

# COLLES ET ADHÉSIFS

L'assemblage par collage est pratiqué depuis l'Antiquité. Les Égyptiens utilisaient la colle de pâte pour agglomérer les fibres de papyrus (les premiers papyrus connus remontent au XVIII<sup>e</sup> s. avant notre ère). Ils connaissaient également le bitume, la poix et la cire d'abeille. Au Moyen Âge, on utilisait le blanc d'œuf pour coller les feuilles d'or des manuscrits enluminés, la colle de poisson pour assembler les objets de bois, la caséine...

Cependant, le développement technique des méthodes de collage date du XX<sup>e</sup> siècle et est dû principalement à l'apparition des résines synthétiques. Les premières applications de celles-ci ont été réalisées dans le domaine de l'aéronautique. Les connaissances ainsi acquises ont permis une transposition dans le secteur industriel. Le développement rapide auquel on a assisté a pour origine principale l'apparition de nouvelles résines, grâce aux progrès de la chimie macromoléculaire.

Il n'est pas besoin de démontrer l'importance prise par l'assemblage par collage dans la vie moderne ; actuