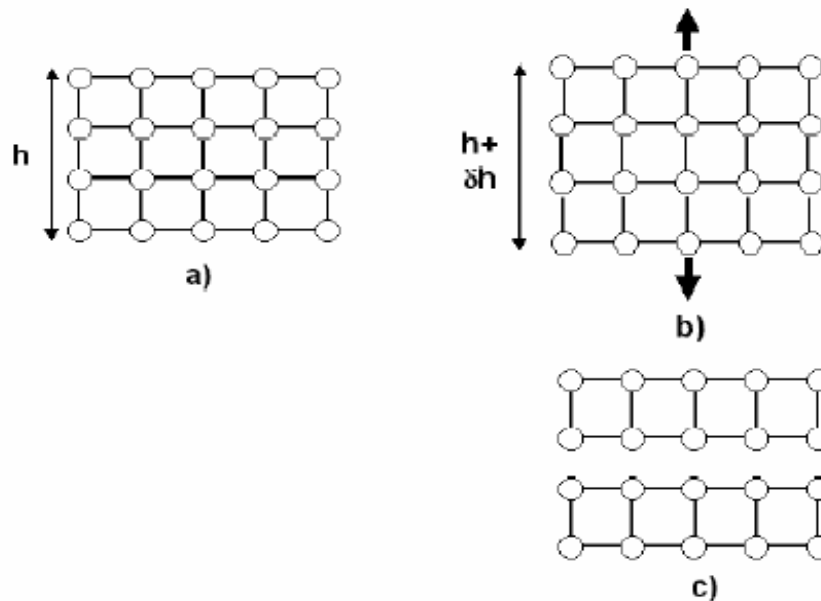


Figure I.15 : Rupture d'un solide idéal un solide idéal a) est soumis à une force de traction b), et rompt c) [21].

L'étude de l'adhésion consiste à comprendre l'efficacité de l'assemblage de deux objets. La façon de qualifier son efficacité consiste à séparer les deux objets et à mesurer l'énergie nécessaire à effectuer cette séparation. Le problème est donc directement apparenté à la mécanique de la rupture. La présence de l'interface complique l'analyse en introduisant des discontinuités de propriétés mécaniques [22]. La rupture généralement amorcée à partir d'une entaille ou d'un défaut. Sa vitesse de propagation dans le système et son aspect dépendent à des caractéristiques de matériau, des contraintes internes au système et de celles exercées sur celui-ci par le milieu (température, forces appliquées...), de la géométrie du solide [23].

Les liaisons existant entre les deux parties qui se séparent se brisent les unes après les autres, on parle de fissuration [24]. L'énergie dépensée pour créer une fissuration dans un corps est appelée « énergie de cohésion ». Dans le cas de la séparation de deux corps distincts, on parle d'« énergie de décohésion interfaciale » ou d'énergie d'adhésion [25].

IV.6.2. Différents aspects d'une fissure

On peut classer les types de rupture suivant le lieu où elle se produit (figure I.16).

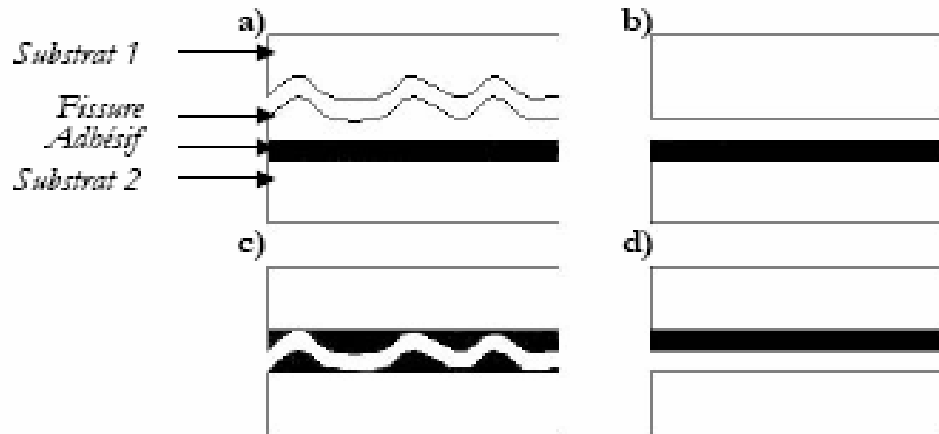


Figure I.16 : Types de fissures possibles dans le cas des assemblages collés
a) et c) cohésives ; b) et d) adhésives [26].

Une rupture confinée au sein d'un matériau est dite « cohésive ». Une rupture sur la surface d'un matériau constituant un assemblage est dite « adhésive » ou « interfaciale ». Un troisième aspect doit être mentionné. En effet, la rupture se fait parfois non pas à l'interface, mais très proche de celle-ci, c'est la rupture à l'interphase. La fissure peut alterner entre ces 3 types de faciès au cours d'une même sollicitation de l'assemblage [27]. La localisation précise de la fissure (microanalyse X, MEB...) est très utile pour la description des mécanismes de rupture.

IV.6.3 Rappels généraux sur la mécanique des matériaux

D'un point de vue mécanique, on peut distinguer plusieurs types de comportements en fonction des efforts exercés sur le matériau. Le premier régime correspond au régime élastique, caractérisé par le module d'Young E , lorsque le matériau est soumis à de faibles contraintes. A partir d'un seuil de contrainte σ_y , le matériau se déforme plastiquement et ne peut revenir ainsi à son état initial. Puis, le matériau s'écoule plastiquement à une contrainte σ_d inférieure à σ_y . Lorsque la déformation plastique s'est étendue à tout le matériau, on

observe un durcissement de l'éprouvette. La contrainte augmente à nouveau jusqu'à la rupture de l'échantillon à la contrainte σ^* [22].

IV.6.3.1 Approche énergétique Griffith et Williams

Griffith [28] a analysé dès les années 1920, le problème de propagation d'une fissure dans un matériau. Il considère un matériau homogène de module élastique E soumis à une contrainte σ et dans lequel il existe une fissure elliptique de longueur $2a$. Il considère que l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure dans un matériau fragile tel que le verre correspond à l'énergie nécessaire à la formation des nouvelles surfaces. Il obtient ainsi un critère de rupture en terme de contraintes de la forme

$$\sigma \geq \frac{2\gamma E^*}{\pi a} \quad (1)$$

Où γ est l'énergie de surface du matériau et E^* est le module du matériau qui vaut E en contraintes planes et $E/(1-\nu^2)$ en déformations planes.

Le critère de Griffith n'est pas applicable à un matériau ductile où se développent des déformations plastiques. L'approche de William [28] permet de pallier ce problème. En supposant un système isotherme recevant une énergie de l'extérieur, l'évolution de l'aire dA d'une fissure contenue dans ce système produit des déplacements et des variations d'énergie. En utilisant le principe de conservation de l'énergie, on peut écrire qu'à l'équilibre

$$dF = dU_T = dU_E + dU_P + dU_S \quad (2)$$

avec U_E l'énergie élastique stockée dans le système, U_P l'énergie potentielle de la charge P et U_S l'énergie associée à l'interface

$$dU_S = -(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) \cdot dA = -w \cdot dA \quad (3)$$

A charge imposée ou déplacement constant, $dP = 0$ donc on peut définir le taux de restitution d'énergie élastique G par [29]

$$G = \frac{\delta U_E}{\delta A} \quad (4)$$

Ainsi, à l'équilibre, c'est-à-dire quand la fissure ne grandit pas, on a $G = w$. Le critère de stabilité qui traduit l'arrêt de la fissure est

$$\frac{dG}{dA} > \frac{d^2 U_E}{dA^2} \quad (5)$$

IV.6.3.2 Bilan d'énergie thermodynamique

Cette analyse est simplement le développement de l'hypothèse précédente, qui décrit la propagation quasi-statique d'une fissure grâce à la conservation du travail des forces extérieures appliquées au système et de l'énergie superficielle 2γ [30]. On a alors le travail thermodynamique réversible de cohésion qui s'écrit

$$w = 2 \cdot \gamma \cdot dA \quad (6)$$

Avec dA une unité d'aire. Si on considère deux corps élastiques en contact sur une aire A et soumis à une traction, on peut alors faire le développement suivant [31] la rupture peut être considérée comme l'extension d'un défaut en mode I et l'équilibre du système soumis à une force P peut être perturbé en créant une variation dA de l'aire de contact à température constante et en considérant constant l'énergie libre F du système (système isolé). Pour une transformation réversible et isothermique, la variation d'énergie libre est égale à la variation de l'énergie totale

$$dF = dU_T = dU_E + dU_P + dU_S \quad (7)$$

avec U_E l'énergie élastique stockée dans le système, U_P l'énergie potentielle de la charge P et U_S l'énergie associée à l'interface telle que

$$dU_S = -(\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) \cdot dA = -w \cdot dA \quad (8)$$

A charge imposée ou déplacement constant, $dP = 0$ donc on peut définir le taux de restitution d'énergie élastique G par [32]

$$G = \frac{\delta U_E}{\delta A} \quad (9)$$

Ainsi, à l'équilibre, c'est-à-dire quand la fissure ne grandit pas, on a $G = w$. Le critère de stabilité qui traduit l'arrêt de la fissure est

$$\frac{dG}{dA} > \frac{d^2 U_E}{dA^2} \quad (10)$$

IV.6.3.4 Critère de conservation d'énergie

On fait le bilan d'énergie dans un système isotherme qui reçoit dU_1 de l'extérieur. La conservation de l'énergie s'écrit alors [32]

$$dU_1 - dU_2 = dU_3 + dU_4 \quad (11)$$

avec dU_2 la variation d'énergie dissipée (plastique ou visqueux), dU_3 la variation d'énergie élastique emmagasinée et dU_4 la variation d'énergie cinétique du système.

Ainsi, en posant R la résistance à la rupture, on peut alors définir le taux de restitution d'énergie globale G par

$$G=R+dU_4/dA \quad (12)$$

Lorsque la fissure se propage à des vitesses faibles, le terme lié à l'énergie cinétique peut être négligé. La condition d'équilibre de la fissure est alors donné par $G = R$. Le critère de stabilité qui traduit l'arrêt de la fissure est

$$\frac{dG}{dA} > \frac{dR}{dA} \quad (13)$$

IV.6.4 Mécanique de la rupture par l'approche locale

IV.6.4.1 Facteurs d'intensité de contraintes

On peut également établir un critère de rupture permettant la propagation de la fissure à l'aide d'une analyse locale des contraintes élastiques à la pointe de la fissure. Ceci repose sur l'hypothèse que le matériau possède un comportement linéaire élastique, caractérisé par son module d'Young, E . On distingue trois modes de propagation d'une fissure suivant le mode de sollicitations, (figure I.17). Ainsi, des contraintes normales à la fracture donnent naissance au mode I. Le mode II correspond au mode de glissement et le mode III au mode de glissement transversal ou de torsion.

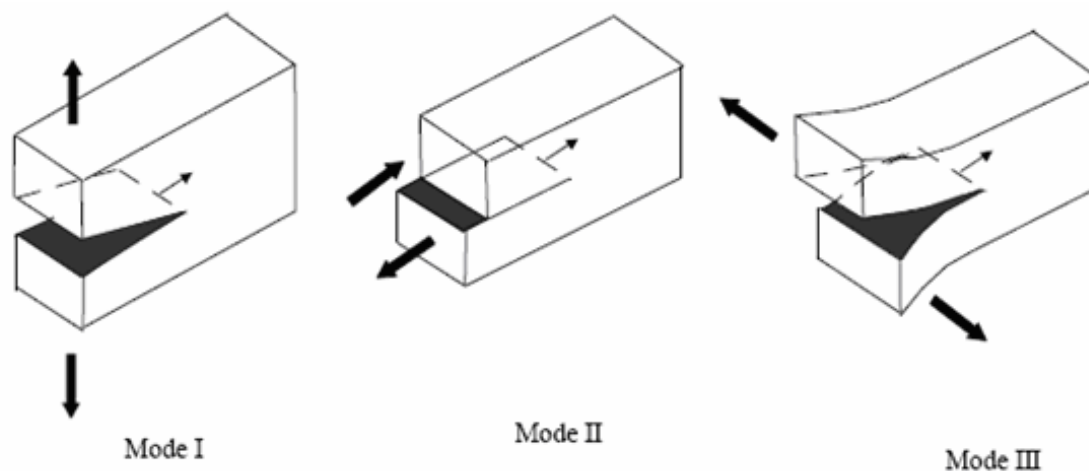


Figure I.17 : Différents modes de propagation d'une fissure.

La Figure I.18 présente le champ de contraintes présent en tête de fissure. Il peut être décrit au point P de la manière suivante, pour un milieu élastique

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\Phi), (i, j = x, y, z) \quad (14)$$

où $f_{ij}(\phi)$ est une fonction angulaire que l'on peut déterminer analytiquement et K_I est une constante appelée facteur d'intensité des contraintes.

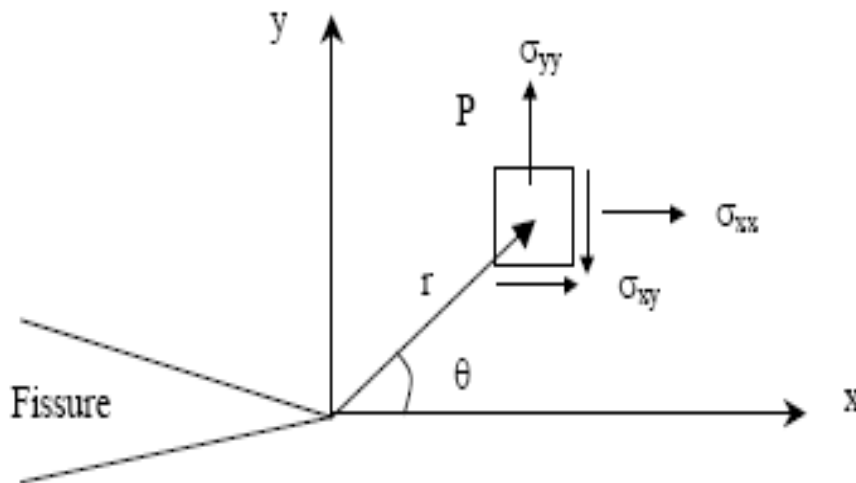


Figure I.18 : Champ de contraintes en pointe de fissure.

Dans le cas d'une fissure dans un solide infini, les contraintes normales σ_{yy} dans le plan de la fissure ($\phi=0$) sont données par

$$\sigma_{yy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (15)$$

L'équation (15) n'est pas acceptable physiquement au voisinage de la tête de fracture, puisque elle entraîne une divergence des contraintes lorsque r tend vers zéro. A partir de cette approche locale, on peut également définir un critère de rupture, en postulant que la fissure ne se propage que lorsque K atteint une valeur critique notée K_c , appelée ténacité [23].

L'approche en contrainte (locale] peut être reliée à l'approche en énergie au moyen de la relation d'Irwin [33]

$$G = \frac{K_I^2}{E} \text{ en contraintes planes et } G = \frac{K_I^2}{E}(1-\nu^2) \text{ en déformations planes}$$

IV.6.4.2 Dissipations viscoélastiques, viscoplastiques, plastiques

Idéalement, l'énergie nécessaire pour séparer deux solides est égale au travail thermodynamique d'adhésion W_a . Il a été montré qu'une grande partie de l'énergie nécessaire pour propager une fissure dans un assemblage collé est dissipée de façon irréversible dans le système. Dans les analyses classiques de la rupture, la déformation des substrats est considérée comme purement élastique linéaire, or, de nombreuses études ont montré la déformation permanente (plastique) des substrats utilisés, ce qui augmente la quantité d'énergie apparente nécessaire à la propagation de la fissure [31, 34]. Les pertes

viscoélastiques ou viscoplastiques au sein de l'adhésif contribuent aussi à augmenter cette valeur d'énergie apparente [31, 35]. Ainsi, certains auteurs ont montré que l'énergie d'adhésion critique G_c associée au taux de restitution d'énergie (pour une vitesse donnée de propagation de la fissure) comportait deux composantes une pour l'énergie réversible de séparation et une pour l'énergie irréversible de déformation de l'adhésif et des substrats [36]. Dans le cas de la séparation d'un élastomère, l'énergie G_c peut s'écrire de la façon suivante, dans certaines conditions [32]

$$G_c = G_0 [1 + \phi(a_T, v)] \quad (16)$$

avec G_0 l'énergie de rupture à vitesse de propagation de fissure nulle, a_T le coefficient de Williams, Landel et Ferry (WLF) et v la vitesse de propagation de la fissure. Il existe plusieurs domaines de rupture selon la vitesse de sollicitation [37].

IV.6.4.3 Résultat expérimentaux

Les colles sont des polymères et les polymères sont des liquides condensés. La caractérisation de leur comportement sous tension par la viscosité de séparation η_{sep} , permet de décrire l'énergie de fracture par l'équation [19]

$$G = W_a + \eta_{\text{sep}} \cdot v \quad (17)$$

Une équation qui rend compte du pelage d'un adhésif de contact sur de verre

$$G = 78 \cdot 10^{-3} + 10^5 v \text{ [J.m}^{-2}\text{]}$$

Les liquide visqueux n'obéissent pas à la loi de Newton ($F = \eta \cdot v$) mais à une fonction de puissance, $F = K \cdot v^n$. Tout adhésif à une composante visqueuse, même si sa viscosité est très élevée. Pour un collage faible

$$G = W_a + K_{\text{sep}} \cdot v^n \quad (18)$$

Et en collage fort

$$G = G_0 + K_{\text{sep}} \cdot v^n \quad (19)$$

En dénommant K_{sep} la consistance de séparation.

a-Expérience de Gent - Schultz [19]

Gent et Schultz mesurent l'adhérence d'un bloc de caoutchouc SBR à un film de Mylar et deduisent la valeur de G de la force de pelage. Ils obtiennet, en fonction de la vitesse, V , de pelage, dans le domaine 10^{-6} - 10^{-2} m.s⁻¹, la relation

$$G = C + 10^{+5} v^{0.42} \quad (20)$$

$$G = W_a f(v^n)$$

Avec W_a compris entre 50 et 500 mJ.m⁻².

b-Expérience de Kendall [19]

Kendall déduit, lui aussi, la valeur de G de la force de pelage dans le cas d'une couche de gélatine adhérant à une plaque de PMMA (il obtient le même résultat avec du caoutchouc naturel). Il trouve

$$G = 1 + 3.75 \cdot 10^4 v^{0.6}$$

Avec $K_{sep} = 3.75 \cdot 10^4$, $n = 0.6$ et $G_0 = 1 \text{ J.m}^{-2}$ (la valeur à vitesse nulle est supérieur à W_a).

c-Expérience de Maugis - Barquis [19]

Maugis et Barquis mesurent la force nécessaire à arracher une demi-sphère en verre mise en contact avec un massif de polyuréthane. Leurs résultats obéissent, selon la vitesse (comprise entre 10^{-7} - 10^{-1} m.s^{-1}), à une loi de la forme $G = G_0 \cdot \phi \cdot v^n$ avec $n = 0.6$ tenant compte des résultats de Gent Schultz, ils écrivent

$$G = W_a (1 + \phi (a_T) v^n) \quad (21)$$

Dans une étude récente de l'adhérence d'une bille de verre à une plaque de caoutchouc naturel, les auteurs montrent que leurs expériences obéissent, selon la relation 21, avec $W_a = 57 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\phi(a_T) = 2430$ et $n = 0.55$ [19].

V. Théorie de l'adhésion

Les adhésifs, naturels ou synthétiques, sont presque toujours des polymères de poids moléculaire élevé. Leurs molécules sont grosses, à longue chaîne, ont une résistance interne, et permettent de former des liaisons soit de type physique, soit de type chimique (figure I.19 a et b) soit les deux [38].

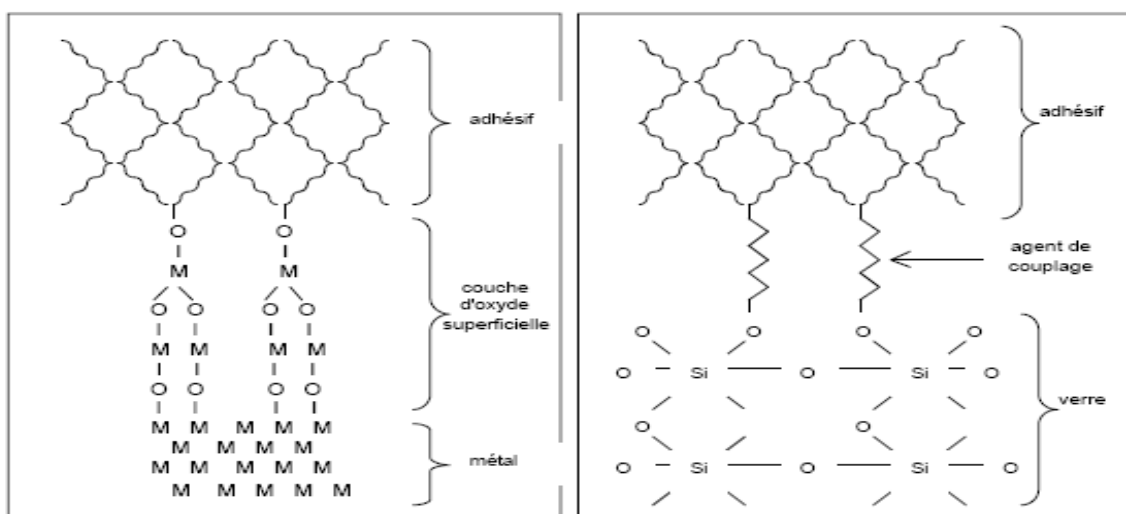


Figure I.19a : Exemple de liaison chimique directe entre adhésif et adhérent

Figure I.19b : Utilisation d'un agent de couplage pour former une liaison chimique

Différentes théories ont été proposées afin d'expliquer la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion, mais aucune de ces théories n'est capable à l'heure actuelle, d'expliquer de façon satisfaisante tous les cas rencontrés [3].

On trouve dans la littérature des synthèses de diverses théories relatives à l'adhésion, des phénomènes mis en jeu au cours de l'adhésion de deux matériaux entre eux.

V. 1 Théorie mécanique

Cette théorie a été émise initialement en 1925 par Mc Bain et Hopkins dont les travaux concernaient notamment le collage du bois.

L'adhésion est assurée par un ancrage mécanique du polymère qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification. Un bon ancrage mécanique nécessite un choix judicieux de la rugosité de surface et dépend à la fois de la viscosité de l'adhésif et de la mouillabilité du substrat. Une bonne affinité adhésif/surface du substrat limite la formation de défauts liés à de l'air piégé [3].

Il existe donc une rugosité optimale des substrats à assembler (Figure I.20).

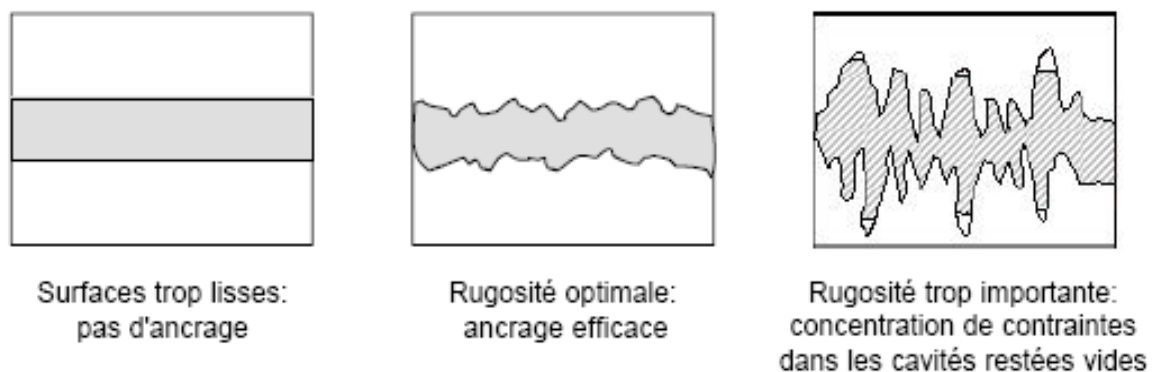


Figure I.20 : Influence de la rugosité des substrats sur l'ancrage mécanique, d'après [39]

Cette théorie trouve des applications essentiellement dans les collages de matériaux poreux (pièces en bois, en papier, en tissus) ou encore de métaux anodisés comme l'aluminium.

Il faut conserver une faible viscosité suffisamment longtemps pour garantir un bon mouillage de la surface du substrat.

W. Cheng et D. Maugis [40, 41]. Ils ont stimulé l'influence de la rugosité sur l'adhésion d'une microparticule montrent que

La force nécessaire à la séparation de la particule de la surface diminue lorsque la rugosité augmente

- Lorsque la rugosité est importante, la réduction de la force de séparation est gouvernée par la différence d'altitude entre les pics et les vallées.
- Même si cette différence d'altitude est faible, la réduction de la force de séparation entre surface rugueuse ou lisse est importante [42].

V.2 Théorie de la diffusion/interdiffusion

Proposée par Voyustkii [43], cette théorie s'applique essentiellement aux assemblages de polymères compatibles de type élastomère/élastomère. Les chaînes macromoléculaires des matériaux en contact (colle et substrat à chaque bord du joint) vont diffuser à l'interface selon un mécanisme, appelé reptation, qui sera décrit plus tard par De Gennes [44]. Cette interdiffusion assure la cohésion de l'assemblage grâce à la formation d'une interphase entre la colle et les substrats. Elle est également présente dans le cas des thermoplastiques, sous le nom d'auto-soudage [45].

V.3 Théorie électrostatique

Elle fut développée par Deryagin et Krotova, après l'observation d'émissions d'électrons rapides lors de la fracture d'un cristal ou de la rupture d'un contact [46]. Le processus est basé sur le transfert des charges et le réajustement des niveaux de Fermi. Cette théorie suppose qu'un transfert d'électrons se crée entre une double couche de charges électriques à l'interface entre l'adhésif et le substrat. L'adhésion serait due à l'existence des forces attractives à travers la double couche électrique [47]. Le transfert de charges ferait partie de ces réponses, et serait plus une conséquence de l'essai qu'une cause d'adhésion [48].

V.4 Théorie physique de l'adsorption

Cette théorie s'intéresse à la formation des liaisons chimiques faibles ou fortes entre la surface du substrat et l'adhésif. Ces liaisons peuvent être inter-moléculaires ou inter-atomiques [49, 50].

V.4.1 Forces de van der Waals

Les forces de Van Der Waals sont de courte portée pour des molécules, et de longue portée pour deux corps macroscopiques. Ces interactions sont très nombreuses. Elles maintiennent la cohésion des polymères [51]. Leur action n'est sensible que dans un rayon de 10 Å environ. Les liaisons de type Van Der Waals assurent pour une large part dans les processus d'adhésion [31].

V.4.2 Liaisons chimiques

On peut distinguer deux grandes classes de liaisons chimiques

- Les liaisons hydrogène qui se développent entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, Cl ...) qui doit posséder au moins un doublet libre d'électrons et les mettre en commun avec ceux de l'hydrogène.
- Les liaisons chimiques classiques, type covalentes, ioniques ou métalliques [52].

V.5 Théorie de l'adsorption thermodynamique

Le dépôt d'une goutte d'un liquide sur une surface plane d'un solide (figure I.21) permet d'apprécier la mouillabilité de ce solide pour le liquide donné.

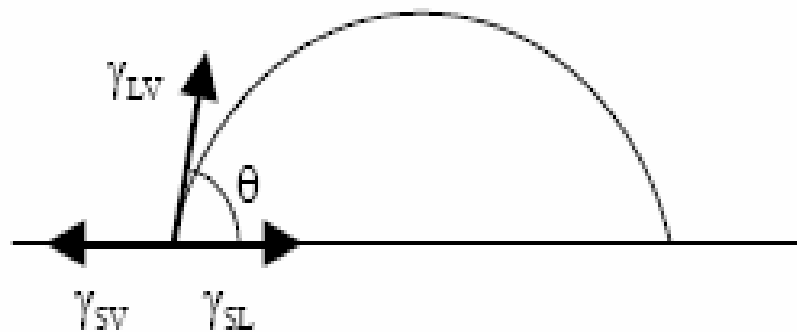


Figure I.21 : Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface solide.

Les énergies libres interfaciales sont γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{SL} , où S , L et V représentent respectivement le solide, le liquide, et la vapeur. Les équations de Young et de Laplace décrivent l'équilibre thermodynamique de la goutte dans son environnement

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Où γ_{SV} est l'énergie libre de surface du solide ayant adsorbé de la vapeur de la goutte de liquide. Le travail thermodynamique réversible d'adhésion W_a correspond au travail nécessaire pour séparer une unité de surface de deux phases constituant une interface [23].

VI. Traitement de surface des substrats

VI.1 Introduction

La préparation des surfaces est une phase essentielle dans l'assemblage par collage. Elle a pour premier objectif d'éliminer les contaminants et les couches superficielles de faible

cohésion (agents de démoulage des matières plastiques, composés de faible masse moléculaire ayant migré à la surface des polymères, oxydes fragiles, résidus de corrosion...). Des traitements plus poussés peuvent permettre de modifier la chimie de surface afin d'augmenter la tension superficielle ou de favoriser la création de liaisons chimiques avec l'adhésif [53]. Pour obtenir une adhésion suffisante, un contact parfait entre l'adhésif et le support est nécessaire. Certaines matières, comme les cires, le téflon, les silicones, sont très difficiles à mouiller [38]. Les préparations de surface des substrats ont pour but d'accroître les performances mécaniques, la reproductibilité des assemblages collés à l'état initial (non-vieilli) et dans des environnements endommageant. Les traitements de surfaces agissent sur les points suivants

- élimination des contaminants à la surface du substrat ;
- élimination des couches d'oxydes métalliques fragilisées et reformation d'autres plus actives et plus solides ;
- augmentation de la surface de contact moléculaire entre substrat et adhésif ;
- activation de la surface des substrats à faible mouillabilité [23].

Différentes méthodes de traitement peuvent être utilisées

VI.2 Traitements chimiques

Pour obtenir un collage de bonne qualité, il est nécessaire de traiter chimiquement les substrats, dans lesquelles devront établir des liaisons suffisamment fortes. Ces traitements ont pour but de nettoyer la surface en la débarrassant notamment des hydrocarbures physisorbés ou chimisorbés et des particules.

C'est certainement le traitement de surface le plus simple à mettre en oeuvre. Il permet d'éliminer les contaminants macroscopiques comme les corps gras, les poussières [23]. Le dégraissage peut se faire en application, en phase vapeur ou encore en immersion. Les solvants organiques, comme le Méthyle Ethyle Cétone (MEK), notamment pour les substrats polymères composites [54], l'acétone ou les alcools solubilisent les huiles [55].

Le traitement chimique a trois fonctions principales

VI.2.1 Le dégraissage

Le dégraissage est à la base de tous les traitements de surface. Son objectif est d'éliminer les matières grasses et également les poussières et autres agents formant une couche

intermédiaire de faible cohésion. Il existe trois grands types de dégraissage chimique : le dégraissage à solvant, le dégraissage par saponification, et le dégraissage par émulsification [53].

- **le dégraissage aux solvants**

On utilise généralement des dérivés d'hydrocarbures ou de chlore, en fonction de la nature des contaminants à éliminer et de celle du substrat. On se sert tout simplement de chiffons propres imprégnés de solvant, mais on peut également réaliser le traitement par immersion, par aspersion ou encore en phase vapeur.

- **le dégraissage par saponification**

On effectue une réaction chimique appelée saponification (réaction d'hydrolyse des fonctions esters en milieu basique) qui va transformer les graisses animales et végétales en glycérine et en savon, qui peuvent ensuite être éliminés par rinçage.

- **le dégraissage par émulsification**

Ce dégraissage consiste à émulsionner les contaminants non-saponifiables pour les faire passer en suspension en utilisant des produits de type 'sels de sodium' (silicates, tétraborates, ...). Un traitement de ce type dure habituellement une dizaine de minutes à 90°C, et se termine par un rinçage à l'eau permutée.

VI.2.2 le décapage

Il sert à éliminer la couche d'oxyde des métaux. On effectue un traitement acide sur le fer et ses alliages et un traitement à base d'acide nitrique ou sulfurique dans le cas des aciers inoxydables. En ce qui concerne le cuivre et ses alliages, le traitement est plus délicat car il est réalisé à base de chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique ou nitrique, ou à base de permanganate d'ammonium ou encore de mélange sulfochromique. Il doit alors être suivi immédiatement par le collage. Dans le cas des alliages d'aluminium, on peut également compléter le décapage chimique par un décapage électrochimique [46].

Le décapage chimique permet ainsi de reformer une autre couche d'oxyde avec des propriétés spécifiques à la solution acide utilisée. L'épaisseur de la nouvelle couche d'oxyde, dépend de sa rugosité (à l'échelle du nm) [56].

VI.2.3 Les conversions

L'opération de conversion est l'étape ultime de la préparation de surface avant collage. Toutes les surfaces ne nécessitent pas cette opération et parfois un simple dégraissage peut suffire. La conversion consiste à créer une nouvelle surface sur un substrat soit en modifiant

localement la surface existante, soit en déposant une couche se superposant à la surface d'origine. Les conversions chimiques concernent principalement les métaux. Les plus utilisées sont la phosphatation, la chromatisation, l'oxydation anodique, la métallisation et le dépôt de primaires. Le traitement de conversion a pour fonction première de protéger le métal de la corrosion et d'augmenter la durabilité de l'interface et de l'adhésion. Il peut également favoriser l'accroche de l'adhésif en augmentant la rugosité et la réactivité de la surface [53]. D'une manière générale, le traitement de surface doit être choisi en fonction des substrats à encoller et de l'adhésif à mettre en œuvre.

VI.2.3.1 Traitements chimiques des polymères PEHD et PP

Des recherches intenses ont été réalisées par L.G. Beholz, Louis Joseph [57, 58] pour améliorer certaines propriétés d'adhérences des polymères non polaires par modification chimique (Figure I.22).

Dans ces contextes, il a été observé que lorsque le polyéthylène (PEHD) est émergé dans un soluté d'hypochlorite de sodium (agent de dégraissage) mélangé avec l'acide, la polarité et réactivité de la surface augmente (figure I.23). Ce processus est le résultat de création des groupements fonctionnels sur la surface. L'analyse des surfaces de polymère traité par ESCA a prouvé que des atomes de chlore ont été ajoutés à la surface. Les études concernant la chlorination de petites molécules ont également prouvé que le procédé de chlorination est favorable à une variété d'objectifs de chlorination et offre un itinéraire vers la fonctionnalisation d'une variété de substrats polymères et non polymères.

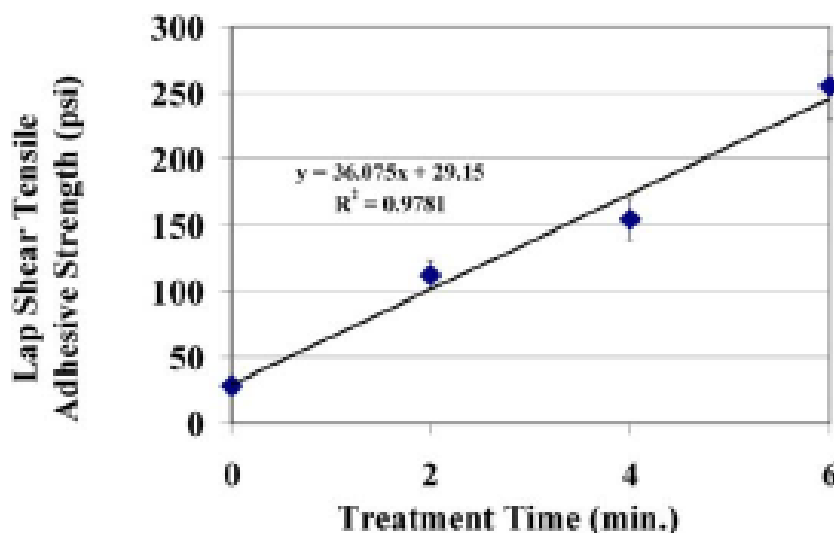


Figure I. 22 : Influence du temps de traitement sur la contrainte de cisaillement du PEHD, utilisant la norme [ASTM D 3163] avec une vitesse de 0.05 in /min [57].

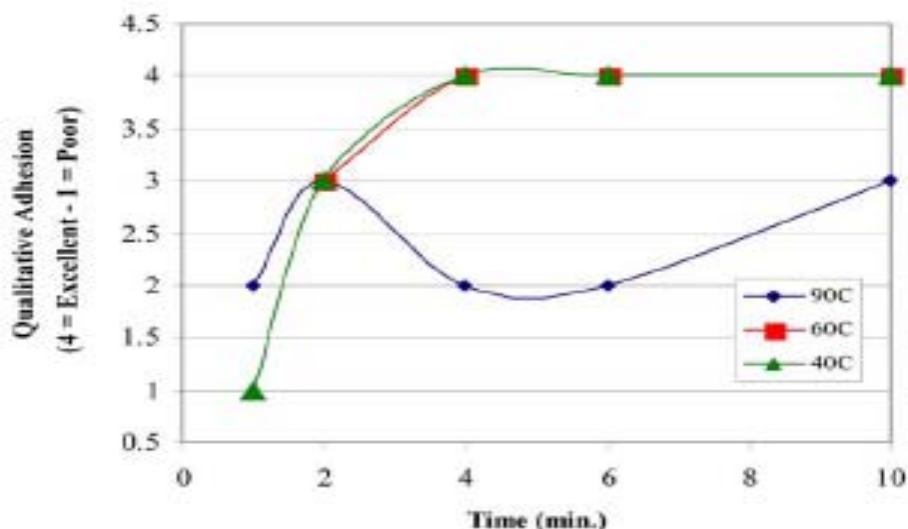


Figure I. 23 : Résultats trouvés par le test « house paint » utilisant le HCl comme activateur et I₂ initiateur avec différentes températures [57]

Le traitement du PEHD avec le Br₂ (Figure I.24) en présence de tributylhydride (TBTH) dans le méthyltetrahydrofurane, la contrainte de traction augmente de 0.7 jusqu'à 11.5 MPa, et pour le PEBD ayant subi le même traitement, la contrainte de traction augmente de 1.4 au 12.7 MPa (tableau I.4)

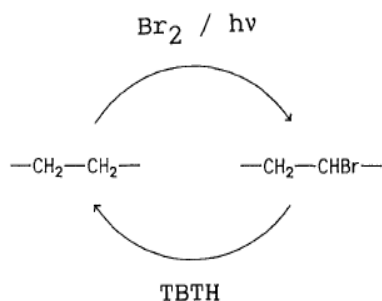


Figure I. 24 : Bromination du polyéthylène en présence de TBTH.

Tableau I.4 Effet du traitement de bromination sur la contrainte maximale d'adhésion du PEBD et PEHD [59].

Polymer	Joint strength (MPa)	XPS data Br:C (atom %)
Untreated LDPE	1.4	0
Brominated LDPE (A)	12.7	11
Reduction of (A)	1.8	0
Untreated HDPE	0.7	0
Brominated HDPE (B)	11.5	5.9
Reduction of (B)	0.8	0

Malgré que le polyéthylène (PEHD) et le PP a d'excellentes propriétés mécaniques et il a été utilisé dans une grande variété d'applications. Dans certains exemples, il est nécessaire d'enduire ou autrement modifier la surface des polymères pour répondre à des exigences d'adhérence ou pour fournir une surface protectrice à la dégradation ou à l'abrasion. Etablir des propriétés d'adhérences meilleures pour certains polymères a été un problème dû aux qualités d'adhérence de surface.

VI.2.3.2 Modifications chimiques des polymères fluorés

En général c'est difficile de coller des fluoropolymères à moins que des prétraitements appropriés soient utilisés. En dépit des nombreux avantages des fluoropolymères, leur incapacité de coller aisément peut poser des problèmes. Le développement des pré-traitements de polytetrafluoroéthylène (PTFE) en employant des solutions des électrons solvatés. Dans tous les cas, le traitement par des électrons solvatés augmente les propriétés d'adhésion. Quand de basses concentrations, des ions de métaux alcalins sont ajoutées à la solution, l'amélioration de son pouvoir d'adhérence est plus marquée [59]

Brewis et al ont conclu [59] que pour obtenir une bonne adhésion aux polymères entièrement fluorés comme PTFE et les polyoléfines, il est nécessairement modifié leurs surfaces et pour les polymères partiellement fluorés comme PVF et PVdF, des bonnes adhésions peuvent être atteint sans prétraitement (tableau I.5).

Tableau I.5 : Les résultats des traitements chimiques des polymères fluorés [59].

Polymer. treatment time	Colour	XPS (atom%)			Failure load (N)
		C	F	O	
PTFE, none	white	38.4	61.6	0	420
PTFE, 10 s	brown	87.6	0.8	11.6	4280
PTFE, 1 min	black	82.2	0.9	16.9	4260
PVF, none	colourless	70.4	28.8	0.8	360
PVF, 10 s	colourless	72.4	26.7	0.9	800
PVF, 1 min	colourless	75.4	23.0	1.6	2080
PVF, 60 min	colourless	87.3	11.4	1.3	3020
PVdF, none	colourless	51.4	47.9	0.7	- ^a
PVdF, 1 min	faint brown	77.4	12.9	9.7	- ^a
PVdF, 60 min	faint brown	79.5	9.2	11.3	"

^a Not measured

VI.2.3.3 Modifications chimiques des caoutchoucs SBR et SBS

Les acétates d'éthylique, propylique et butylique (EA, PA, BA, respectivement) ont été employés comme solvants pour l'acide trichloroisocyanurique (TCI) pour chlorer le caoutchouc du butadiène-styrène.

Plusieurs auteurs [61, 62] ont montrés que les solvations des surface (SBR) avec les acides propanoïque, pentanoïque, et hexanoïque, suivi d'une émersion dans le trichloroisocyanurique (TCI) (pour chlorer le caoutchouc de butadiène de styrène (SBR)) améliorent la qualité d'adhérence. Les propriétés d'adhérence ont été étudiées en utilisant un adhésif de polyuréthane et les surfaces déchirées obtenues après essais de pelage. Les résultats ont prouvé que le solvant est un facteur principal dans l'efficacité de la chlorination du caoutchouc.

La chlorination du caoutchouc styrène-butadiène vulcanisé avec les solutions acides trichloroisocyanuriques de 0.5wt % (TCI) en butanone a été également effectuée. La longévité du traitement d'halogénéation sur les propriétés de surface du caoutchouc a été évaluée en utilisant les mesures d'angle de contact, l'attenuated total multiple reflection Infra-red (ATR-IR) spectroscopie et le SEM. Les résultats d'adhésion ont été obtenus à partir des essais de pelage des joints traités (SBR/Polyuréthane). Les faciès de rupture (après essai de pelage) ont été caractérisés en utilisant la spectroscopie d'ATR-IR.

Un temps de 2 h d'halogénéation plus, améliore la mouillabilité. Après 48 h, il a été remarqué que le degré de modification de surface et la réaction de TCI avec le caoutchouc augmentent. Après long période de repos (jusqu'à 1 an) il a été mis en évidence une migration de la cire sur la surface et une augmentation de la rugosité. Par conséquent, bien que l'augmentation du temps ait produit une diminution d'angle de contact, les tensions de pelage sont maintenues haut en raison des modifications chimiques et morphologiques sur la surface en caoutchouc (figure I.25) [63].

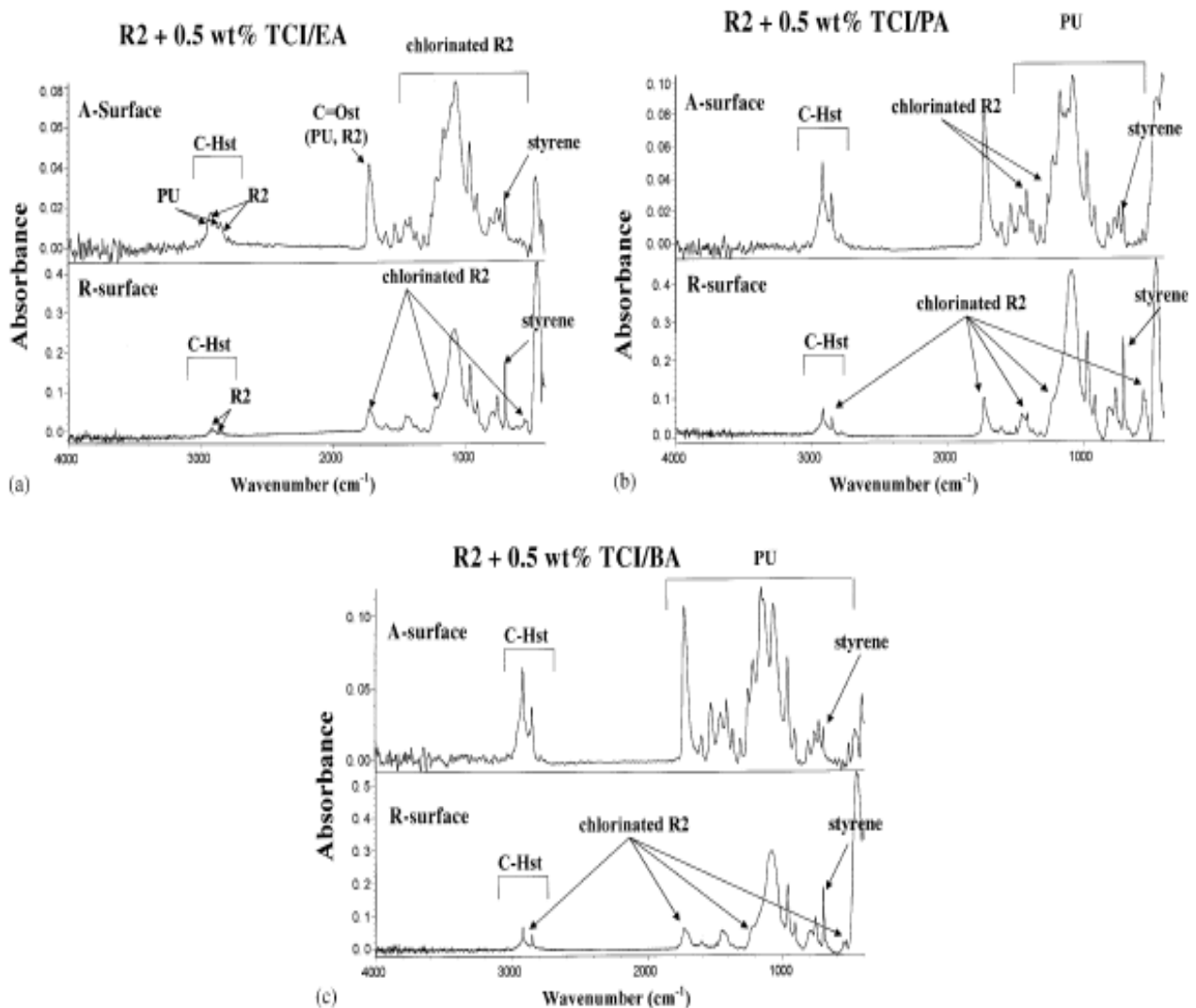


Figure I.25 : Spectres d'ATR-IR des substrats de SBR traités après test de pelage, (a) 0.5w% TCI/EA. (b) 0.5w% TCI/PA. (c) 0.5w% TCI/BA [63].

Pour les surfaces de styrène-butadiène-styrène non vulcanisé (SBS) chlorées avec 0.5-7 % en poids de l'acide Trichloroisocyanurique (TCI), Les propriétés d'adhérence de l'ensemble des substrats traités (SBS)/polyuréthane adhésif ont été obtenues par le test de pelage. Le faciès de rupture après test de pelage a été caractérisé par ATR-IR spectroscopie, tensiométrie (angle de contact), SEM et XPS. Le SBS non traité montre une faible adhésion avec le polyuréthane, le SBS a une mauvaise adhésion à cet adhésif. Le SBS avec 0.5 % en poids TCI produit une augmentation apparente de la tension de pelage ce qui est dû à la formation des liaisons C-Cl et C-O à la surface de substrat. Le traitement de SBS avec une concentration de plus de 2 % en poids provoque une diminution de la force de pelage [64].

VI.2.3.4 Les modifications chimiques des copolymères EVA

Différents traitements de surfaces pour des copolymères EVA ont été proposés, pour améliorer la mouillabilité, la polarité et la rugosité et l'adhérence. Ainsi, ces traitements sont tout à fait efficaces et fournissent pour l'ensemble EVA/polychloroprene (PCP) et EVA/polyuréthane une bonne adhérence. Cependant, l'efficacité de ces traitements sont limitées par le contenu d'acétate de vinyle (VA) dans l'EVA. Des études de modification des surfaces des substrats ont prouvé que le traitement avec de l'acide sulfurique de différents copolymères d'EVA, dont la teneur de VA est comprise entre 9 et 20 % en poids, donnent une bonne résistance au pelage. Le traitement avec l'acide sulfurique améliore la mouillabilité des copolymères EVA, dus à la création des groupements fonctionnels tels que oxygène-carbone et l'acide sulfonique sur la surface. La plupart des polymères qui contiennent des carbones tertiaires conviennent à la sulfonation. Pendant la sulfonation avec de l'acide sulfurique, l'hydrogène de la liaison C-H est enlevé et remplacé par SO_3 , qui forme un acide sulfonique à l'emplacement de l'atome hydrogène. Les acides sulfoniques créés pendant la sulfonation peuvent être neutralisés avec de l'hydroxyde d'ammonium pour créer une espèce plus stable (Figure I.26). D'autre part, le traitement avec de l'acide sulfurique crée également des fissures et des hétérogénéités sur la surface EVA20, ce qui améliore la résistance au pelage [65].

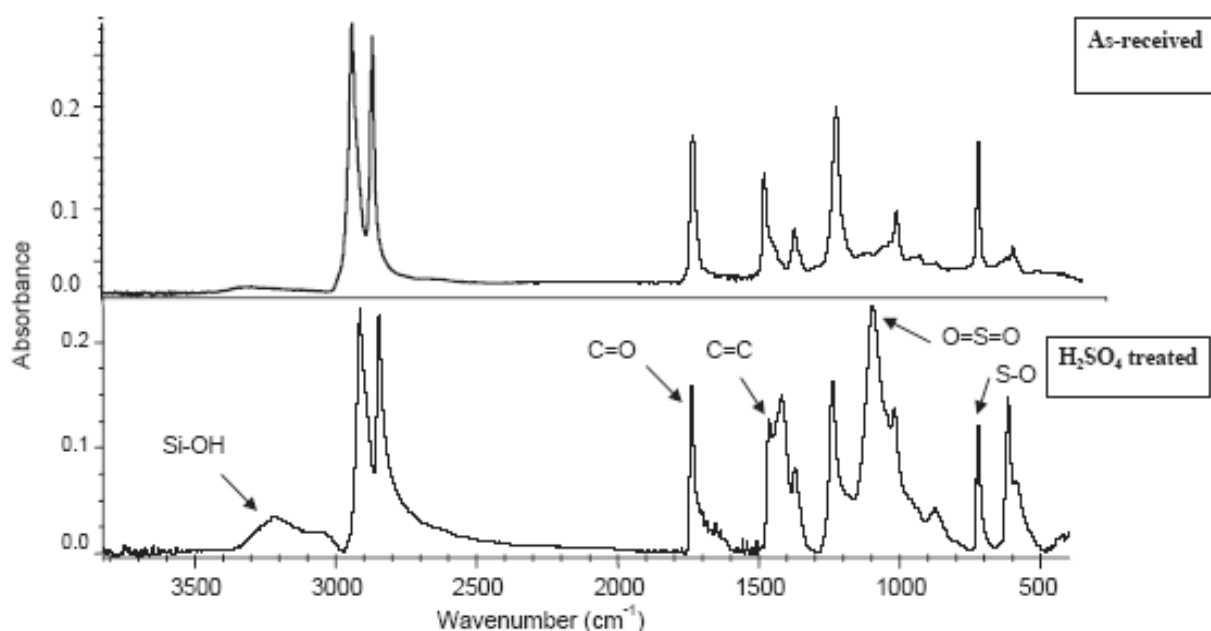


Figure I. 26 : Spectres de EVA12 non traité et traité avec H_2SO_4 [65].

VI.2.3.5 Les modifications chimiques de l'acier

L'adhésion structurale des aciers est significative dans une large application de technologie. Beaucoup d'études ont prouvé que le traitement de surface auquel l'acier est soumis peut influencer les forces initiales et les forces permanentes à long terme. La majorité d'études se concentrent sur des traitements mécaniques simples, tels que le dégraissage ou le grenailage, parfois combinés avec un agent de couplage. L'utilisation des organo-silanes pour cette application, a été bien connue pendant un certain temps. [66]. De nombreuses études [67] ont montré qu'une attaque chimique par les acides sulfuriques, chlorhydriques, sulfochromiques, phosphorique sur du substrat d'aluminium permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques des assemblages.

VI.2.4 Traitement électrochimique

En plus d'une attaque chimique, on peut pratiquer une anodisation du substrat. Une couche d'oxyde est ainsi formée, dont l'épaisseur varie suivant la solution d'anodisation. Par exemple, pour l'aluminium, on peut citer l'acide chromique [68, 69], l'acide sulfurique, l'acide phosphorique. Les traitements électrochimiques des métaux ont été employés pour le nettoyage, et l'oxydation de métal, où le métal agit en tant qu'anode ou cathode. Anodisation crée une surface d'oxyde qui dépend de l'électrolyte, de l'intensité, le temps et de la température d'anodisation [70]. Dans l'anodisation de l'aluminium, l'oxygène réagit par échange ionique pour produire un film d'alumine. Une partie de ce film est dissoute par l'acide, ce qui crée des pores à la surface dans des structures géométriques particulières. Les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de nm maximum pour les cellules, et d'une dizaine de μm pour l'épaisseur d'oxyde. Comme pour l'attaque chimique, ces pores vont augmenter la surface de contact réelle entre l'adhésif et le substrat [68]. Les anodisations de l'alliage de titanium avec une hydroxyde de sodium ou un acide chromique donnent des efforts de pelage de 84, et 54 N/25mm, respectivement et pour le substrat non traité 20 N/25mm. [71]. L'anodisation de l'alliage de titanium (Ti-6Al-4V) par l'acide chromique produit une surface avec des micro-rugosité significatives et une épaisseur d'oxyde de 40 et 80 nm pour des intensité de 5 et 10V respectivement.[72].

VI.2.5 Les traitements énergétiques

VI.2.5.1 La fluoration

La fluoration est utilisée sur les matières plastiques afin d'augmenter leur énergie superficielle et les rendre aptes au collage. Le procédé de fluoration consiste à exposer un

matériau polymère, pendant un temps assez court, 3 min environ, à un gaz de fluor dilué dans un gaz inerte, dans un réacteur sous vide à température ambiante. Cette opération permet de remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sans attaquer la chaîne polymérique. La fluoration de la structure conduit à une polarisation très forte des molécules du polymère et donc à une amélioration de la mouillabilité. Ce procédé n'est pas encore applicable aux matières métalliques et céramiques.

VI.2.5.2 Les traitements par plasma

Le plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces sont excitées et/ou ionisées, ce qui lui confère une réactivité élevée. Dans un plasma froid, contenant des espèces ionisées, seuls les électrons sont portés à haute température, les autres particules (ions, radicaux, molécules) restant à température ambiante. Ce procédé est particulièrement adapté au traitement de matériaux thermosensibles tels que les polymères. Les principales actions du plasma froid sont la désorption des produits en surface, le nettoyage de la surface, l'érosion du matériau, le greffage de fonctions chimiques et le dépôt d'un matériau en couches minces. Un exemple de plasma froid couramment utilisé dans l'industrie est le traitement corona. Le plasma est obtenu par l'application d'une décharge contrôlée dans l'air à pression atmosphérique. Ce procédé permet de traiter le matériau directement sur la ligne de production. Cette technologie est utilisée depuis plus d'une trentaine d'années pour augmenter la mouillabilité et l'adhésion des polymères. Néanmoins, elle ne permet de traiter que des pièces en deux dimensions. Le traitement en enceinte fermée et avec une atmosphère contrôlée permet de traiter des pièces de forme plus complexe et d'apporter un plus grand nombre de fonctionnalités à la surface [53].

Les joints d'adhésifs formés par des résines époxydes et du polyuréthane (PU) entre le substrat polybutylène téréphthalate (PBT) et aluminium ont été testés par essais de pelage après traitement de surface par plasma à basse pression. Le constat est que les propriétés d'adhérences ont augmenté légèrement dans le cas de l'adhésif PU, mais de 3,5 à 10 fois dans le cas de l'adhésif époxy [73]. Certains auteurs [74] ont estimé que le traitement plasma, en augmentant d'environ 1% le nombre de liaisons chimiques permet d'augmenter considérablement les propriétés d'adhésion (d'un facteur 2 au moins sur l'effort de pelage, selon les paramètres de mise en oeuvre). Les traitements de surface par l'hydrogène et l'azote plasma de l'ensemble PTFE/ l'adhésif résine époxy/fibre ont montrés une grande amélioration des propriétés d'adhérences [75].

Les traitements O_3 , UV et UV/ O_3 améliorent la mouillabilité, modifient la chimie de surface (oxydation) et créent ainsi la rugosité sur le caoutchouc SBS. L'augmentation du temps de traitement augmente le degré de modification de surface SBS, et la mouillabilité complète est réalisée par traitement UV ou UV/ O_3 pendant plus de 5 minutes (figure I.27). Les modifications produites par les traitements UV et UV/ O_3 ne sont pas limitées à l'interface du caoutchouc SBS, une couche de SBS relativement épaisse est modifiée, ayant pour résultat la scission des chaînes et la création d'une couche oxyde avec un poids moléculaire bas sur la surface du caoutchouc SBS [76].

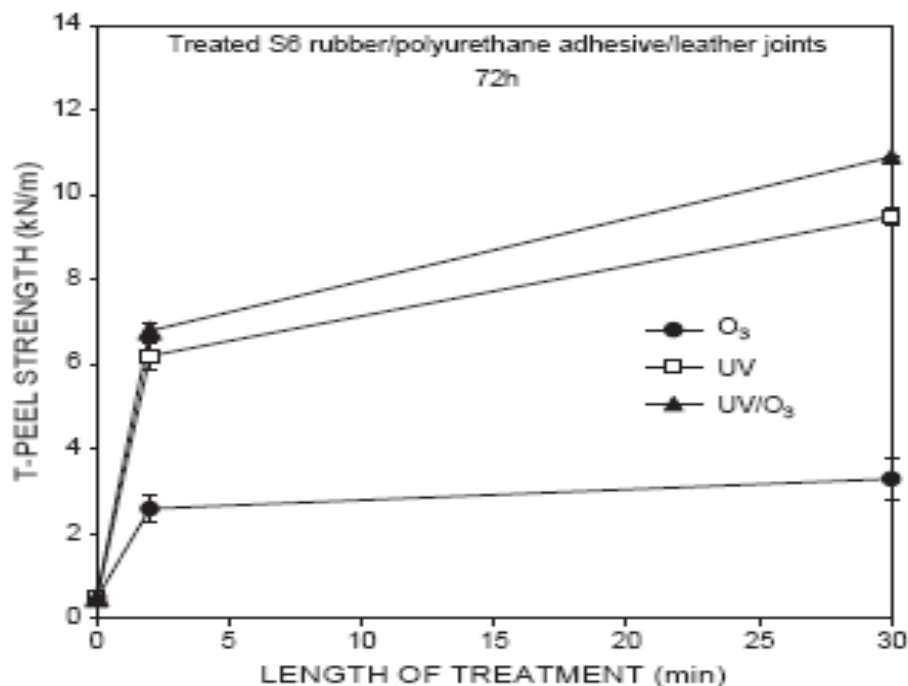


Figure I.27 : Effort de pelage en fonction du temps de traitement.

La décharge corona améliore la mouillabilité du caoutchouc SBS. Cette amélioration est due à la formation des groupements polaires, principalement des groupes C-O, C=O et de COO^- . La rugosité n'est pas modifiée par suite du traitement. Ces modifications sont améliorées quand traitement est effectué à vitesse réduite (long traitement et énergie élevée de corona). Les valeurs des forces de pelage des joints caoutchouc SBS/PU adhésif/cuir traité par décharge corona augmentent (principalement pour les longues décharges corona). Bien que le traitement corona ait chimiquement modifié la surface du caoutchouc SBS, l'absence de rugosité à la surface pourrait probablement être responsable de la légère amélioration des propriétés d'adhérences (figure I.28) [77].

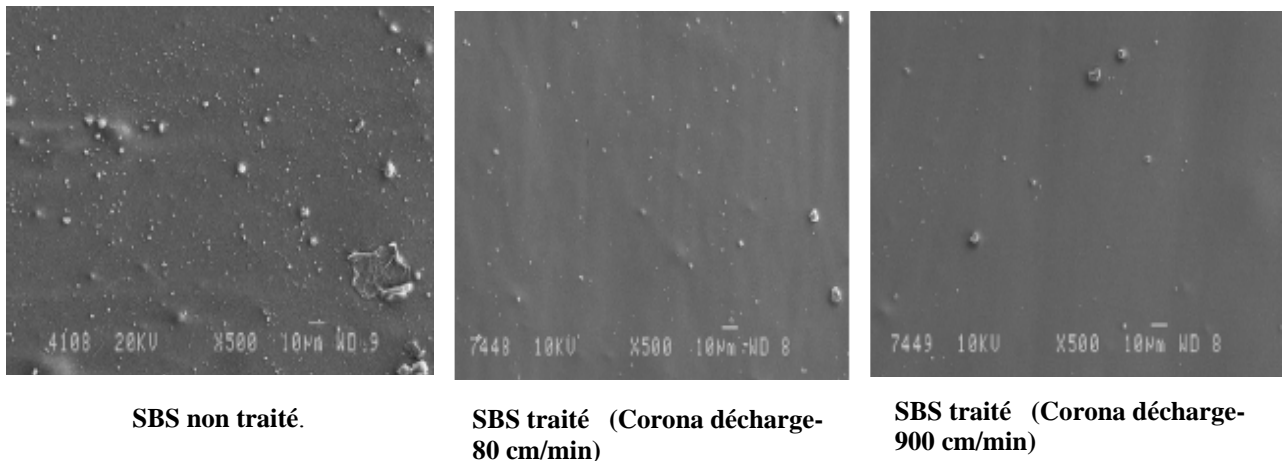


Figure I. 28 : Micrographies SEM du SBS non traité, traité avec décharge corona, utilisant les vitesses de décharges 80 et 900 cm/min [77].

VI.2.5.3 Le flammage

Ce traitement consiste à exposer la surface d'un matériau polymère à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure. L'oxydation thermique qui en résulte permet l'introduction de fonctions polaires dans les molécules de la surface du matériau. Cela a pour effet d'une part d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité et d'autre part de créer des fonctions chimiques en surface pouvant interagir avec les fonctions présentes dans l'adhésif. Ce traitement permet également de brûler les contaminations organiques résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait resté inefficace. Le flammage est un procédé simple à mettre en œuvre. Il est appliqué industriellement à des matériaux suffisamment épais et avec des géométries relativement simples.

VI.2.5.4 Les traitements laser

Les traitements laser peuvent être utilisés pour le nettoyage et la préparation de surface en vue d'améliorer l'adhésion. Le décapage laser permet d'éliminer totalement ou de manière sélective une couche superficielle recouvrant différents matériaux sans altérer le substrat. Selon la densité d'énergie et le taux de répétition appliqués sur la surface, l'irradiation laser peut également permettre d'obtenir, aussi bien sur les matériaux métalliques que sur les polymères, une rugosité très fine qui favorisera l'ancrage mécanique de l'adhésif. Dans le cas des polymères, lorsqu'on travaille à des densités d'énergie inférieures au seuil d'ablation du

matériau, il y a formation de fonctions polaires sur la surface qui conduisent à une amélioration des propriétés d'adhésion du matériau [53].

VI.2.6 Traitements mécaniques

Leur principal objectif est de supprimer les couches de faible cohésion et d'augmenter la rugosité de surface. Diverses méthodes sont couramment mises en oeuvre le ponçage avec des toiles abrasives, le sablage, et le grenailage. A l'issue du traitement, un nettoyage des objets est toujours nécessaire pour éliminer les restes de grenaille ou d'abrasif [53].

VI.2.6.1 L'abrasion

Ce traitement consiste à frotter manuellement ou mécaniquement un papier sablé sur la surface de collage [78]. L'abrasion, comme le sablage, nécessite une action comme le soufflage ou les ultrasons pour enlever les particules résiduelles inhérentes au traitement [79].

VI.2.6.2 Le sablage

Le sablage consiste à projeter de fines particules de taille et de composition contrôlées sur la surface du substrat à une certaine pression, un angle de projection donné, une certaine distance, un certain diamètre de buse et pendant un temps donné [80]. Les particules projetées peuvent être des billes de verre ou du corindon (Al_2O_3) L'abrasif le plus utilisé est le corindon. Les grains, de taille variable (env. 80 à $>700 \mu m$), ont les arrêtes vives et sont très durs. La granulométrie et le diamètre influencent les propriétés mécaniques des assemblages [81]. Ce procédé permet d'éliminer les couches d'oxyde fragiles et peu actives et en former d'autres par oxydation dans l'atmosphère des couches d'alliage situées sous les couches d'oxydes décapées par sablage [82]. Il permet aussi d'augmenter la rugosité par la déformation de la surface du substrat après impact des particules [80].

Par ailleurs, il est déconseillé de sabler un substrat polymère renforcé par des fibres de carbone. En effet, les fibres à la surface sont dégradées, cassées et n'assurent plus leur rôle de répartition de contrainte [55].

VI.2.6.3 Ultrasons

Cette technique utilise les vibrations haute fréquence pour séparer les particules faiblement liées au substrat. Les ultrasons sont souvent utilisés après un traitement sablage ou traitement chimique pour séparer les particules non solidaires de la surface créée après un décapage.

VII. Paramètres affectant l'adhésion

VII.1 Paramètres affectant l'interphase substrat/polymère

Parmi l'ensemble des paramètres pouvant affecter les propriétés mécaniques, physiques ou chimiques de l'interphase substrat/polymère, les plus pertinents sont

- les propriétés physico-chimiques du substrat (nature chimique, rugosité),
- les propriétés physico-chimiques de la couche créée à la suite des traitements de surface des substrats (nature chimique, porosité, épaisseur),
- les propriétés physico-chimiques de l'adhésif (nature chimique, viscosité, charges),
- les conditions d'application et de polymérisation de l'adhésif (température, hygrométrie),
- les conditions de vieillissement des assemblages collés (température, hygrométrie, durée),
- les conditions d'essais (température, hygrométrie).

VII.2 Paramètres affectant la valeur de la grandeur mesurée

De façon analogue, les principaux paramètres influençant la valeur de la grandeur mesurée (sans pour autant affecter les propriétés de l'interphase substrat/adhésif) sont

- la nature de la sollicitation et du test mécanique,
- la vitesse de sollicitation,
- les épaisseurs des substrats et du joint collé, la forme des éprouvettes,
- la surface de recouvrement [3].

VIII.1 Mécanique des tests d'adhésion

Pour dimensionner une structure collée, il est nécessaire de pouvoir apprécier les caractéristiques mécaniques du joint collé. Pour cela, il est important de définir les types d'essais à mettre en œuvre et surtout de prévoir la signification des résultats obtenus vis-à-vis du comportement en service de l'assemblage. Malgré un effort de recherche important, le dimensionnement de ces jonctions pose encore de nombreux problèmes. En effet, une structure collée est fondamentalement hétérogène et nécessite, pour la prévision de ses performances mécaniques

- la maîtrise de la mise en œuvre, afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité du collage;

- la connaissance, à la fois, des comportements mécaniques intrinsèques de l'adhésif et des supports, la répartition triaxiale des contraintes dans le joint, le rôle de l'interface support/adhésif et un critère de rupture, pour la caractérisation [7].

Ces tests (Figure I.29) permettent de connaître les lois de comportement du système, ainsi que le type de rupture du joint de colle. L'analyse mécanique de ces tests permet d'avoir accès soit au module de cisaillement et des contraintes associées, comme pour le test de cisaillement-plan (Figure I.29 d) [83] ou le test de traction (Figure I.29 a) [84], soit accès à l'énergie d'adhésion apparente du système, comme pour le test de pelage (Figure I.29 b), le test de clivage qui consiste à insérer d'une lame entre deux substrats collés (figure I.29 c) [85, 86].

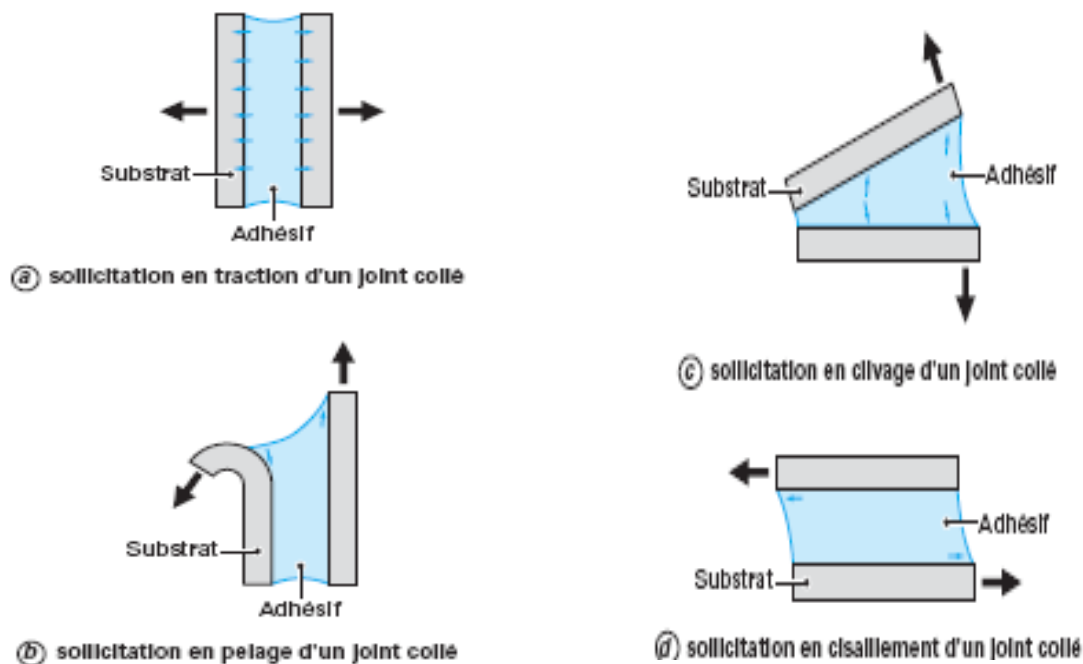


Figure I.29 : Principaux types d'essais [7].

VIII.1.1 Test de pelage

Le type d'essai d'adhésion peut influencer sur les résultats obtenus. Il existe plusieurs tests d'adhésion, plus ou moins fiables, qui se prêtent à l'étude de la résistance d'une interface (joint de recouvrement, bout à bout, torsion clivage...). Le type de sollicitation (traction, cisaillement, clivage...) peut influencer sur la résistance mesurée. Le choix de l'essai dépendra également de la nature des matériaux en contact. Si au moins l'un des matériaux est suffisamment flexible, l'essai de pelage est souvent un bon choix car il permet un contrôle continu de l'adhésion et le calcul d'une énergie globale d'adhésion. Plusieurs géométries de ce test existent, et en général la configuration adoptée est telle que l'angle de pelage, θ , reste

constant pendant l'essai (figure I.30). Dés à présent on peut souligner que l'énergie mesurée est généralement supérieure à l'énergie nécessaire à la séparation interfaciales (adhésion proprement dite) car il y a déformation, plus ou moins réversible du substrats, ce qui dissipe de l'énergie.

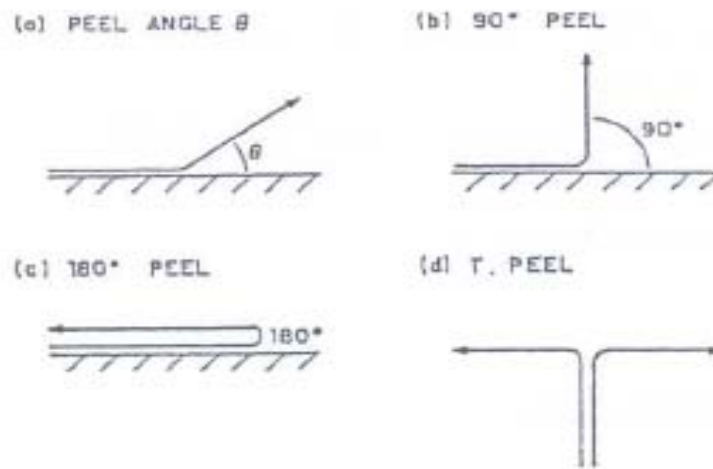


Figure I.30 : Configurations typiques du test de pelage.

Plusieurs facteurs, tels que l'angle de pelage, l'épaisseur de l'adhésif, la vitesse de pelage, l'environnement..., influencent la séparation des contraintes et la résistance mesurée, mais aussi les modes de rupture en régime permanent (cohésif, adhésif) ou en régime saccadé (**stick-slip**), et mettent en jeu des mécanismes microstructuraux différents.

VIII.1.1.1 Analyses du test de pelage

La diversité des nomenclatures utilisées dans la littérature à définir certaines grandeurs fréquemment utilisées dans la suite du texte.

t épaisseur

σ contrainte normale

b largeur

τ contrainte de cisaillement

x longueur pelée

E module d'Young

$e = \Delta x/x$ élongation

μ module de cisaillement

θ angle de pelage

\bar{G} énergie de séparation

v vitesse de pelage

G énergie de pelage

$P = F/b$ force de pelage par unité de largeur

W énergie thermodynamique d'adhésion.

Les indices suivants désigneront

a l'adhésif

o le point origine, O, point de détachement

y le domaine de déformation plastique ("yield").

VIII.1.1.2 Analyse en contraintes

La répartition des contraintes dans la zone de rupture résulte de deux modes de chargement (modes I, II) suivant l'angle de pelage choisi (Figure I.31).

Dans le cas d'un adhésif élastique pelé à partir d'un substrat rigide élastique avec un angle de 90°, on considère que les contraintes sont constantes dans la largeur ainsi que l'épaisseur de l'adhésif, et que la rupture se produit quand la contrainte maximale atteinte correspond à la contrainte à rupture de l'adhésif. Cette analyse a ensuite été généralisée pour des angles de pelage variables en prenant en compte [3]

- le moment m de la force pour la partie détachée (hypothèse des petites déformations en flexion)
- le mode de rupture, cette dernière n'étant pas toujours cohésive mais interfaciale.

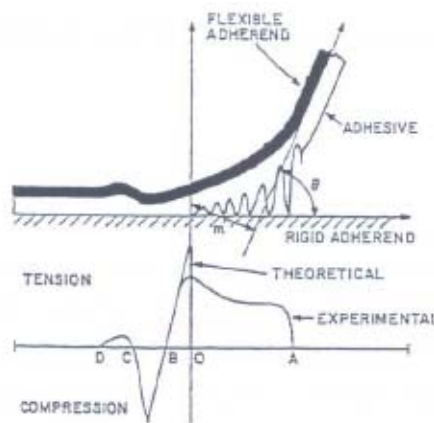


Figure I. 31 : Représentation de l'adhésif pelé et des contraintes normales dans l'adhésif [3].

Quelques études [3] ont attribué un comportement viscoélastique linéaire au film placé au contact d'un adhésif rigide élastique et, après avoir déterminé la courbure du film détaché, ont abouti au calcul de l'énergie nécessaire à la rupture.

VIII.1.1.3 Relation pelage / viscoélasticité

Basée sur l'observation expérimentale que l'énergie de pelage G , mesurée à des vitesses v , et/ou températures d'essai T , différentes conduisait à la réalisation de courbes maîtresses de type Williams, Landel et Ferry (WLF), une autre écriture de G a été introduite sous la forme

$$G = G_0 \cdot F(v, T) \quad (25)$$

F traduit les processus dissipatifs et G_0 les propriétés de l'interface. G_0 est évalué par différents essais, dont le pelage d'un élastomère réticulé sur divers substrats polymères. Lorsque seules des liaisons interfaciales sont rompues, G_0 est directement associé au travail

thermodynamique de surface. Dans le cas d'une rupture cohésive, G_0 est associé à la rupture de liaisons covalentes et l'énergie dissipée viscoélastiquement est alors beaucoup plus élevée. Les termes dissipatifs étant étroitement liés à la résistance de l'interface. Pour les élastomères $G = G_0 \cdot [1 + \varphi(v)]$

φ est la fonction de dissipation et G_0 équivaut ici au travail thermodynamique d'adhésion, W . Dans de nombreux cas, G_0 doit être considérée comme une valeur seuil de rupture. En effet, G_0 provient de la nature des liaisons interfaciales et inclut les processus dissipatifs qui leur sont directement liés. Dans les travaux reposant sur les énergies de pelage mesurées dans différents liquides, on introduit un facteur dissipatif moléculaire, $g(Mc)$, qui tient compte du fait que, même lorsque la fonction φ de dissipation est négligeable, l'énergie G_0 peut être supérieure au travail thermodynamique d'adhésion W (somme de deux termes W_{Π} et W_{χ} qui représentent respectivement les liaisons physiques et les liaisons chimiques)

$$G_0 = W \cdot g(Mc) \quad (26)$$

VIII.1.1.5 Rupture saccadée ou stick-slip

La relation donnant l'énergie de pelage G est comme suit

$$G = W + W\alpha(T) V^n \quad (27)$$

Où W est l'énergie thermodynamique intrinsèque et $\alpha(T) V^n$ représente la fonction viscoélastique dépendant de la température T et de la vitesse v .

La courbe $\log G - \log v$ (figure I.32) peut donc être considérée comme la superposition d'une courbe avec une rupture fragile et des effets dynamiques, et d'une courbe pour les pertes viscoélastiques.

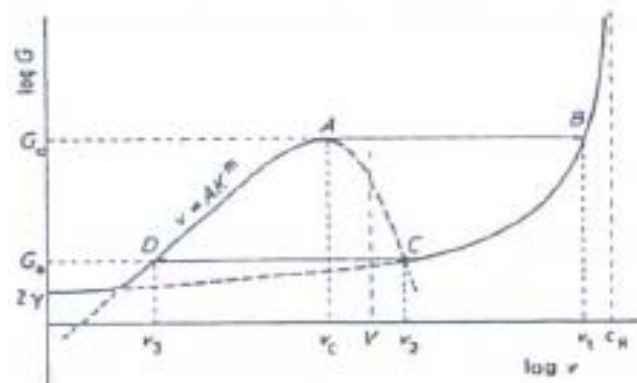


Figure I.32 : Diagramme schématisant d'une courbe $\log G - \log v$ [3].

Sur la figure I.33, G_c est le taux critique de restitution d'énergie à une vitesse v_c , à la fin de la première branche positive. Après v_c , la vitesse de fissure saute sur la seconde branche positive

et la rupture apparaît catastrophique. Ainsi, pour $W < G > G_c$, on observe une propagation lente et stable de la fissure, pour $G > G_c$, la propagation est rapide. La courbe peut être déplacée suivant le milieu où on effectue le test (et/ou la réduction de l'énergie de surface) grâce au facteur multiplicatif w . lorsque la vitesse d'essai est imposée entre v_c et v_1 , une propagation de fissure instable va être observée ce phénomène est appelé **Stick-Slip**.

Le phénomène de rupture saccadée ou « Stick-Slip » est assez communément rencontré dans une certaine gamme de température et de vitesse d'essai. Il peut s'accompagner d'une émission acoustique caractéristique et de stries sur le faciès de rupture, de fréquence spatiale variable (figure I.33 b).

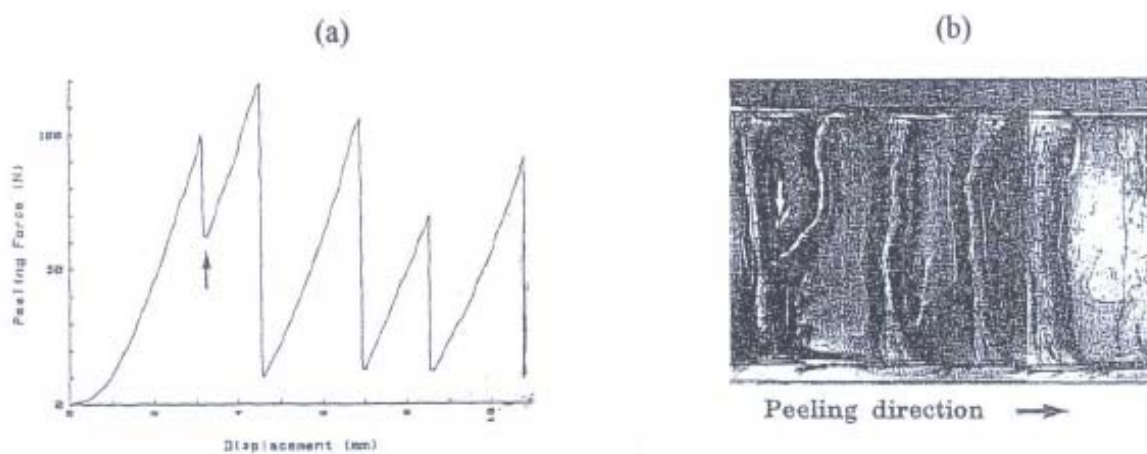


Figure I.33 : (a) Enregistrement expérimental de la force de pelage en fonction du temps ou du déplacement.

(b) Faciès de rupture d'une bande après pelage (correspondant à l'enregistrement (a)) [3].

VIII.2 Essai de traction cisaillement

Les joints simple recouvrement (figure I.34 a et b) ne permettent pas de remonter aux propriétés intrinsèques de la colle. En effet, les contraintes dans la couche d'adhésif ne sont pas uniformes et des concentrations de contraintes apparaissent en raison de la déformation des substrats, ainsi que de l'excentricité de la force appliquée.

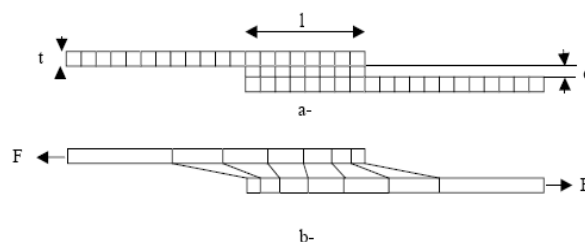


Figure I. 34 : Représentation schématique d'un joint simple recouvrement a- non chargé, b- chargé [3].

L'essai de traction cisaillement a fait l'objet de modélisation par éléments finis qui ont permis de mettre en évidence le rôle néfaste des bourrelets d'adhésif sur la contrainte à rupture [3].

VIII.3 Le test de clivage

Le test de clivage est largement utilisé pour mesurer l'adhésion entre deux solides. Contrairement au test de pelage, il permet de provoquer une séparation des surfaces en travaillant avec une faible déformation globale, même pour des énergies d'adhésion élevée. Il est donc beaucoup plus sensible aux mécanismes locaux proches de l'interface. En dimensionnant judicieusement les éprouvettes, ce test permet de rester dans le domaine des petites déformations en arrière du front de fissure [86].

Le test du clivage en coin ou « Boeing wedge test » [87] est souvent utilisé lors d'essais de durabilité ou de traitements de surface car sa mise en oeuvre est simple et ne requiert pas d'installation de mesures sophistiquée ni de mise en forme fastidieuse des éprouvettes [88].

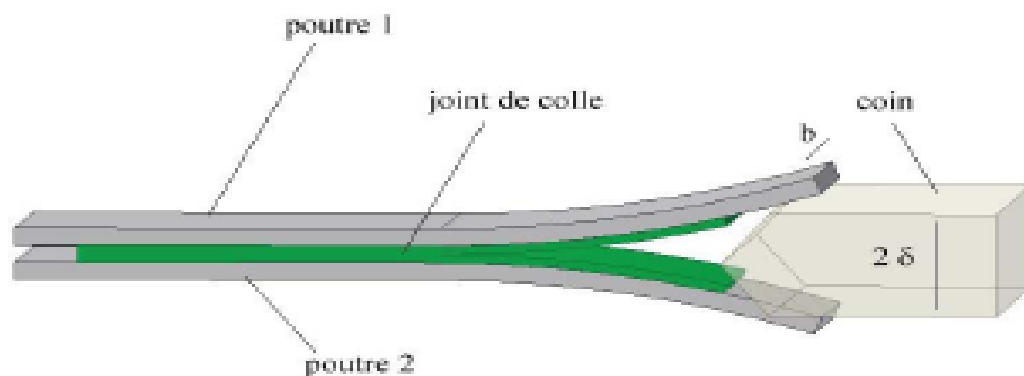


Figure I.35 : Schéma de principe du test de clivage [3].

Deux plaques minces sont collées par un joint d'adhésif d'épaisseur contrôlée e (figure I.35). Une lame, ou coin, est alors introduite entre les deux substrats, provoquant la séparation des deux plaques et la propagation d'une fissure dans le système. Lorsque le coin est maintenu fixe, dans le domaine linéaire élastique, la séparation se poursuit à une vitesse gouvernée par le taux de restitution d'énergie élastique G_{Ic} emmagasinée dans la déformation élastique des substrats. Ce taux peut s'identifier à l'énergie d'adhésion (ou de cohésion, pour une rupture non-interfaciale) à une vitesse de fissuration donnée [3].

I. Introduction

Ce chapitre "Matériaux et techniques expérimentales" a pour but de rappeler les propriétés des matériaux de l'étude grâce aux fiches techniques. Nous donnerons ensuite les procédures de mise en œuvre des éprouvettes et des jonctions collées, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation.

II. Présentation des matériaux

Ce paragraphe regroupe les "données fournisseurs" concernant les adhésifs, et les substrats choisis pour la réalisation des assemblages.

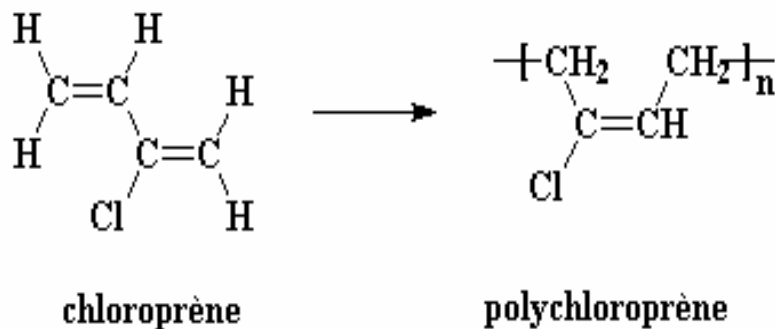
II.1 Adhésifs utilisés

Les adhésifs utilisés sont produits en Algérie par la société **BELCOL.Spa*** sis à OUED SMAR.

II.1.1 Colles de contact néoprène

Le polychloroprène est généralement vendu sous le nom Néoprène. Il résiste très bien aux huiles. C'est le premier élastomère synthétique, ou caoutchouc qui a eu un succès commercial.

Le polychloroprène est fabriqué à partir du monomère chloroprène



Le chloroprène est un monomère diène, c'est à dire qu'il a deux doubles liaisons carbon-carbon.

Les adhésifs néoprènes utilisés dans la présente étude portent les références usines suivantes :

R1, R2, R3, R4, R5, M101, et A202.

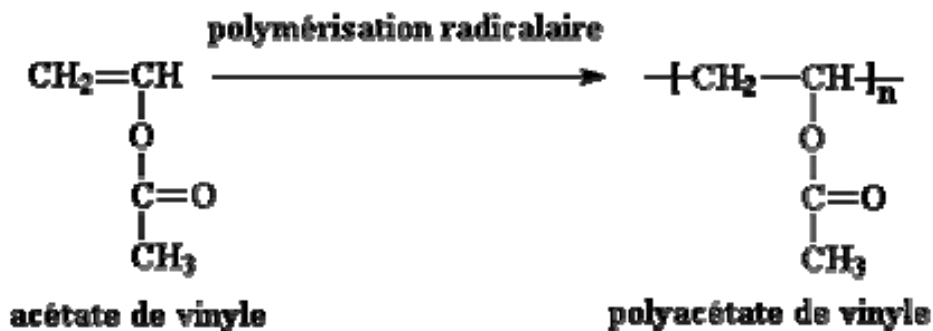
Ces différentes colles diffèrent essentiellement par le taux d'extrait sec.

*Nous remercions les responsables de la société Belcol, Spa et plus particulièrement son directeur Monsieur Belhadj Mokhtar et Mademoiselle Yahia Nacéra Ingenieur au sein de cette société pour avoir facilité cette étude, par le fait de nous avoir fourni gracieusement tous les adhésifs utilisés dans le présent travail.

II.1.2 Adhésifs à bois polyvinyle acétate (PVA)

Le polyacétate de vinyle, dont l'abréviation est PVA. Il est utilisé pour fabriquer des colles à bois, ainsi que d'autres adhésifs. Le papier et les tissus sont souvent enduits de PVA, et d'autres ingrédients, qui les rendent brillants.

Le PVA est un polymère vinylique, ainsi qu'on peut le deviner par son nom. Il est fabriqué par polymérisation radicalaire du monomère acétate de vinyle.



Trois types d'adhésifs portant les références suivantes : R15, R65 et R140 ont été employés.

II.1.3 Adhésifs époxydes à deux composants

L'adhésif utilisé dans notre étude est un adhésif époxy. Ils montrent de très bonnes propriétés de résistance et d'endurance comparés aux autres adhésifs structuraux. Les constituants principaux de ces colles sont : un prépolymères époxyde (figure III.1), un durcisseur et des additifs :

- **Résines (ou prépolymères)**

Le nombre de résines époxydes est pléthorique. Leur motif de base est le cycle époxy (ou oxirane) situé à l'extrémité de la molécule. Le prépolymère est liquide, et pour n supérieur à 1,5, il est solide et doit être fondu ou dissout.

- **Durcisseurs**

Le choix de durcisseurs est aussi très vaste. Le durcisseur est un agent permettant la réticulation du polymère. Il ouvre le cycle époxy et réagit avec le prépolymère pour en relier les chaînes en un réseau tridimensionnel.

L'adhésif est en deux parties liquides (forte viscosité) : le durcisseur et la résine époxydique. On a utilisé deux grades d'adhésifs époxydes 90/10 et 50/50, c'est-à-dire 9 parts en volume pour la résine et 1 parts en volume pour le durcisseur pour l'adhésif 90/10, et 5 parts en volume pour la résine et 5 parts en volume pour le durcisseur pour l'adhésif 50/50.

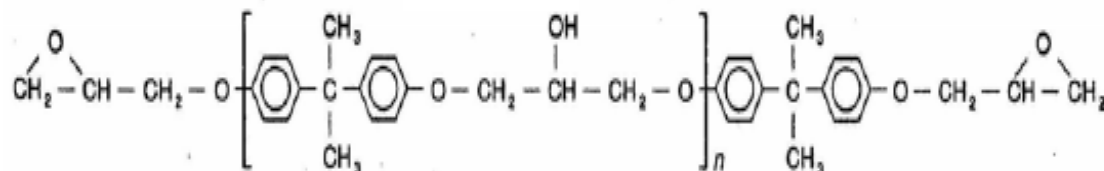


Figure II.1: exemple de résine époxyde : 2, 2- di(4-hydroxy-phényle) propane (DGEBA)

II.2. Les substrats

Les substrats utilisés dans cette étude pour la réalisation des assemblages collés sont : le polyéthylène à haute densité (PEHD), Le caoutchouc styrène butadiène (SBR), le cuire (Bovin), l'acier et le bois.

II.2.1 Le PEHD grade M80064

Son nom vient du fait que c'est un polymère obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) en une structure complexe de formule générique : $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n -$. C'est un polymère thermoplastique commercial semi-cristallin typiquement 70-80% de taux de cristallinité, blanchâtre, et semi-opaque.

Ses propriétés physiques déterminées par l'Entreprise ENIP Skikda, est résumée dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Propriétés physiques du PEHD

Propriété physique	Unité	Valeur	ASTM méthode
Indice de fluidité (MFI)	g/10min	8.0	D-1238
Densité	g/cm^3	0.964	D-1505
Point de ramollissement Vicat	$^{\circ}\text{C}$	128	D-1525
Module d'élasticité @ 1% élongation	MPa	1243	D-638
Résistance à la traction	Mpa	23	D-638
Contrainte à la rupture	MPa	15	D-638
Allongement à la rupture	%	650	D-638
Izod impact	j/m	48	D-256
Dureté (shore D)	-	69	D-2240

- **Conditions opératoires**

Les conditions opératoires pour préparer les plaques de PEHD grade M80064 dans une presse (Volatiport) sont :

Température de moulage °C = 160

Pression Bar =110

Le temps de préchauffage min : 10

Le temps de chauffage min : 3.

- **Mise en forme des éprouvettes de cisaillement de PEHD (norme ISO 4587)**

Les substrats de matériau PEHD de dimensions 100 x 25 x 2 mm³ (norme ISO 4587) ont été découpées avec une guillotine et mise à la largeur sur une fraiseuse à commande numérique, elles sont utilisées dans l'assemblage des éprouvettes de traction-cisaillement, ces substrats sont représentés sur la photo de la figure II.2.

Ces éprouvettes ont subit d'emblée un traitement mécanique avec un papier abrasive type 180 avant l'assemblage.

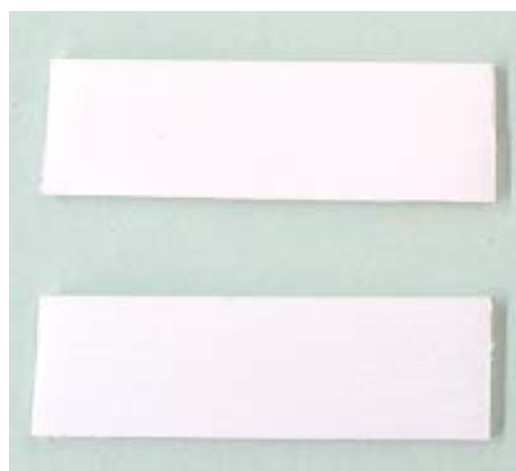


Figure II.2 : substrats PEHD.

II.2.2 Le caoutchouc styrène butadiène (SBR)

Deux SBR soufrés vulcanisés synthétiques (110 et MS) ont été choisis pour cette étude. Les différents éléments rentrant dans leur formulation sont :

- ✓ NR
- ✓ SBR 1502

- ✓ Soufre
- ✓ Noir de carbone 330
- ✓ Carbonate de calcium (CaCO_3)
- ✓ Acide Stéarique
- ✓ Huile SAE 10
- ✓ Paraffine
- ✓ Accélérateur
- ✓ Oxyde de Zinc.

Les deux caoutchoucs ont été préparés en utilisant le processus de bâti (à 120 °C pendant 12 minutes) dans un moulin mélangeur (figure II.3), en utilisant le soufre en tant qu'agent de vulcanisation, ensuite ces caoutchoucs crus sont vulcanisés dans un moule (40x40 cm²) par une presse (**Gumix**), les conditions opératoires pour préparer des plaques de SBR séries 110 et MS sont comme suit :

- **Conditions opératoires**

Température de vulcanisation °C = 160 ;

Pression en Bar = 110 ;

Le temps de vulcanisation min = 7.

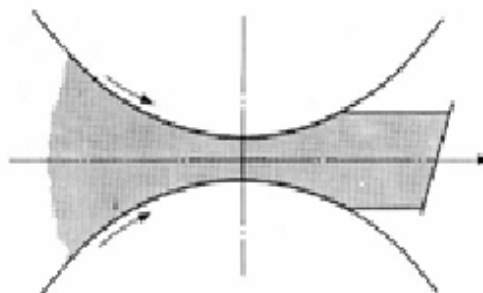


Figure II.3 : Mélangeur à deux cylindre en produisant les feuilles en caoutchouc.

- **Mise en forme des éprouvettes de cisaillement (norme ISO 4587) et de pelage (norme ISO 8510) de SBR**

Les substrats de SBR série MS et 110 pour l'essai de cisaillement de dimension $100 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ et pour l'essai de pelage $150 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ ont été découpés et mis aux dimension dimensions avec un cutteur.

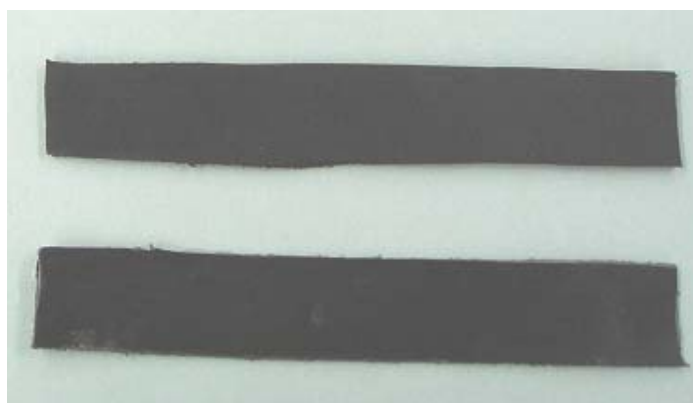


Figure II.4 : substrats SBR.

II.2.3 Le Bois

Le bois est constitué principalement de matières organiques (cellulose et lignine) et d'un faible pourcentage (de 1 à 1,5%) d'éléments minéraux. Il contient également une part d'humidité variable.

Nous avons choisi pour cette étude 3 essences de bois :

- Bois blanc et bois rouge (bois résineux).
- Hêtre (bois massif).

Les substrats bois utilisés pour les essais de traction sont découpés par une scie puis ajustés et mis dans une étuve à 30°C pendant 3 h avant de les assembler. Ces substrats (photo de la figure II.5) présentent les dimensions suivantes :

- Bois rouge : $50 \times 32 \times 12 \text{ mm}^3$.
- Bois blanc : $50 \times 31 \times 11 \text{ mm}^3$.
- Hêtre : $50 \times 33 \times 13 \text{ mm}^3$.

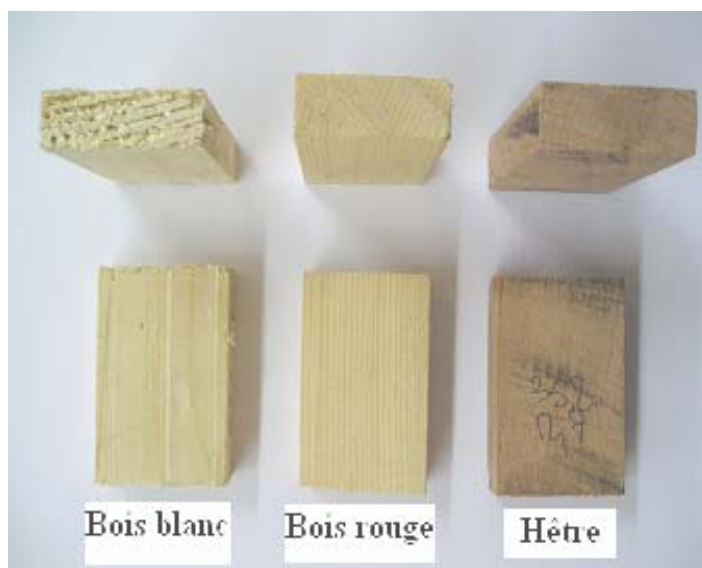


Figure II.5 : substrats du bois (traction).

Les substrats de bois blanc , bois rouge et hêtre utilisés dans les essais de traction-cisaillements présentent les dimensions $100 \times 30 \times 6 \text{ mm}^3$, la préparation de ces substrats à été faite sur une machine combinée de menuiserie comme suit :

- Mise à la largeur : 30mm.
- Mise à l'épaisseur : 6mm.
- Sciage à la longueur : 100mm.

Ces substrats sont représentés sur la photo de la figure II.6.

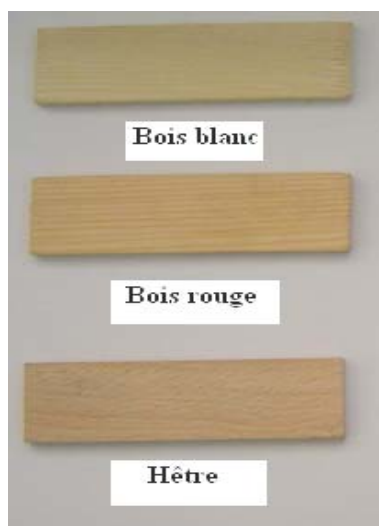


Figure II.6 : substrats en bois pour essais de traction - cisaillement

II.2.4 L'acier

Nous avons pris des plaques métalliques un acier E24 de dimensions 100 x 20 x 2 mm³.

III. Préparations des assemblages collés

III. 1 Les joints collés substrats PEHD/adhésifs polychloroprènes

Tous les substrats de PEHD utilisés dans cette étude ont été soumis d'emblée à un traitement mécanique avant collage dans le but d'avoir des résultats significatifs puisque le PEHD est un matériaux très apolaires. Ensuite ces substrats ont été nettoyés avec l'eau distillé et séché dans une étuve à 30°C pendant 03 heures.

Les différentes colles de contacts (polychloroprène) sont choisies, nous avons utilisé pour assembler les substrats de PEHD, les 07 grades de colle de contact (polychloroprène).

La préparation des joint PEHD / adhésifs polychloroprènes a été faite comme suit :

L'adhésif a été étalé seulement sur la surface de recouvrement et également sur l'un des deux substrats de PEHD (simple encollage) , L'épaisseur et la forme sont contrôlées par des cales en bois pour assurer une bonne répartition de l'adhésif, le temps de séchage appliqué est 10 min, L'alignement des substrats au cours du collage est primordial afin de ne pas induire de contraintes de clivage au cours des essais de cisaillement, la pression de collage est assurée par étai pendant 24 h, après les joints collés sont démontés et stockés en atmosphère sèche avant d'être testés.

III.2 Les joints collés substrats SBR /adhésif polychloroprène grade R4

III.2.1 Traitement chimique des substrats de SBR

Les éprouvettes de SBR utilisés dans les essais cisaillement et de pelage ont été sulfoné avec un acide sulfurique concentré, en utilisant avant la sulfonation un dégraissage avec un solvant. Deux solvants avec le mêmes poids moléculaire et taux d'évaporation différent ont été employés pour préparer la sulfonation du SBR : le méthyle éthyle cétone (MEK) et l'acétate d'éthyle (AE) (figure II.7).

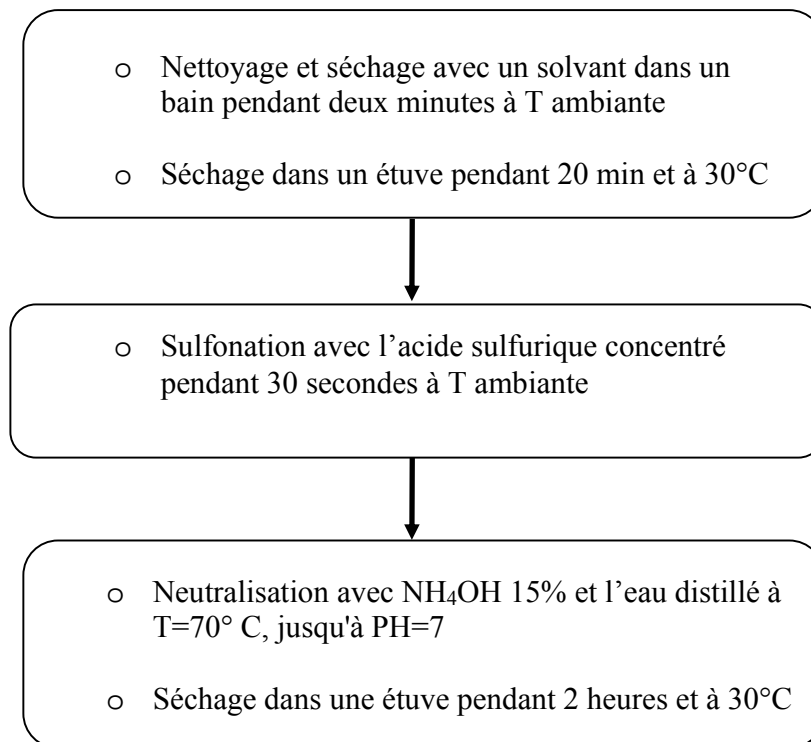


Figure II.7 : Préparation de surface de SBR

III.2.2. Assemblage des joint collés des substrats SBR/adhésif chloroprène R4/ cuir Bovin

Les joints de SBR/adhésif polychloroprènes, destinés aux essais de cisaillement, ont été collés en utilisant deux morceaux pareillement traités ou vierges. Pour l'essai de pelage, les joints utilisés sont SBR/adhésif chloroprène/cuir (Bovin). L'adhésif de polychloroprène a été appliqué sur le substrat avec une seringue (figure II.8).

Nous remarquons ici, qu'il faut contrôler la longueur du joint et la quantité de colle déposée. L'ensemble est ensuite soumis à un cycle de séchage de 15 min. Après le séchage, les éprouvettes enduites de colle ont été immédiatement placés en contact avec l'autre substrat sous une pression de contact assurée à l'aide d'un étai pendant 24h.

Ensuite, les éprouvettes (figures II.9 et 10) sont stockées à température ambiante dans une enceinte fermée, avant de subir les essais mécaniques de cisaillement et de pelage à 90°.

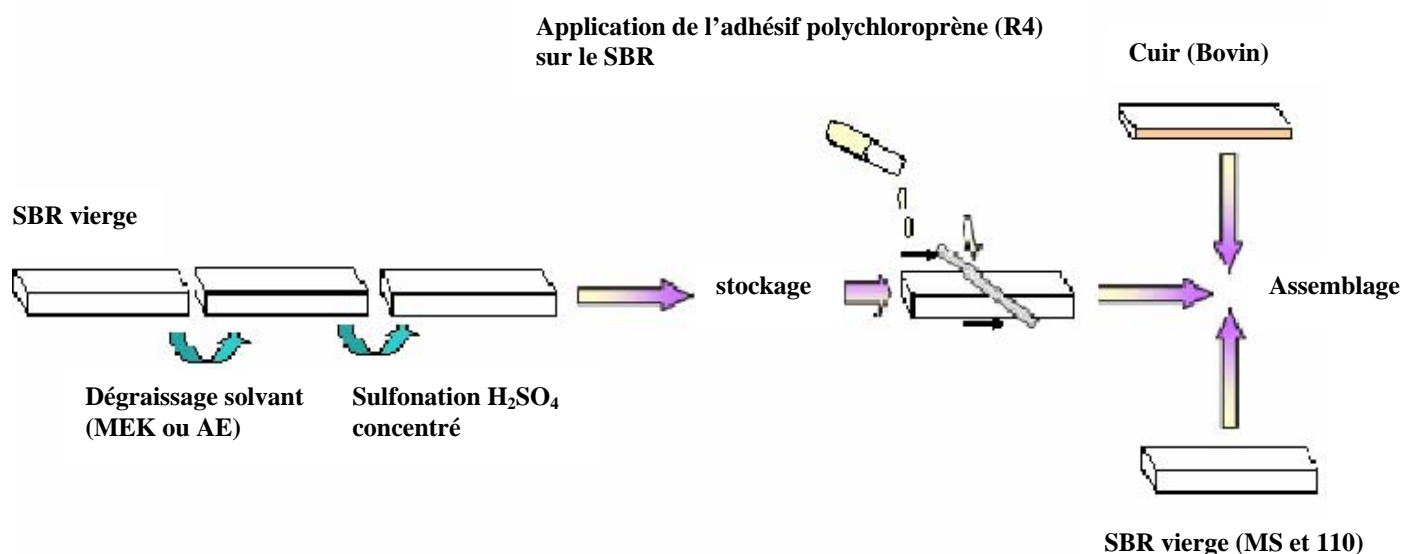


Figure II.8: Chaîne de traitement chimique et assemblage des substrats SBR/SBR ou SBR/cuir.

III.3. Les joints collés substrats bois /adhésifs polyvinyle acétate type R15, R65 et R140

Trois grades d'adhésif polyvinyle acétate (R15, R65 et R65) et trois essences de bois (bois blanc, bois rouge et hêtre) ont été utilisé dans ce présent travail, les assemblages des éprouvettes ont été effectués comme suit :

- Avant l'assemblage, les substrats bois sont mis dans une étuve pendant une journée à $T=30^{\circ}\text{C}$, et ceci dans le but de minimiser le taux d'humidité absorbé par le bois,
- Ensuite, la colle à bois est étalée sur l'une des surfaces à assembler et s'y accroche,
- le temps de séchage est maintenu constant à 15 min,
- la pression de collage est assurée par un étau pendant 24 h, puis les éprouvettes sont démontés et stockés avant de subir les tests de cisaillement.

Pour chaque type de bois on a appliqué les trois nuances de colle à bois.

III.4 Les joints collés substrats métalliques /adhésifs époxydes type 50/50 et 90/10

Nous avons employé des plaques en acier E24 et trois types d'adhésifs époxydes à deux composants (résine + durcisseur). Les éprouvettes de cisaillement sont réalisées selon la norme

ISO décrite 4587. Avant l'assemblage, certaines éprouvettes d'aciers ont subi un traitement chimique effectués comme indiqué ci-après.

III.4.1 Traitement chimique des substrats métalliques

La plupart des surfaces métalliques se rouillent rapidement à l'air, particulièrement en présence d'humidité. Pour cette raison les substrats doivent être collés juste l'accomplissement des procédés de dégraissage et décapage.

Une méthode de préparation en 02 étapes des surfaces métalliques a été employée :

La première étape consiste à :

- nettoyer la surface du métal par immersion pendant 5 minutes à température ambiante dans une solution compose de volume égal d'eau distillée et d'acide chlorhydrique concentré ;
- Rincez complètement le métal à l'eau distillée ;
- Séchez les éprouvettes aussi rapidement que possible pour empêcher la rouille.

La deuxième étape consiste à l'immersion pendant 10 minutes à T ambiante des substrats dans une solution de 9 % en poids de bichromate de sodium, 68 % en poids de l'eau distillée et 23 % poids de l'acide sulfurique concentré. Le rinçage et le séchage pour empêcher la rouille.

III.4.2 Assemblage des joint collés des substrats métallique/adhésifs époxydes:

Avec ces adhésifs époxydes (colles à deux composants) on doit respecter les proportions de mélange indiquées par le fabricant et qui correspondent aux proportions nécessaires pour la réaction chimique. Le mélange adhésif est déposé sur les deux surfaces métalliques vierges et modifiées en respectant le temps de durcissement de chaque adhésifs (le temps de durcissement pour l'adhésifs 50/50 est de 5 min et pour l'adhésif 90/10 60 min). Après que le temps de durcissement les deux adhérents sont assemblés et pressés pendant 24 h à l'aide d'un étai.

Les assemblages effectués respectent les points suivants :

- L'épaisseur et la forme de l'adhésif déposé sont contrôlées par des cales en bois pour assurer une bonne répartition de l'adhésif,
- L'alignement des substrats au cours du collage est primordial afin de ne pas induire de contraintes de clivage au cours des essais,
- les "effets de bord" éventuels provenant de la colle débordant sur les bords ; ces bourrelets sont éliminés par un léger polissage.

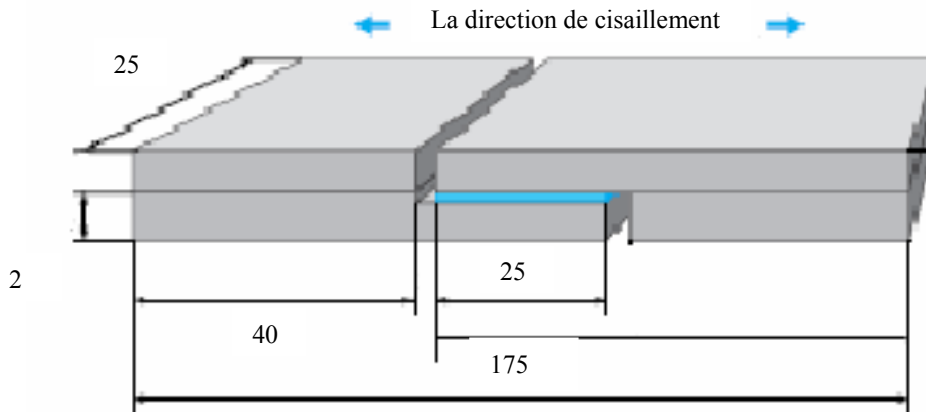


Figure III.9 : éprouvettes de cisaillement (côte en mm)

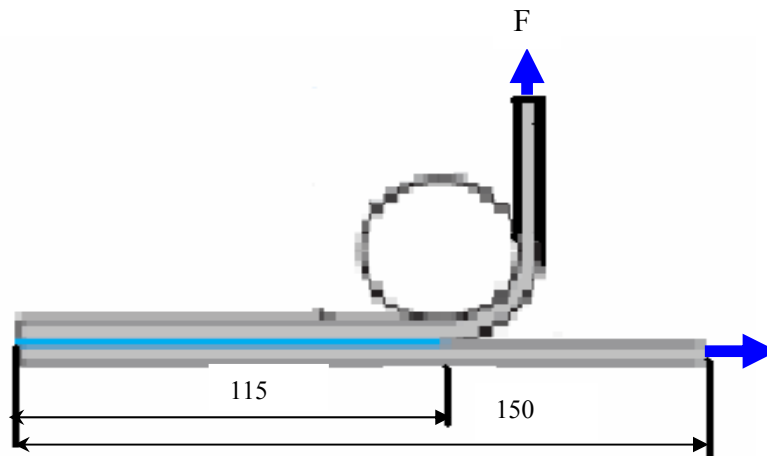


Figure III.10 : éprouvettes de pelage 90° (côte en mm)

IV. Techniques d'analyses

IV.1 Spectrométrie IR

a. Principe

Pour un groupe d'atomes donnés, plusieurs modes de vibration inter-atomiques sont possibles. Chacun à une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR. Cette variation du moment dipolaire électrique provoque la formation d'un champ électromagnétique périodique qui va absorber une partie de la radiation électromagnétique du faisceau infrarouge traversant le film.

Ces bandes d'absorption sont la « signature » du matériau. Cette analyse permet d'obtenir des informations qualitatives sur la composition chimique du matériau.

b. Equipement

L'ATR-IR (Attenuated Total Reflexion Infra Red) est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux absorbant ou trop épais pour pouvoir être analysés par transmission

L'ATR-IR nécessite l'utilisation d'un cristal transparent aux IR (par exemple en ZnSe, Si, Ge ou diamant) de morphologie particulière (trapèze, prisme, sphère) pour que le Faisceau IR incident puisse y pénétrer, s'y réfléchir totalement et en ressortir.

Le faisceau IR est injecté (recueilli) perpendiculairement à la face d'entrée (de sortie) du cristal.

Lors de chaque réflexion aux interfaces, les faisceaux incidents et réfléchis interfèrent pour générer un champ électrique évanescent à l'extérieur du cristal.

Des analyses Infra-Rouges ont été réalisées sur un spectromètre par réflexion totale atténuée (IR-ATR) de type Nexus 870 de Nicolet (figure II.11).



Figure II.11: Spectromètre infrarouge.

Les spectres ont été réalisés sur des pastilles de KBr qui ont été fabriquées par une presse manuelle (figure II.12).



Figure II. 12: Presse et Accessoires utilisés dans la préparation des Pastilles en KBr.

IV.2 Essais mécaniques de cisaillement et de pelage

Des essais de cisaillement et pelage ont été réalisés sur une machine ZWICK type 050 piloté par ordinateur (figure II.13) et équipée d'une cellule de mesure de charge d'une capacité maximale de 50kN. Avant les essais de traction-cisaillement, des talons ont été ajoutés aux extrémités des échantillons (figure II. 9) afin de ne pas induire de contraintes de clivage au cours de l'essai et d'éviter toute détérioration de l'éprouvette liée à la fixation sur les mors. Ces essais ont permis de tracer des courbes force/déplacement et d'évaluer le comportement à la rupture des différents adhésifs (contrainte et déformation à la rupture).

Les essais ont été réalisés à température ambiante en prenant une précharge de 100N et une vitesse de déplacement de la traverse de 5 mm/min jusqu'à la rupture.

Cette machine est très avantageuse car elle nous a permis de réaliser nos essais, moyennant juste le changement de dispositif de l'essai.



Figure II. 13 : Machine d'essai de traction-compression (Zwick / Z050).

I. Analyse spectrale

I. 1 Introduction

L'IR-ATR (Infra Red Attenuated Total Reflexion) est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux trop absorbant ou trop épais pour pouvoir les analyser par transmission.

L'IR-ATR de type Nexus 870 de Nicolet (figure II.11) a été employé pour obtenir tous les bandes d'absorptions des caoutchoucs vierges et traités par l'acide sulfurique H_2SO_4 avec deux solvants différents méthyle éthyle cétone MEK et acétate d'éthyle AE. Cette méthode a été employée, pour obtenir les spectres d'ATR-IR permettent la détermination des modifications chimiques produits sur les surfaces en caoutchouc après traitement chimique. L'angle d'incident du rayonnement IR est de 45°

Par contre les adhésifs ont été analysés par IR, en utilisant des pastilles de KBr qui ont été fabriquées à l'aide d'une presse manuelle (figure II.12).

I.2. Interprétation des résultants de l'Analyse spectrale

I.2.1 Adhésifs polyvinyle acétate (R15, R65 et R140)

Les spectres infrarouges des adhésifs PVA R15, R65 et R140 (figure III.1) montrent la présence à 3400 cm^{-1} de la bande -OH correspondant à l'eau. La liaison C-H du groupement vinyle apparaît à 2920 cm^{-1} et la liaison C-H de $O-CH_3$ à 2840 cm^{-1} . La présence de la fonction ester est détectée à 1725 cm^{-1} , les déformations dans le plans des groupements CH_2 apparaissent à 1448 cm^{-1} et à 1380 cm^{-1} , la bande à 1225 cm^{-1} est attribuée à la liaison C-O de l'ester, la série de bandes entre 1100 et 1000 cm^{-1} correspond aux déformations symétriques de C-O-C, la bande à 945 cm^{-1} correspond à la liaison C-H du vinyle acétate. Les spectres des adhésifs R15 et R140 sont presque similaires, en revanche le R65 est différent des autres adhésifs.

On remarque que les intensités des bandes d'absorption de l'adhésif R15, correspondent aux C-H du vinyle, C-H du $O-CH_3$, de la fonction ester, de la bande C-O de l'ester, et de la bande C-O-C, sont plus grandes que celles du R140. L'intensité des piques est proportionnelle à la concentration du PVA, donc le R15 a une concentration plus élevée que celle du R140.

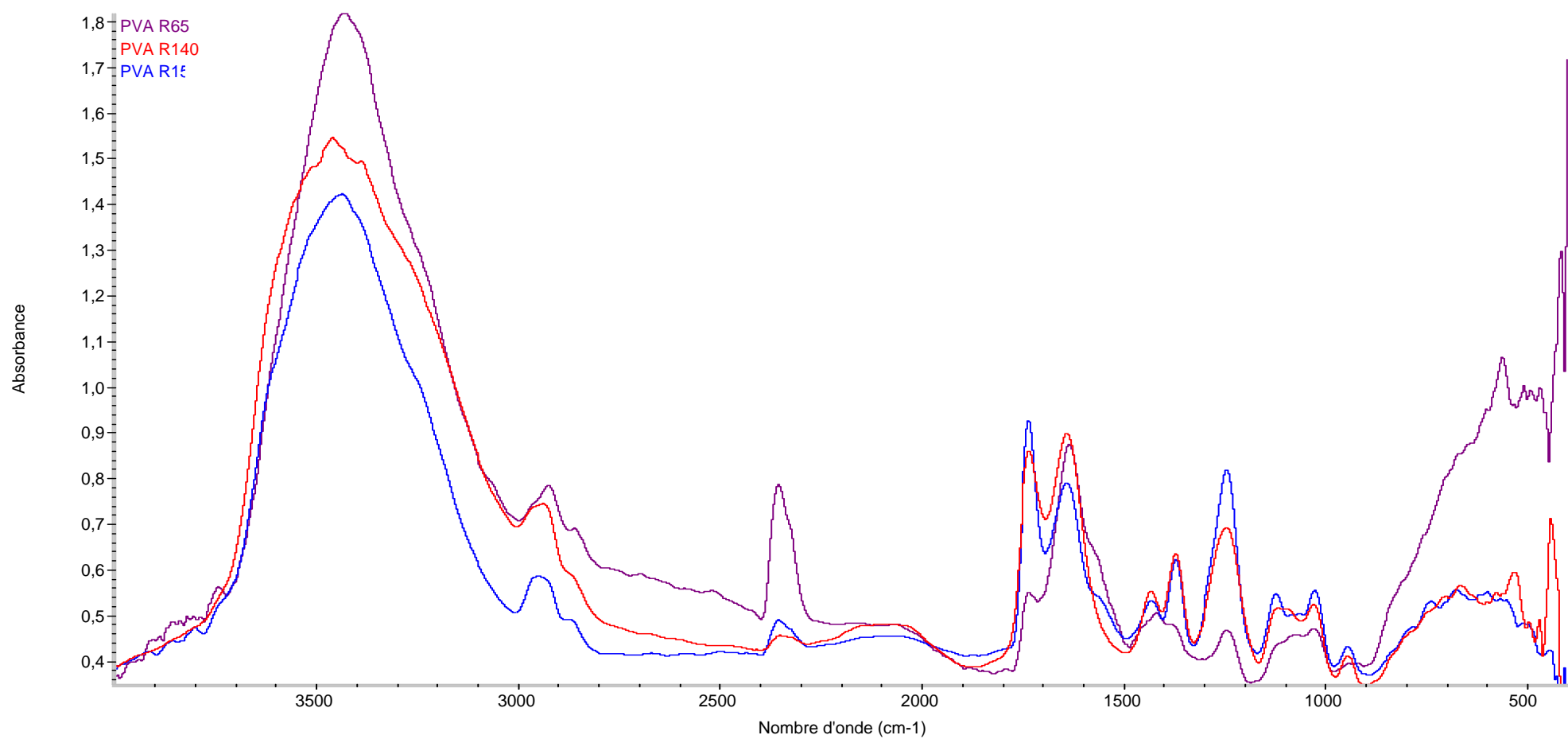


Figure III.1: Spectres infrarouges des différents adhésifs du PVA (R15, R65 et R140).

I.2. 2 Adhésifs polychloroprènes (R1, R2, R3, R4 et R5, M101 et A202)

Les spectres ATR-IR des différents adhésifs du polychloroprène (néoprène) sont donnés dans la figure III.2. Ces spectres montrent :

Les bandes d'absorptions caractéristiques à 3400 cm^{-1} correspondent au groupement OH indiquant la présence de l'alcool, la liaison $=\text{C-H}$ du groupement aromatique apparaît à 3006 cm^{-1} , la liaison $-\text{C-H}$ du vinyle est localisée à 2920 cm^{-1} et à 2850 cm^{-1} apparaît la liaison C-H du groupement O-CH_3 , à 1750 cm^{-1} correspond la fonction C=O montrant la présence d'un ester, la fonction C=C est à 1660 cm^{-1} , la liaison C-H du CH_2 près du groupe $=\text{C-Cl}$ apparaît à 1445 cm^{-1} , la série de bandes entre 1100 et 1000 cm^{-1} est attribuée aux déformations symétriques de C-O-C , à 950 cm^{-1} (déformations dans le plan de C-H aromatique), le pic à 825 cm^{-1} est attribué au C-Cl , et le pic à 668 cm^{-1} correspond à la double liaison C=C .

On remarque après cette illustration des bandes caractéristiques que l'adhésif R1 a le taux de chlorure le plus élevé.

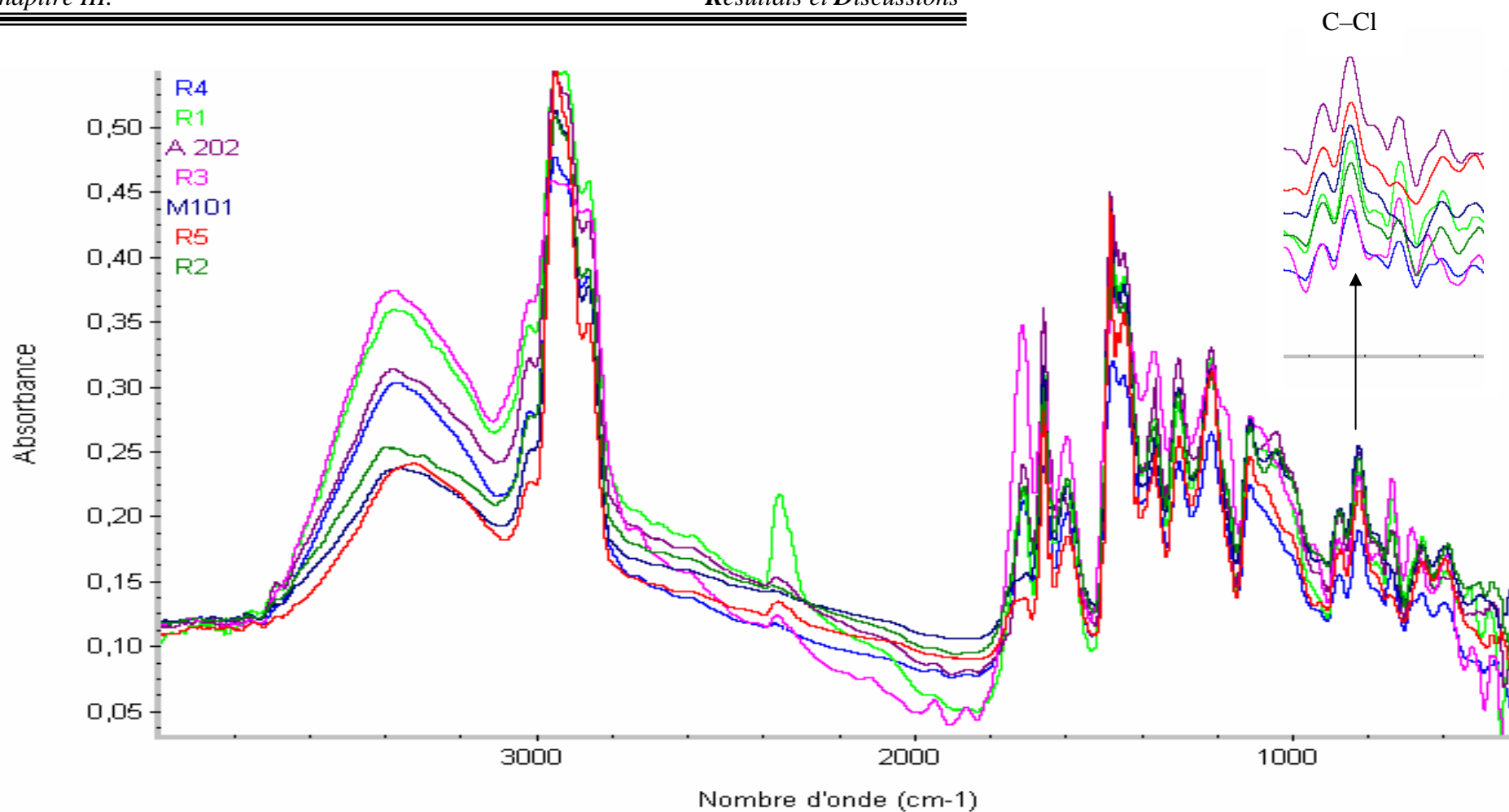


Figure III.2 : Spectres infrarouges des différents adhésifs néoprène (R1-R5 et M101 et A202)

I.2.3. Caoutchoucs SBR 110 et MS :

Les spectres ATR-IR des caoutchoucs SBR 110 et MS vierges et modifiés indiquent la présence de la liaison C-H à 2920 et à 2850 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ à 1452 cm^{-1} , C-H à 1380 cm^{-1} , et de la conformation trans du butadiène 1,4 C=C à 968 cm^{-1} . En outre, quelques bandes d'absorption du styrène apparaissent à 696 et à 749 cm^{-1} , (C-H déformation en dehors du plan de groupe de vinyle), 1601 cm^{-1} (déformation C-C aromatique) et à 3034 cm^{-1} (déformation C-H aromatique). L'intensité relative de la bande de butadiène à 968 cm^{-1} diminue en augmentant le contenu de styrène du caoutchouc (voir figure III.3).

On s'attend à ce que la modification chimique de la surface du SBR peut être observée en utilisant la spectroscopie d'ATR-IR, le traitement avec le H_2SO_4 produit des modifications sur la surface du caoutchouc, principalement la formation de groupement sulfonique par sulfonation de la surface du caoutchouc. La forte bande d'absorption dans la région de 1200-1000 cm^{-1} indique la présence de la liaison O=S=O du groupement sulfonique, après attaque chimique des caoutchoucs avec le H_2SO_4 , qui correspondent à la formation du groupement sulfonique. En outre, il y a une forte bande à 1350 cm^{-1} dû aux linkages O=S=O qui ne correspond pas à un acide sulfonique, et peut correspondre à un sulfonate (C-SO₂-OR⁻). D'autre part, le traitement avec de l'acide sulfurique produit une diminution apparente de l'intensité relative de la bande C-H (2850, 2920 cm^{-1}) et le pic d'absorption de C=C (968 cm^{-1}) du butadiène.

Le stéarate de zinc peut également être détecté (absorption de carboxylate à 1539 cm^{-1}), la paraffine et le stéarate de zinc, contribuent aux bandes à 2920, à 2851, à 1448 et à 1380 cm^{-1} , le lavage du SBR avec l'EA, le MEK diminue partiellement la bande à 1539 cm^{-1} attribuée à la cire existante sur la surface du caoutchouc SBR, le solvant MEK est plus efficace pour enlever des cires de la surface du caoutchouc, la diminution est plus importante dans les spectres d'ATR-IR du caoutchouc MS celui contenant le taux le plus élevé de butadiène. D'autre part, le groupe styrène dans le caoutchouc ne semble pas sulfuré, considérant qu'aucune modification des bandes de styrène (749, 1601, 3034 cm^{-1}) n'est produite après traitement avec de l'acide sulfurique, donc on peut dire que la création des groupement sulfuré a été faite avec le butadiène.

Le traitement avec l'acide sulfurique modifie la couleur de la surface du caoutchouc (du blanc dans les caoutchoucs vierges au brun-jaunâtre dans les caoutchoucs traités avec l'acide sulfurique), ce qui est conforme à la création des liaisons insaturées fortement conjuguées de C=C. Les spectres ATR-IR des caoutchoucs traités avec de l'acide sulfurique (figure III.4 et 5)

montrent de nouvelles larges et relatives basses bandes intenses à 1600-1700 cm^{-1} ; l'intensité relative de ces bandes est plus importante dans le caoutchouc avec le bas contenu de styrène du SBR (MS).

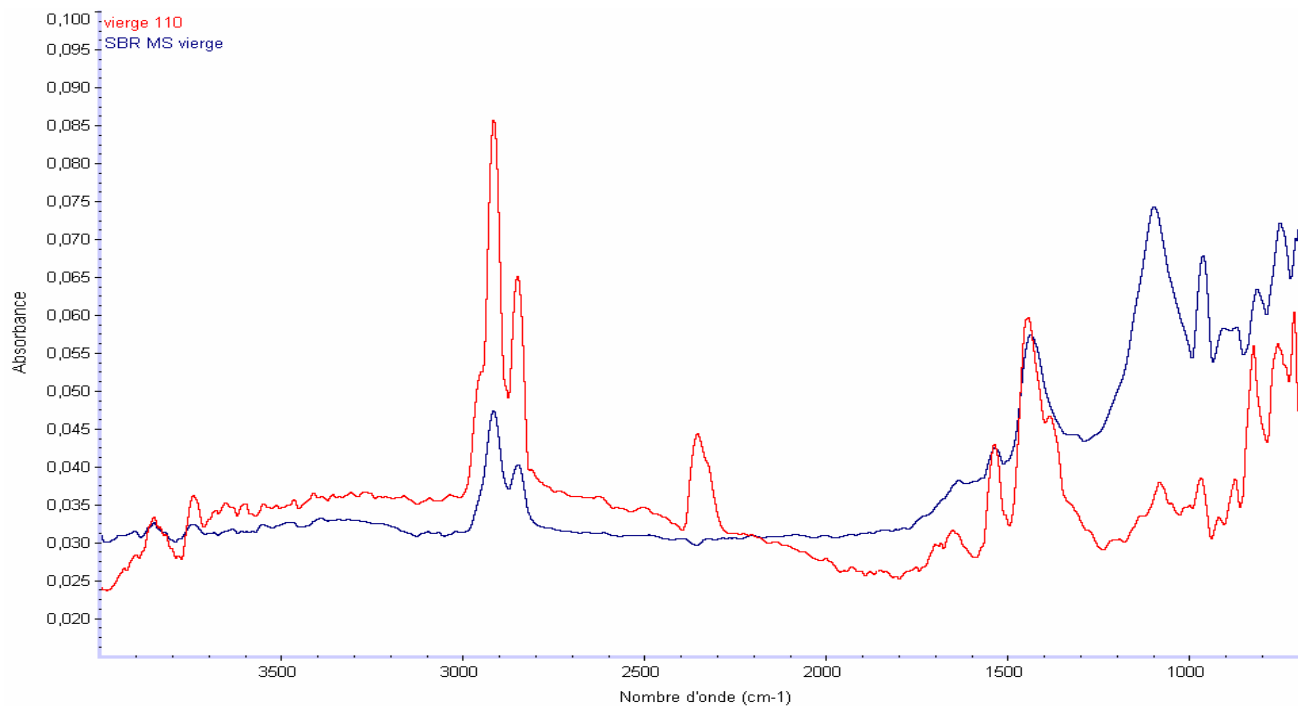


Figure III.3 : Spectre infrarouge des caoutchouc SBR vierge MS et 110

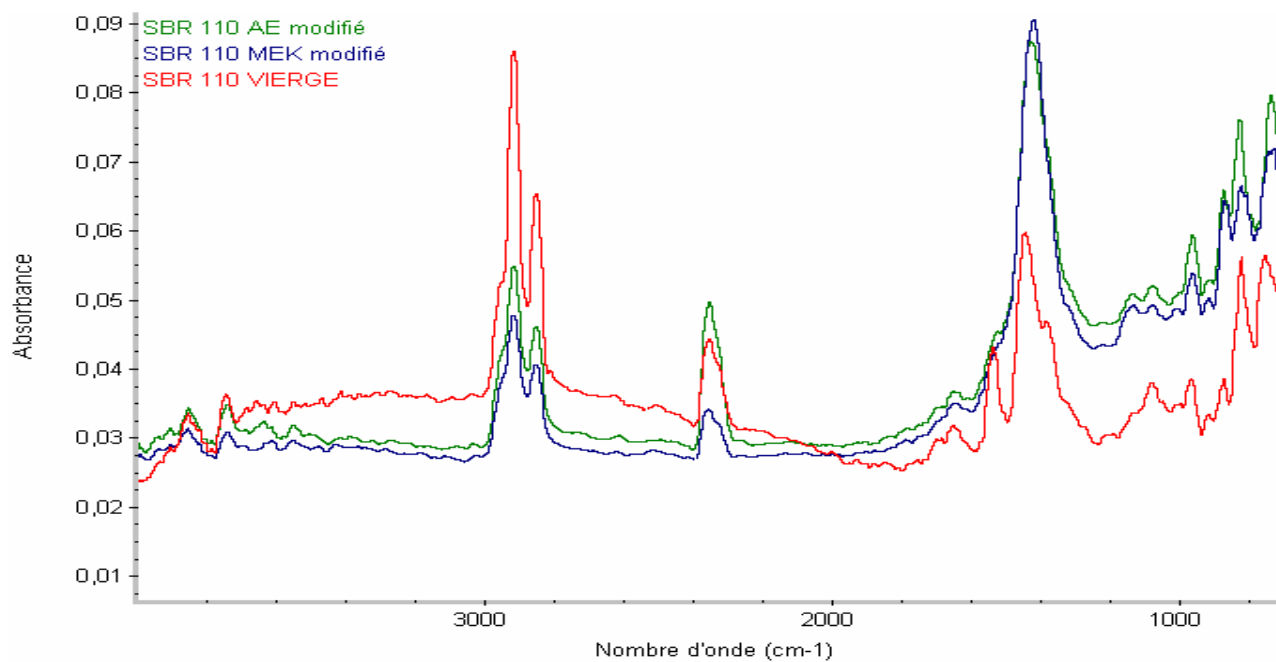


Figure III.4 : Spectres infrarouges des caoutchouc SBR 110 vierge et modifié

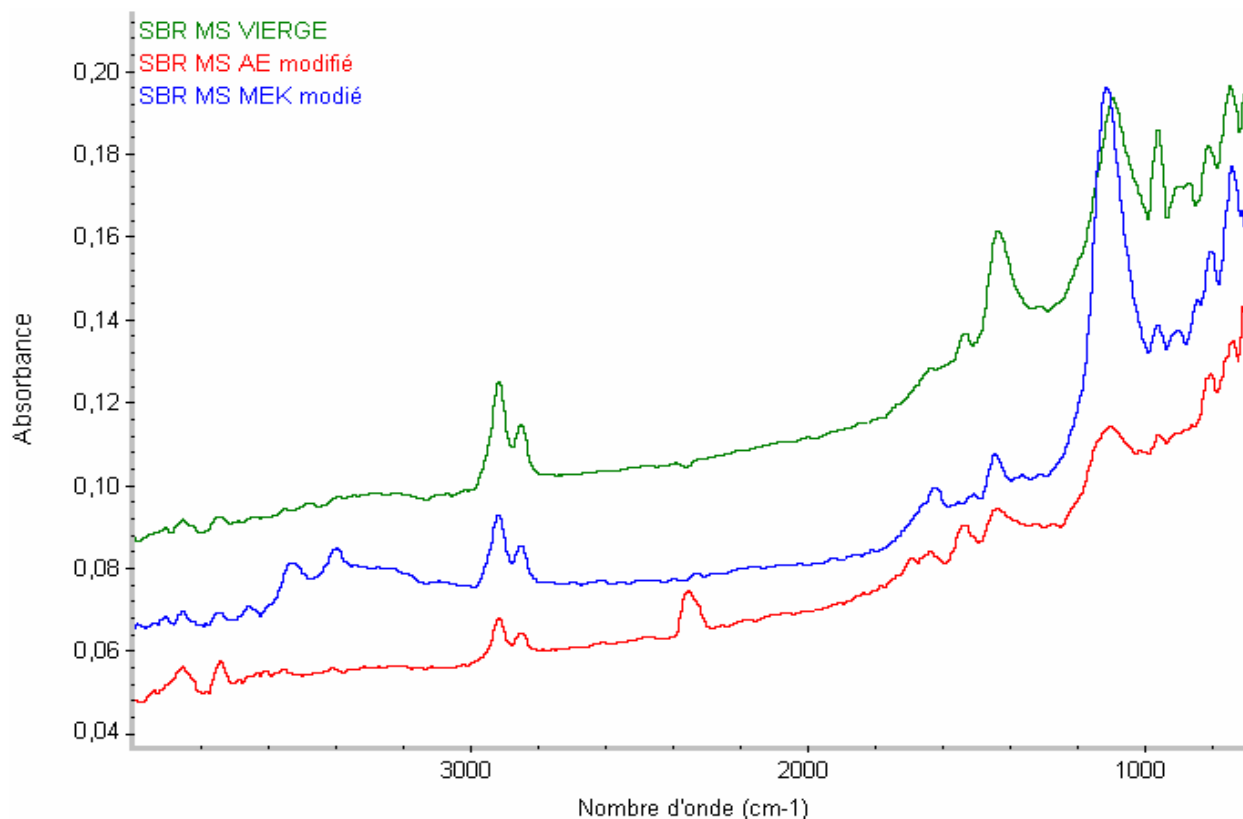


Figure III.5 : Spectres infrarouges des caoutchouc SBR 110 vierge et modifié

I.2.4 Adhésifs époxydes : réaction chimique

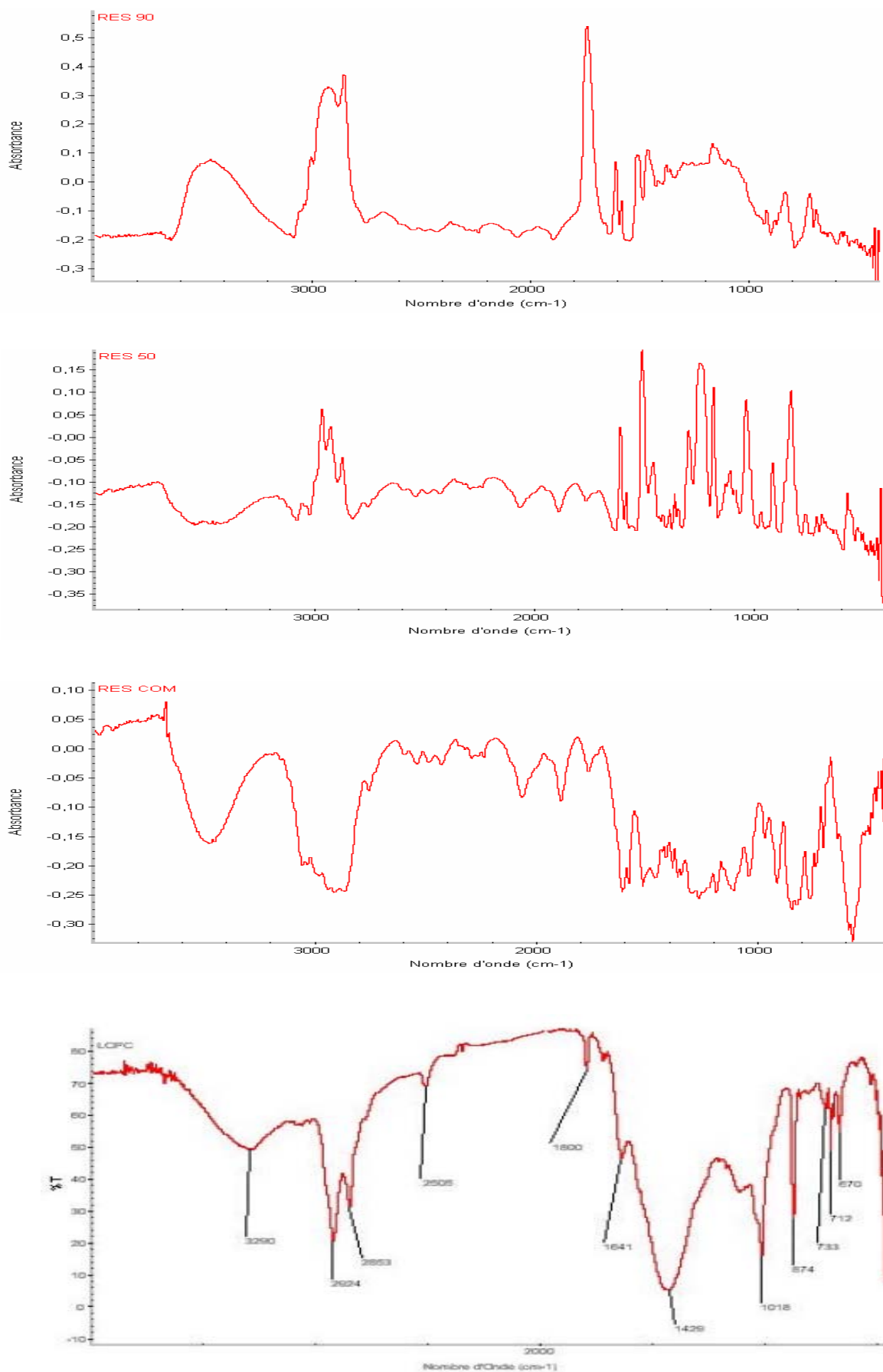
Avant mélangeage, chaque composant des adhésifs a été analysé seul en infrarouge (figure III.6 et 7).

Après mélange des composants, il y a formation d'un réseau tridimensionnel par réaction chimique entre les groupements oxirane du prépolymère. Cette réaction peut être suivie dans le temps par Analyse Thermique différentielle ATD (DSC) (figure III.8) ou par analyse IR-ATR (figure III.9 et 10).

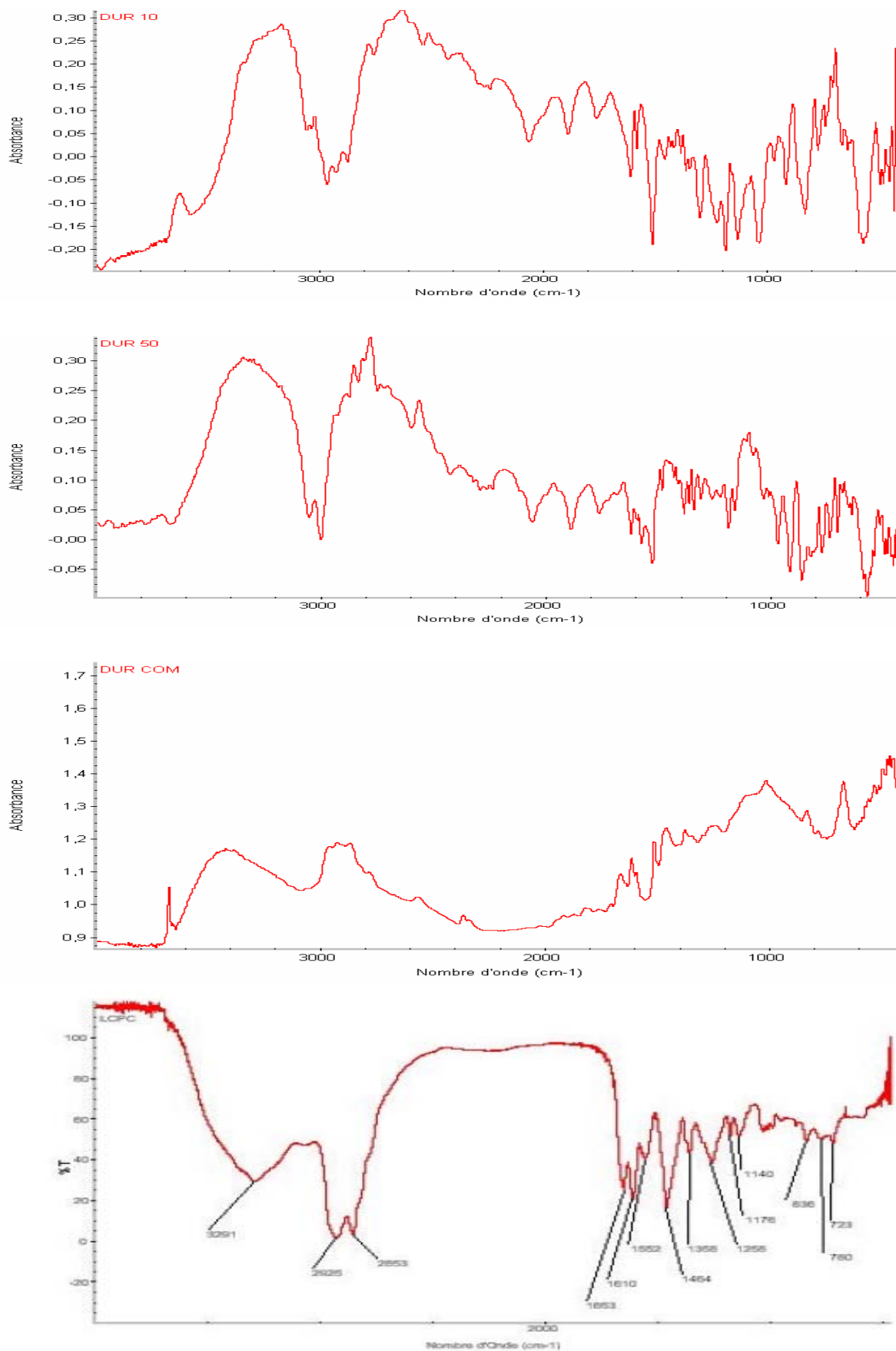
Evolution réactionnelle de l'adhésif époxyde

La polyaddition entraîne une disparition au moins partielle de la bande d'absorption due aux groupements oxirane à 915 cm^{-1} .

L'intensité de la bande 3400 cm^{-1} correspond à la large bande d'absorbance des groupements hydroxyle OH de l'eau ou des groupements qui résultent de la réticulation du polymère (figure III.10 et 11).



Figures III. 6: Spectres infrarouges des résines époxydes type 90, 50, commercial comparés au spectre model LCPC [3].



Figures III.7 : Spectres infrarouges des durcisseurs type 10, 50, commercial comparés au spectre model LCPC [3].

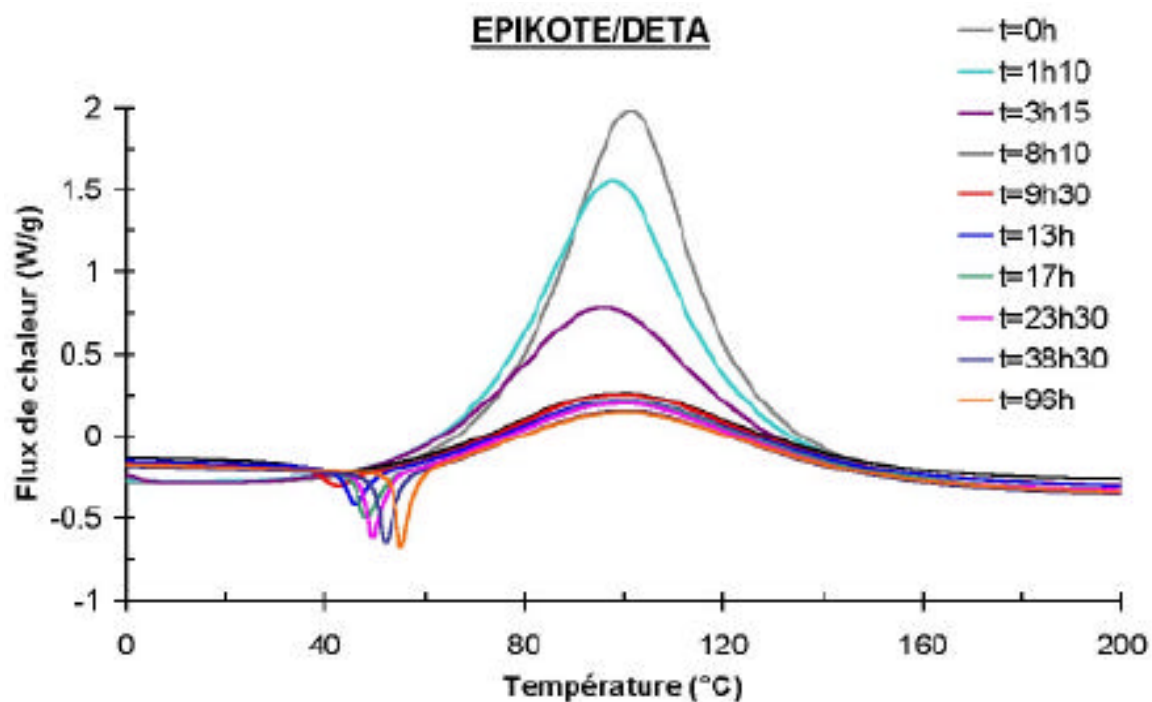


Figure III. 8: Thermogrammes DSC adhésif époxyde modèle EPIKOTE/DETA, après des durées de polymérisation variables à température ambiante (vitesse de chauffe de 10°C/mn) [3].

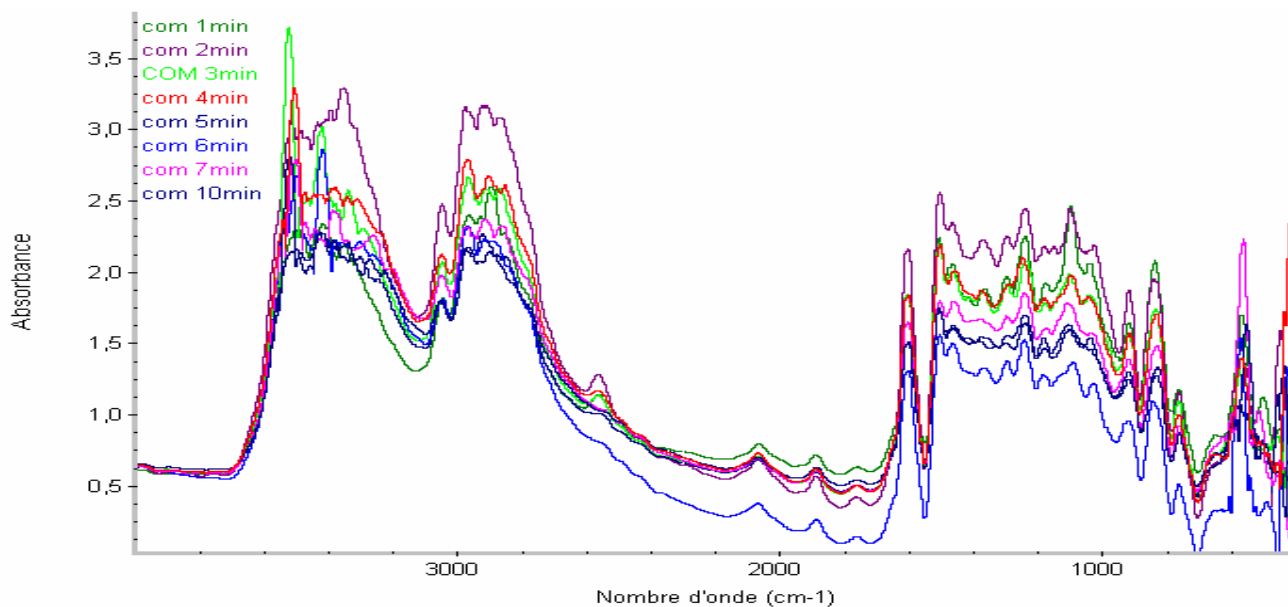
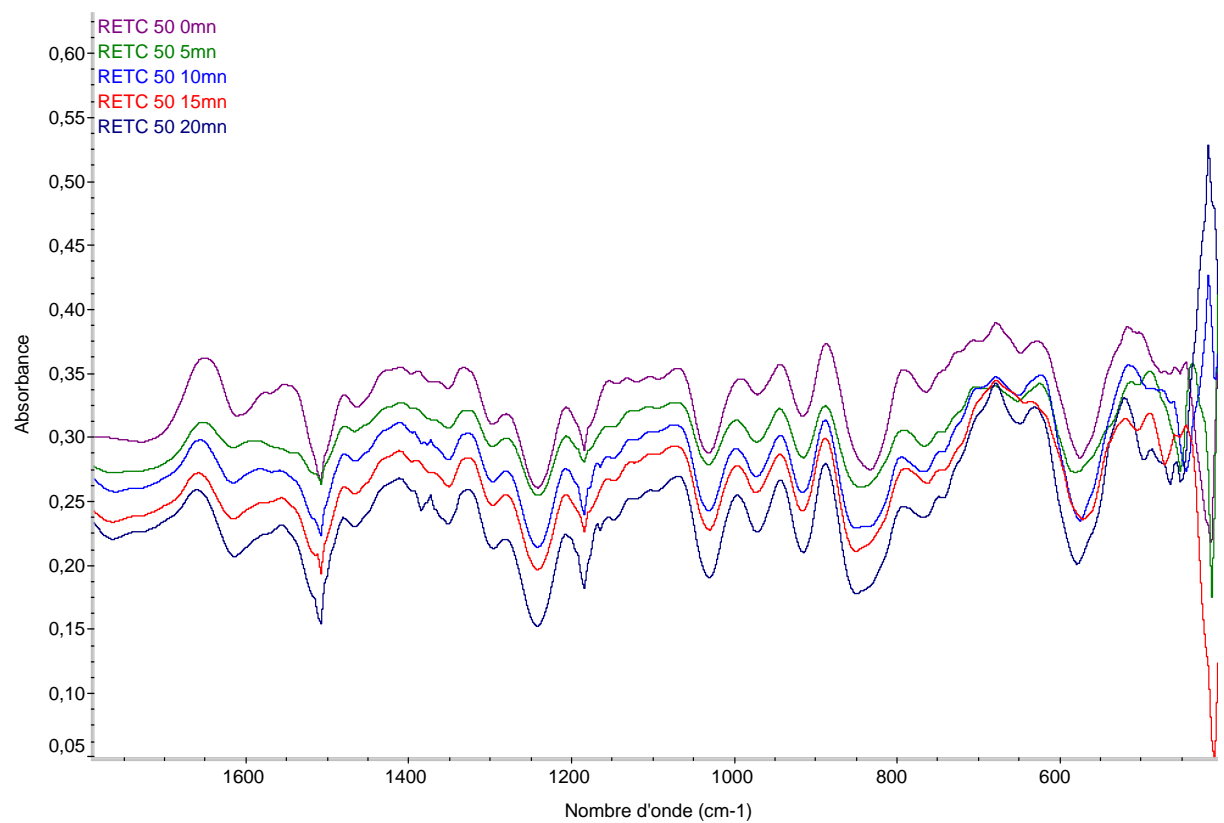
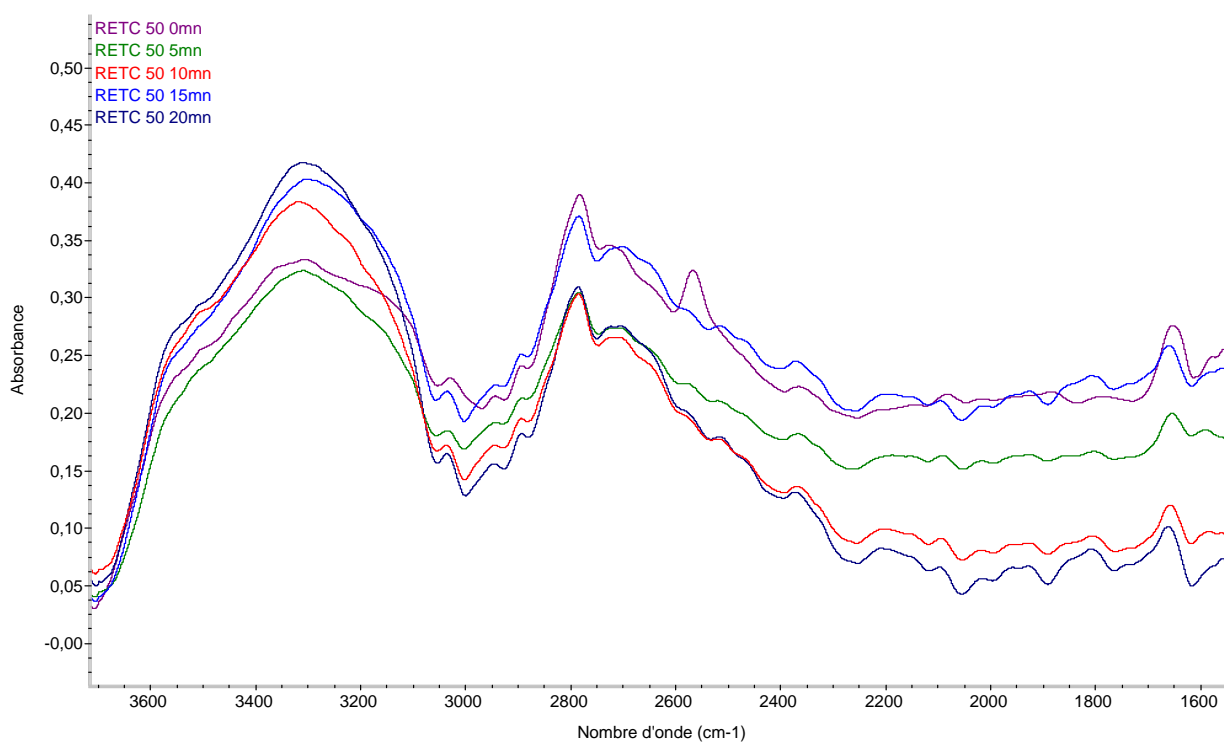


Figure III. 9: Spectres infrarouges de l'évolution réactionnelle de l'adhésif commercial



Figures III. 10 : Spectres infrarouges de l'évolution réactionnelle de l'adhésif époxy 50/50.

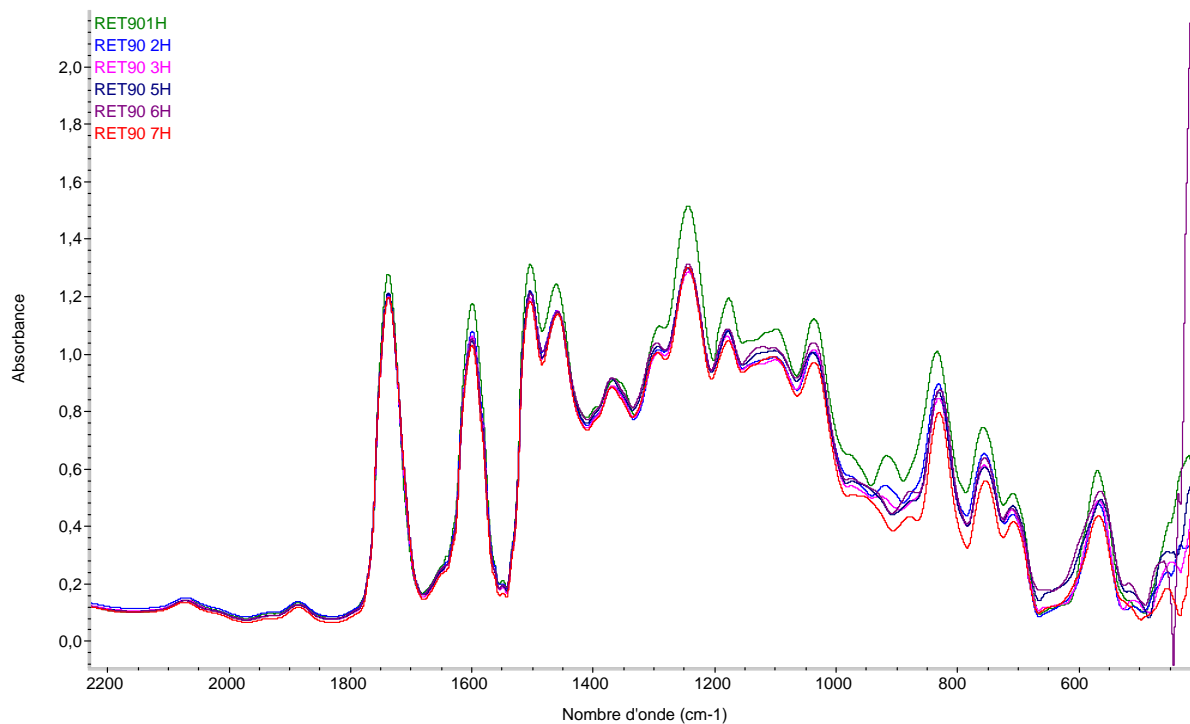
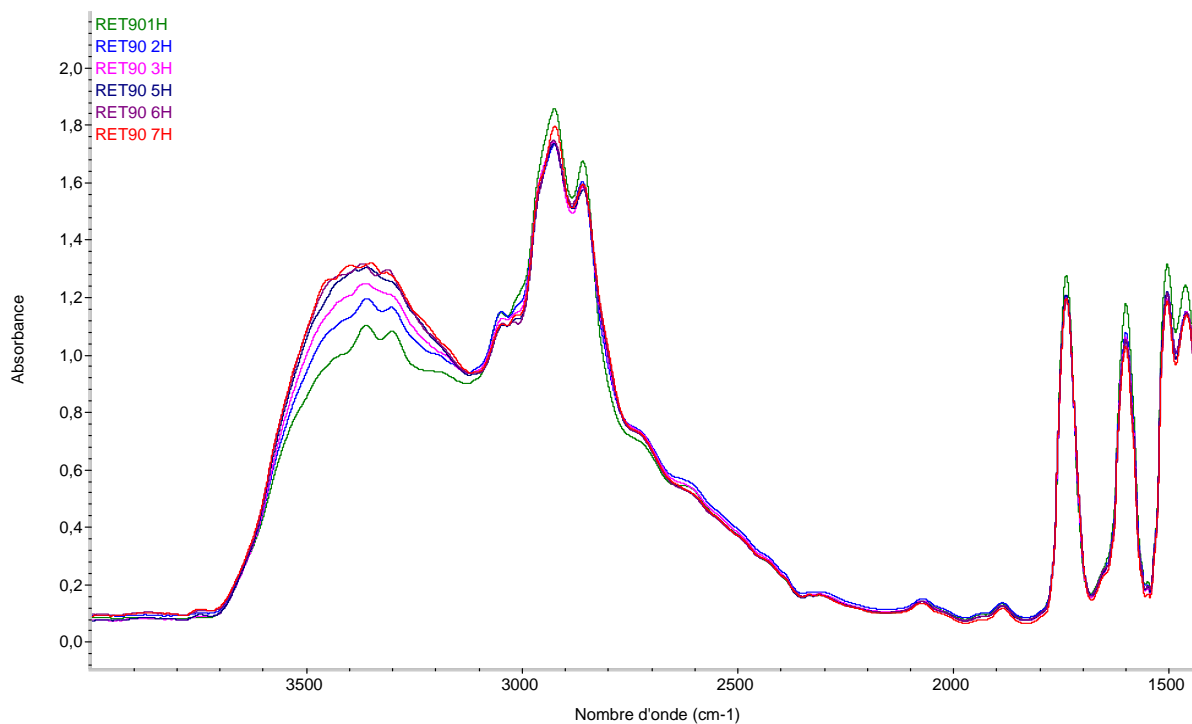


Figure III. 11 : Spectres infrarouges de l'évolution réactionnelle de l'adhésif époxy 90/10

II. Caractérisation mécanique du joint collé

II.1 Essai de traction-cisaillement

II.1.1 Essai de traction-cisaillement sur substrats métallique (Acier E24) vierges et modifiés assemblés avec adhésif époxy

Le suivi de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de l'allongement des substrats en acier E24 (vierges et modifiés) montrent que le comportement mécanique des joints collés avec les différents adhésifs est presque semblable.

Ces résultats regroupés dans le tableau III.1 montrent d'une part qu'une modification chimique améliore considérablement les propriétés mécaniques des assemblages, ceci s'explique par l'élimination des oxydes et autres contaminants (couche fragile) de la surface du métal. Cette couche (appelée couche alcaline) de faible cohésion, va créer une faible résistance à l'interface substrat-adhésif.

D'autre part les résultats pour les adhésifs 50 (figure III.12) et 90 (figure III.13) présentent un pouvoir d'adhérence meilleur que celui du produit importé acheté dans le commerce vierge ou modifié (figure III.14).

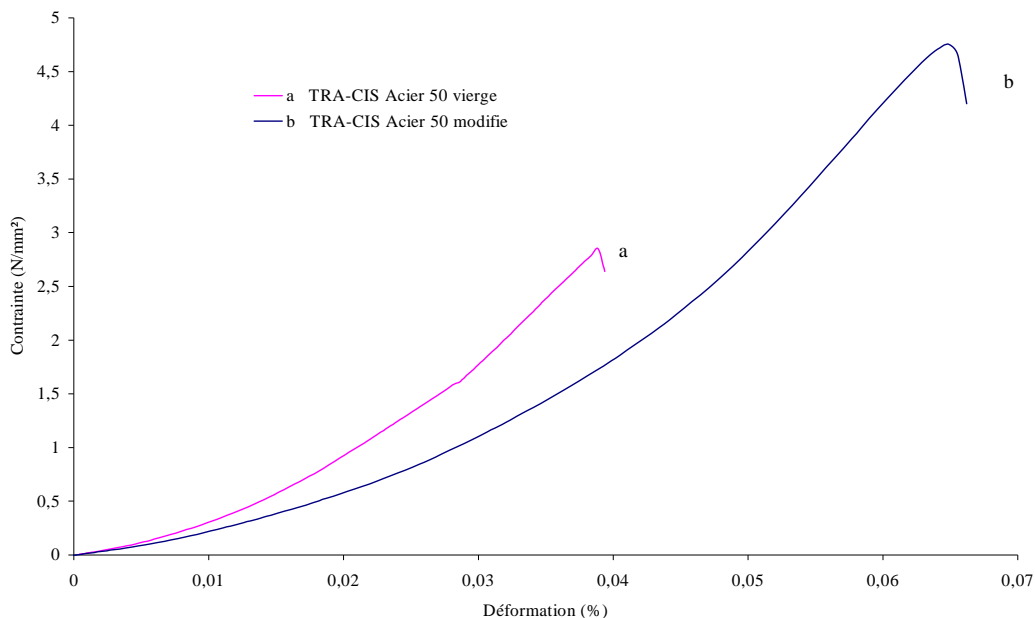


Figure III. 12 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation.

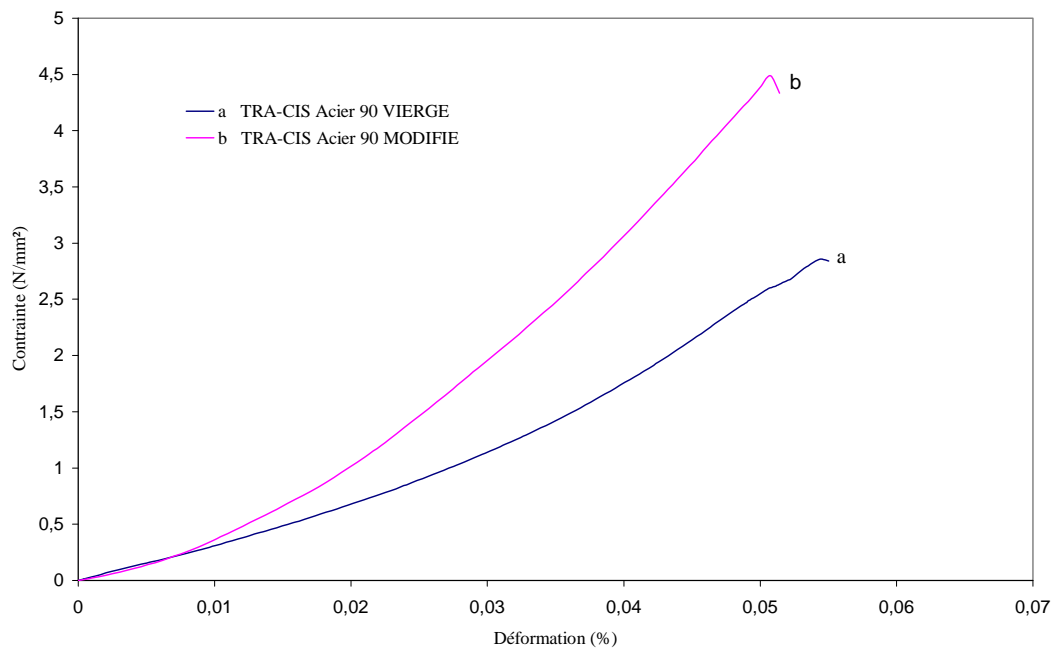


Figure III. 13: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation

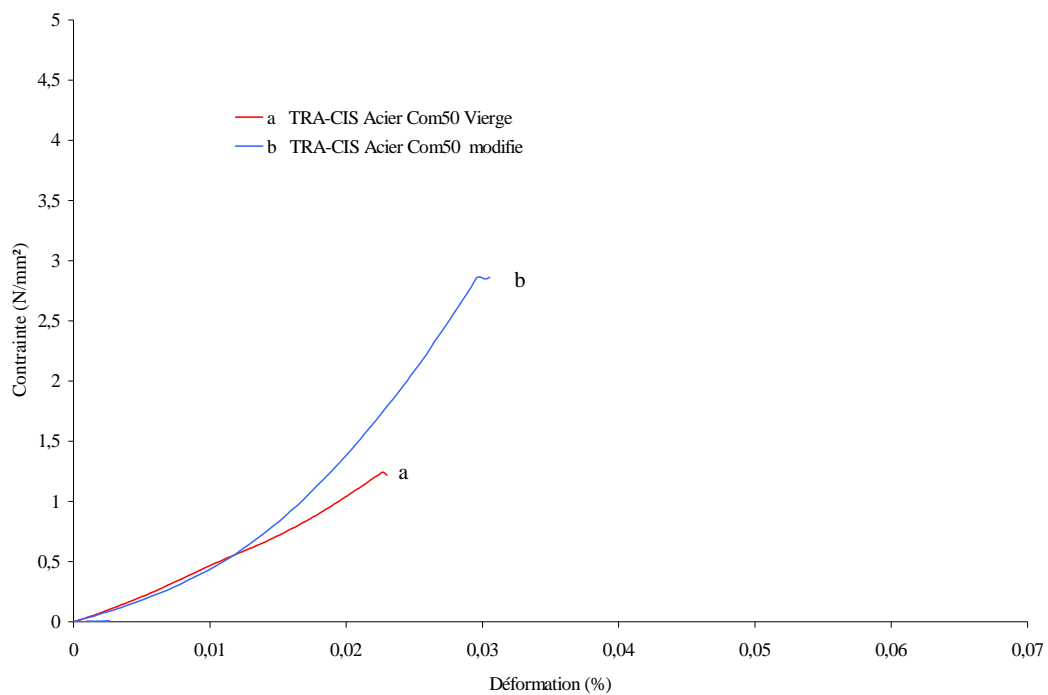


Figure III.14 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation

Tableau III.1 : Caractéristiques mécaniques des adhésifs époxydiques.

Adhésif	Substrat acier E24	Résistance au cisaillement (N/mm ²)	Déformation (%)
Epoxy 90	vierge	3.18	0.072
	modifie	5.02	0.121
Epoxy 50	vierge	3.24	0.075
	modifie	5.07	0.128
Epoxy importation	vierge	1.54	0.037
	modifie	3.26	0.097

II. 1.2 Essai de traction-cisaillement sur substrats PEHD collés avec les adhésifs R1, R2, R3, R4, R5, A202 et M110

Les courbes correspondant aux essais de traction-cisaillement réalisées sur les joints PEHD/différents néoprènes, sont présentées sur la figure III.15.

On remarque sur cette figure que la résistance au cisaillement des joints collés varie avec l'adhésif (tableau III.2) ; la résistance maximale a été observée avec l'adhésif R4 et minimale pour l'adhésif R1 qui a le taux de chlorure le plus élevé.

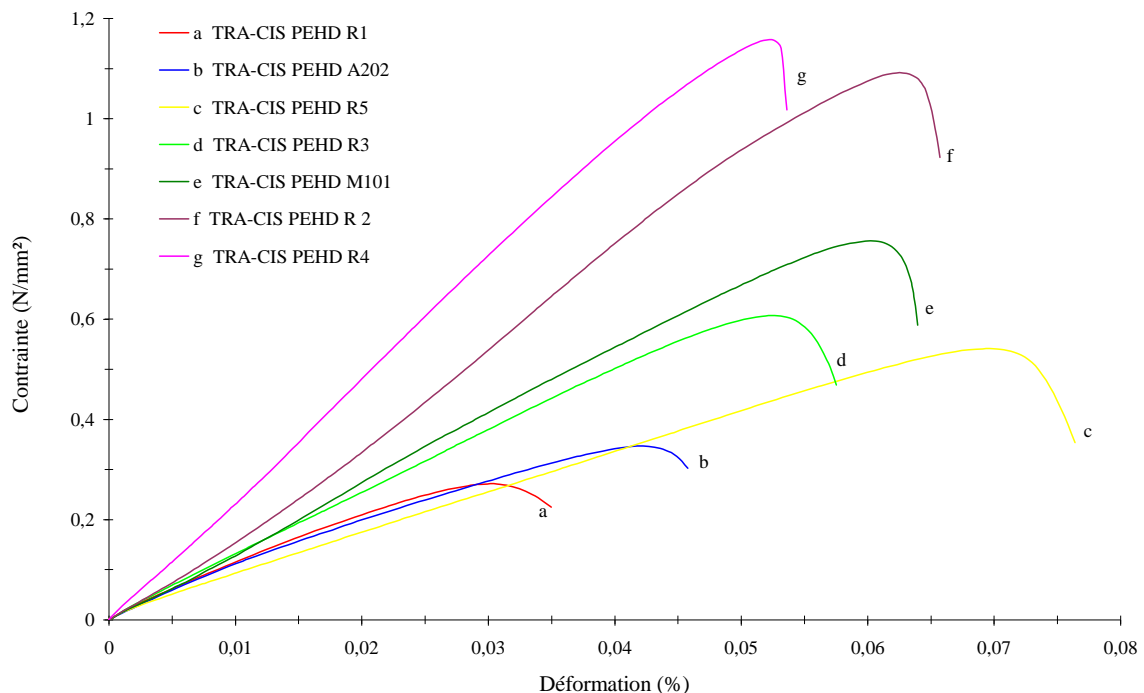
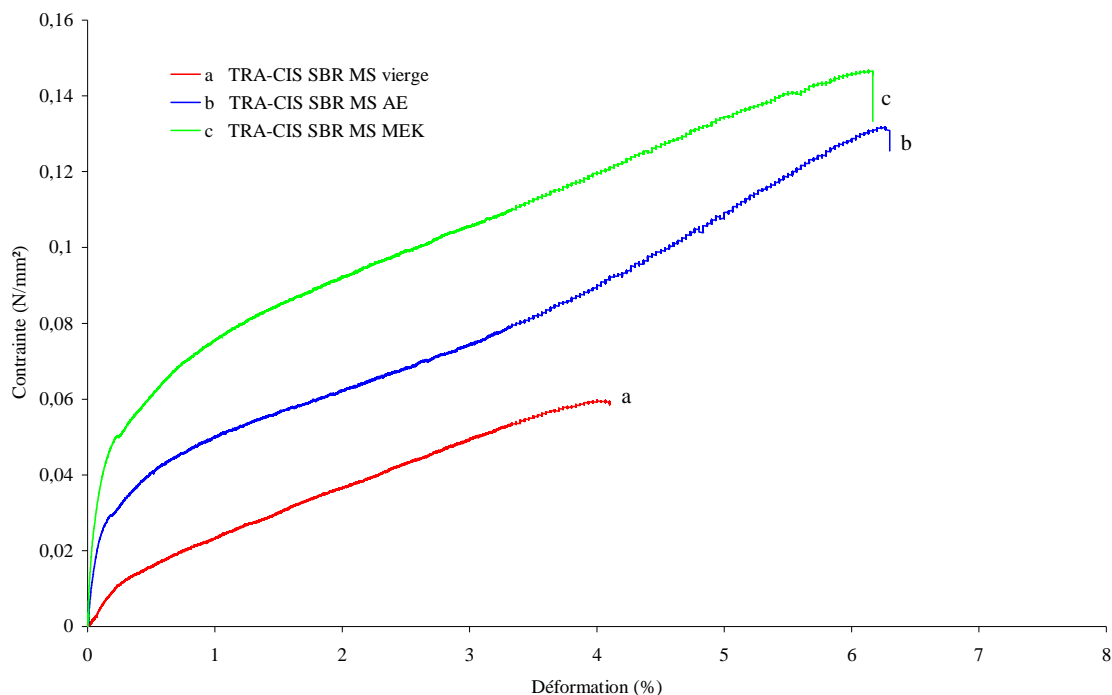
**Figure III.15** : Variation de la contrainte de traction en fonction de la déformation.

Tableau III.2 : Caractéristiques mécaniques du joint PEHD/différent néoprènes.

N°	Adhésifs	Résistance au cisaillement (N/mm ²)
1	R4	1.16
2	R2	1.09
3	M101	0.54
4	R3	0.60
5	R5	0.54
6	A202	0.34
7	R1	0.26

II.1. 3 Essai traction cisaillement sur substrats SBR vierges et modifiés assemblés avec l'adhésifs néoprène R4

Le résultat meilleur obtenu avec l'adhésif R4 a motivé son choix pour réaliser l'assemblage des substrats SBR MS et 110 vierges et modifiés à l'acide sulfurique H₂SO₄. Les courbes de traction-cisaillement sont montrées sur les figures III.16 et 17 correspondant respectivement aux SBR MS et SBR 110, vierges et modifiés.

**Figure III.16** : Variation de la contrainte de traction en fonction de la déformation.

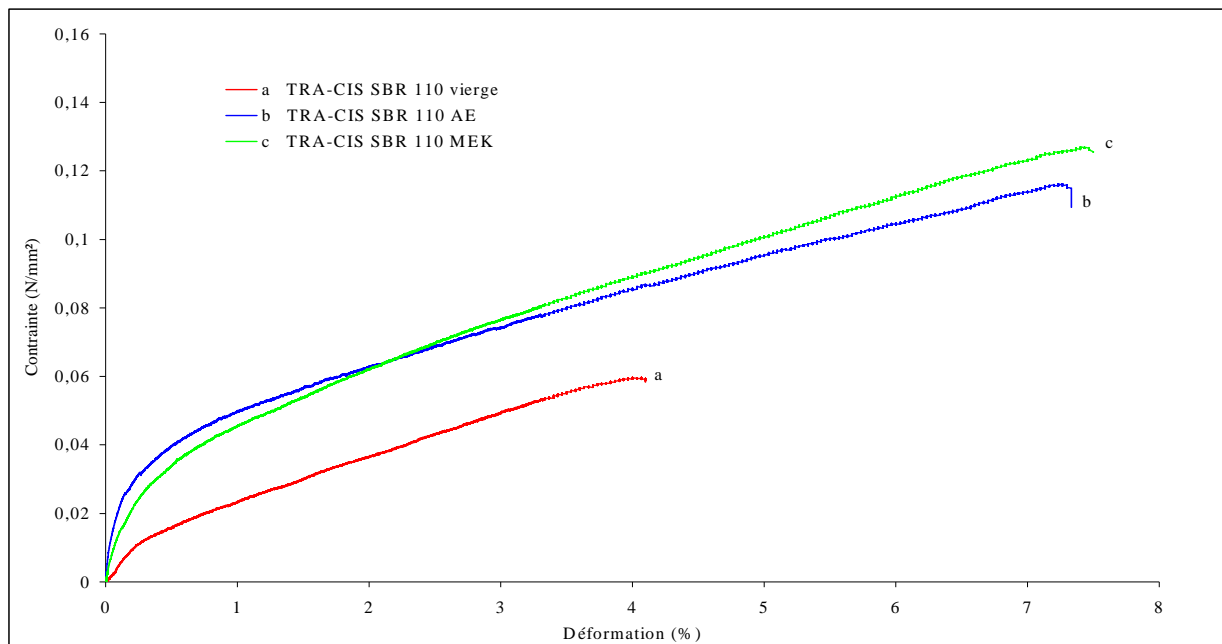


Figure III.17 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation.

Les évolutions de la contrainte de cisaillement en fonction de l'allongement présentent la même allure.

On constate que la limite élastique au cisaillement augmente après traitement chimique. Ceci est dû à la formation des groupements polaires sur la surface du caoutchouc produite par l'acide sulfurique, principalement due aux groupements COO^- , et $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, ces modifications ont été détectées par le moyen de la spectroscopie ATR-IR (figure III.4 et 5). En outre, le nettoyage et l'élimination des contaminants par lavage en utilisant les solvants MEK et AE ont contribué aussi à l'augmentation de ces valeurs.

A noter que les propriétés d'adhérences sont meilleures pour les échantillons SBR ayant subi une solvatation des surfaces au méthyle éthyle cétone.

L'augmentation du taux de styrène dans le SBR a comme conséquence une diminution des valeurs de la résistance au cisaillement. Les spectres ATR-IR montrent que les bandes de styrène ne changent pas après le traitement chimique à l'acide sulfurique. Par contre la bande du butadiène diminue, ce qui atteste de la modification en surface des groupements butadiène par des groupements sulfoniques ; donc on peut dire que l'acide sulfurique réagit seulement avec le groupement butadiène.

II.1. 4 Essai de traction-cisaillement sur substrats bois

Les figures III.18, 19, et 20 montrent les courbes de la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation du joint collé avec les adhésifs néoprène R15, R65 et R140 sur les différents substrats bois (bois blanc, bois rouge et hêtre).

Nous constatons d'après ces figures que les adhésifs R65 et R140 présentent un pouvoir adhésif meilleur que celui du R15. Aussi on constate après essai, que la rupture intervient au niveau du substrat (pour les éprouvettes collées avec les adhésifs R65 et R140) : c'est une rupture cohésive (bois-bois), ce mode de rupture est expliqué par la diffusion des chaînes de l'adhésifs à l'interface bois selon un mécanisme, appelé de reptation. Cette interdiffusion assure la cohésion de l'assemblage grâce à la formation d'une interphase entre la colle et les substrats.

Le mode de rupture des éprouvettes collées avec l'adhésif R15, est une rupture adhésive.

Il ressort de ces essais que l'adhésif R65 est meilleur que le R140 et le R15.

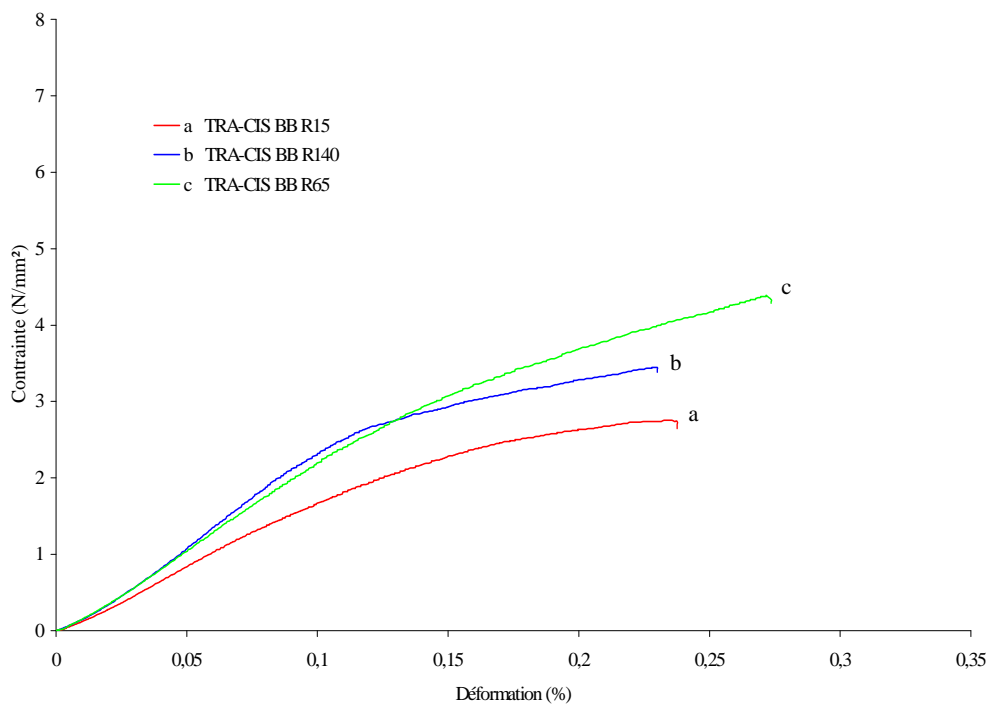


Figure III. 18: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation

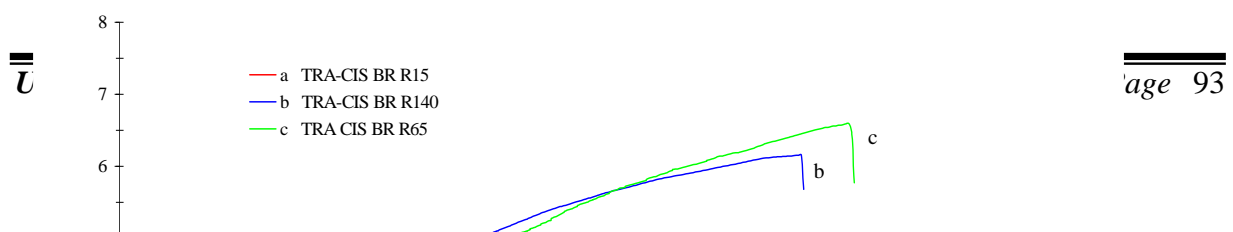
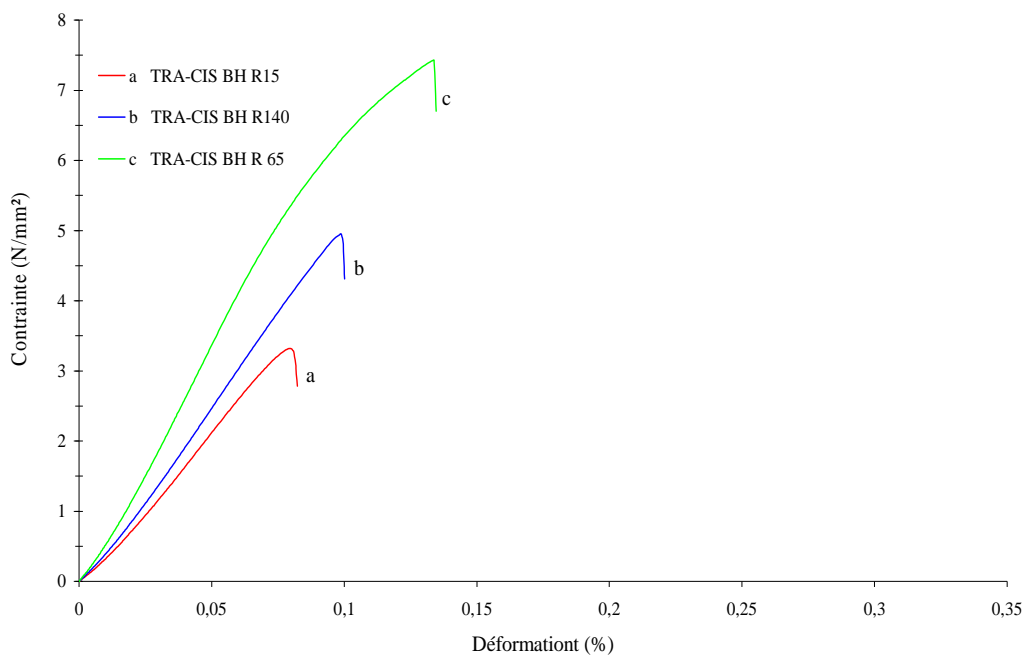


Figure III. 19: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation.**Figure III.20:** Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation.

II.2. Essai de traction sur substrats bois :

Les figures III. 21, 22 et 23 présentent les courbes de traction correspondant aux joints collés avec les adhésifs R15, R65 et R140 en utilisant les trois essences de bois (bois blanc, bois rouge et hêtre). Ces figures montrent que la résistance à la traction des éprouvettes de bois blanc est supérieure à celles des éprouvettes en bois rouge et la résistance à la traction

des éprouvettes en bois rouge est supérieure à celles des éprouvettes en hêtre. Ceci s'explique, comme le montre si bien la figure III.24, par le fait que l'adhésif pénètre mieux le bois blanc que le bois rouge et de façon encore moindre le hêtre (bois massif).

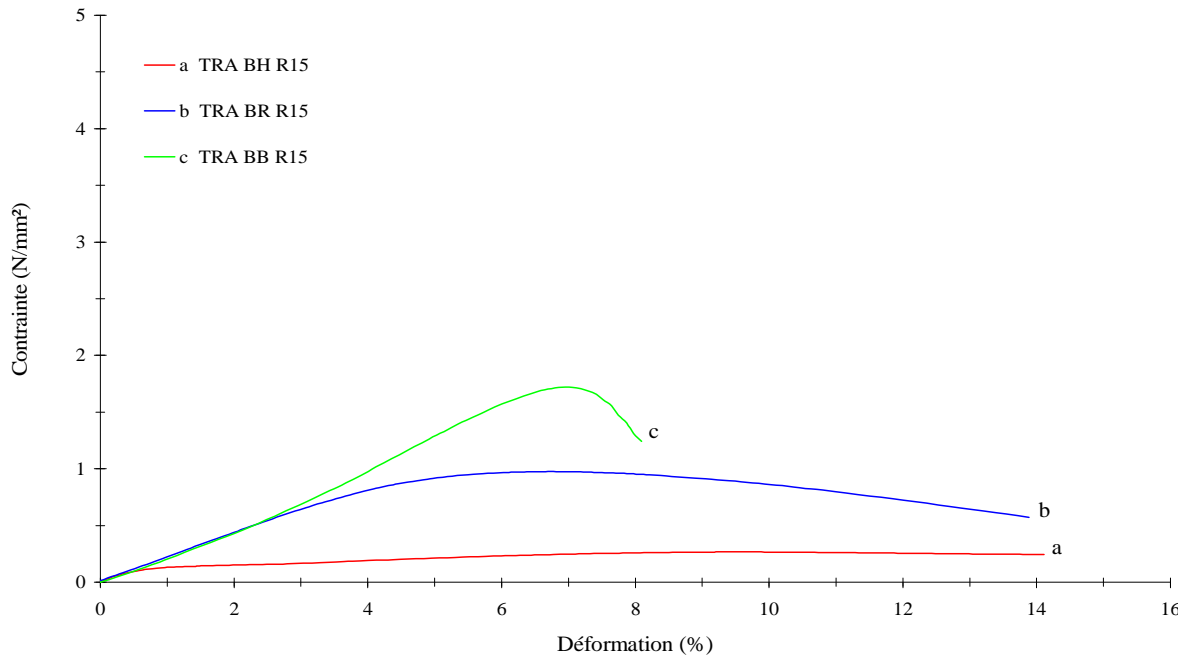


Figure III.21: Variation de la contrainte de traction en fonction de la déformation.

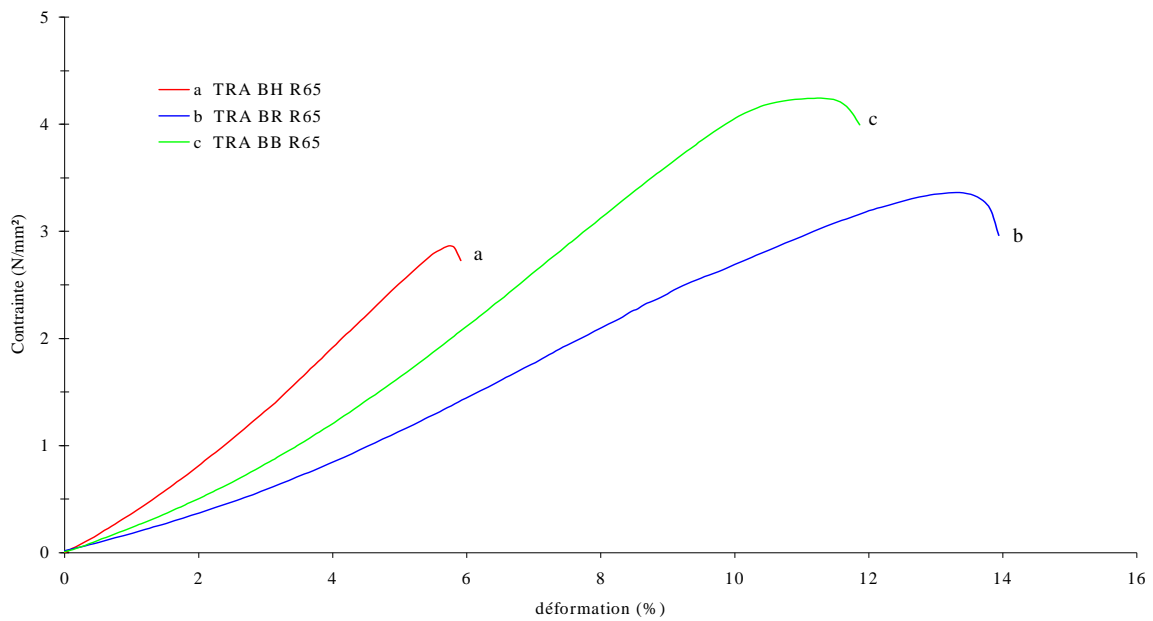


Figure III.22 : Variation de la contrainte de traction en fonction de l'allongement.

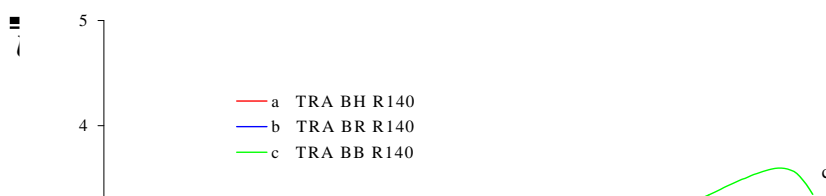


Figure III.23 : Variation de la contrainte de traction en fonction de l'allongement.



Figure III.24 : Substrats bois (traction).

II.3 Essai Pelage sur substrats cuir assemblés avec SBR vierges et modifiés assemblés avec l'adhésifs néoprène R4 :

Les joints adhésifs sont constitués d'un substrat 'cuir' collé sur :

- Substrat SBR 110 vierge.
- Substrat SBR MS vierge.
- Substrat SBR 110 nettoyé avec l'acétate d'éthyle et subit une attaque chimique par un acide sulfurique concentré.
- Substrat SBR MS nettoyé avec l'acétate d'éthyle et subit une attaque chimique

par un acide sulfurique concentré.

- Substrat SBR 110 nettoyé avec méthyle éthyle cétone et subit une attaque chimique par un acide sulfurique concentré.
- Substrat SBR MS nettoyé avec méthyle éthyle cétone et subit une attaque chimique par un acide sulfurique concentré.

Les propriétés d'adhérence ont été mesurées par le test de pelage 90°. Les résultats de ces essais sont présentés sur les figures III.25 et 26. Dans le but de faciliter la lecture de ces différentes courbes et surtout permettre une meilleure comparaison des résistances au pelage des différents substrats cuir/SBR MS et 110 vierges et modifiés MEK et AE, nous avons regroupé dans la figure III.27, les courbes des figures III.25 et 26.

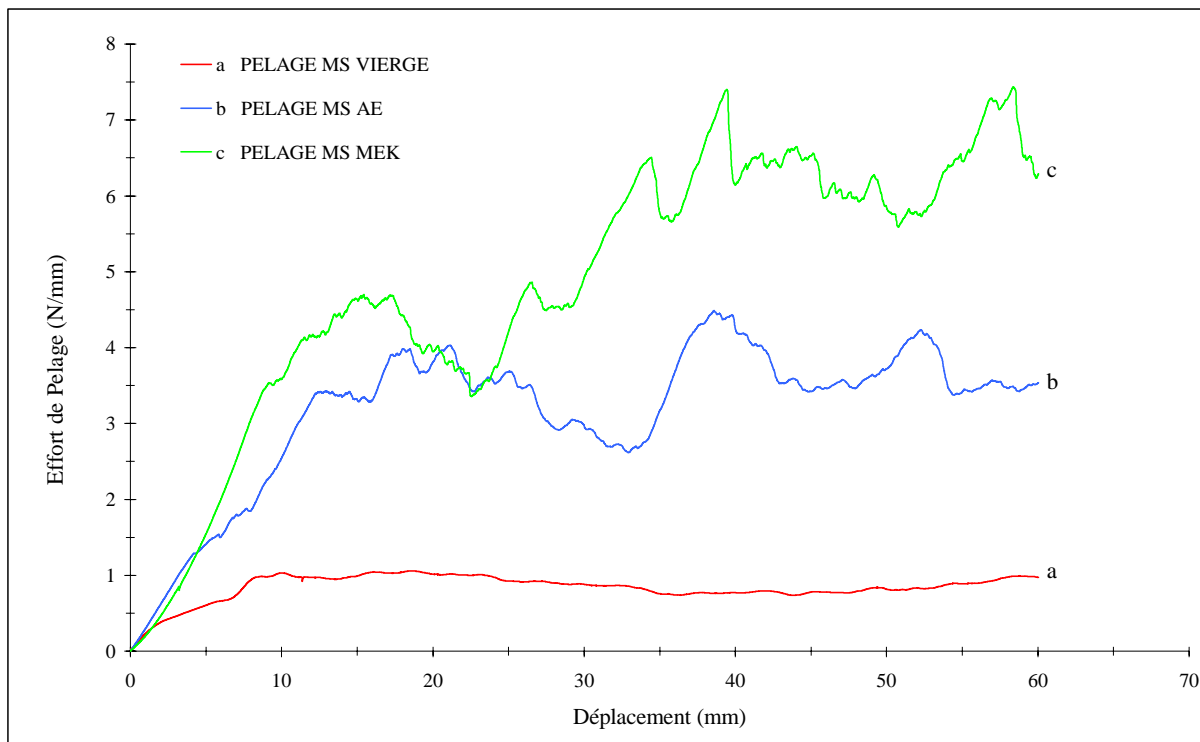


Figure III.25 : Variation de l'effort de Pelage en fonction du déplacement.

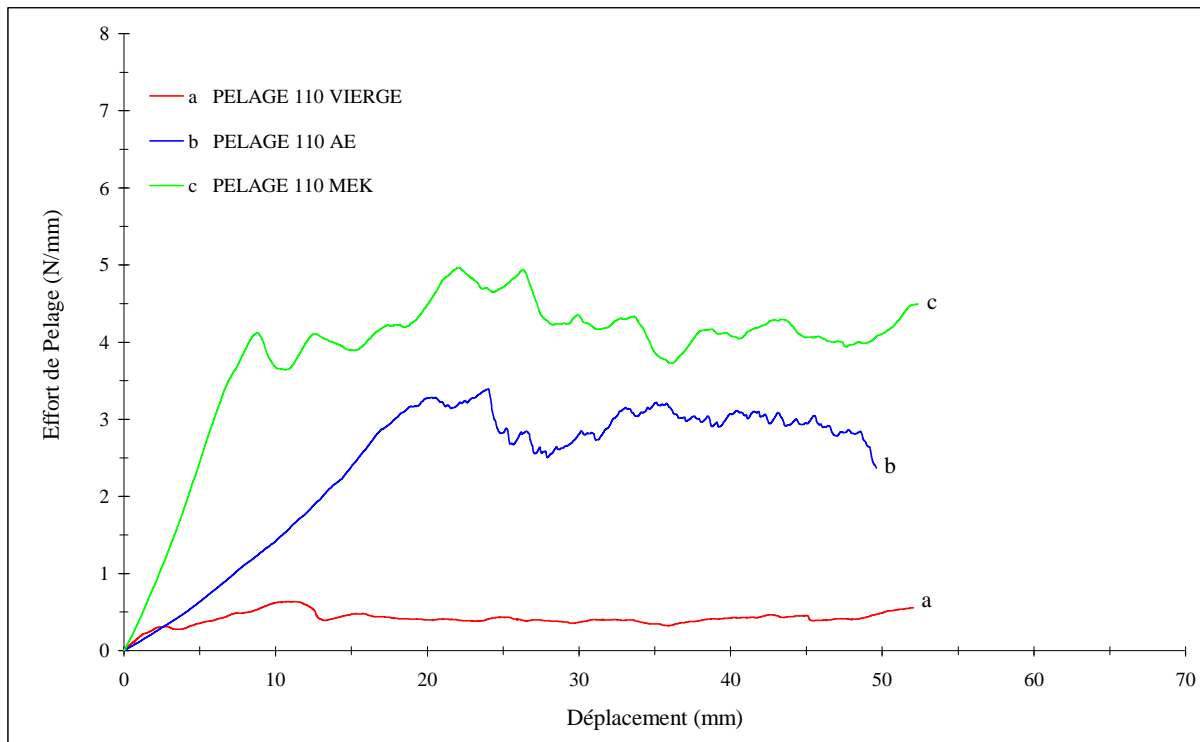


Figure III.26 : Variation de l'effort de Pelage en fonction du déplacement.

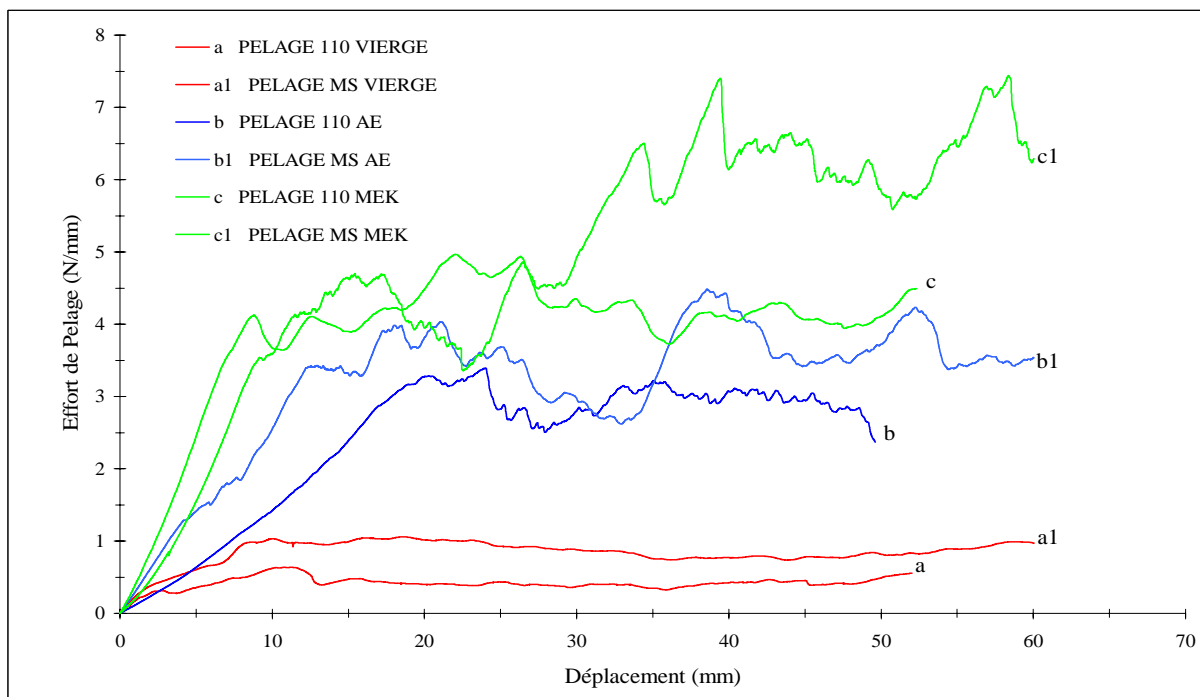


Figure III.27 : Variation de l'effort de Pelage en fonction du déplacement.

Il ressort de la figure III.27 que l'effort moyen de pelage est maximal pour le SBR MS. La résistance au pelage est plus élevée pour les échantillons ayant subi une solvation au MEK suivie d'une attaque chimique à l'acide sulfurique H_2SO_4 (tableau.III.3).

Tableau III.3 : Caractérisation mécanique des adhésifs néoprènes en pelage.

Substrats SBR		Effort moyen au pelage (N/m)
SBR vierge	MS	0.84
	110	0.60
SBR AE	MS	3.41
	110	2.30
SBR MEK	MS	5.54
	110	4.82

Le traitement chimique à l'acide sulfurique des SBR MS et 110 produit une augmentation de l'effort moyen de pelage, cette augmentation est due à la formation des groupements fonctionnels sur les substrats SBR.

L'inspection visuelle des surfaces d'adhésion après essai pelage montre que le pelage se produit à la fois par rupture cohésive et adhésive pour les éprouvettes (des taches de SBR restent solidaires, après pelage, du film d'adhésif).

Pour le SBR vierge, l'inspection visuelle montre que la rupture est principalement adhésive. Ce qui explique le niveau différent des valeurs de l'effort moyen de pelage.

CONCLUSION GENERALE

En conclusion de ce travail sur les problèmes de l'adhésion nous pouvons dire que :

- Le contrôle de la qualité d'un collage n'est pas une entreprise simple car dépendante de plusieurs facteurs.
- Il ne suffit pas de contrôler la colle, il faut contrôler le procédé.
- Il peut être prudent d'effectuer certains contrôles sur la colle si le fournisseur ne garanti pas le produit.
- La moindre des choses serait de donner les propriétés de l'adhésif durci dans les conditions recommandées (étant entendu qu'elles seront différentes selon les conditions de mise en œuvre).
- Les propriétés des collages dépendent de celles des polymères qui constituent l'adhésif et des interactions qui se sont formées avec la surface.
- Le joint collé est différent du polymère qui constitue l'adhésif parce qu'il repose sur une interphase qui est du polymère endommagé.
- Les valeurs de résistance à la rupture sont relatives au procédé de collage et pas seulement à l'adhésif.
- Les résultats des mesures de résistances sont plus souvent fonction de l'essai que du collage.
- Les caractéristiques les plus importantes pour le concepteur ou pour l'utilisateur sont :
 - La résistance au cisaillement.
 - La résistance à la traction.
 - La résistance au Pelage.
 - La résistance au clivage.

- Un bon collage nécessite une bonne préparation des surfaces en fonction du type de traitement mécanique et / ou chimique.
- L'énergie de rupture varie avec les états de surface car il peut arriver que lors d'une première mesure, l'adhérence soit faible et qu'il y'ait peu de la bande pelée, puis par un traitement approprié l'adhérence est augmentée ; Ce qui dénote de l'influence de l'état de surface sur la force de pelage.
- Le taux d'extrait sec conditionne le prix de revient de la colle mais aussi son efficacité car, s'il est trop faible, on risque d'avoir trop peu de matières actives dans le joint de colle.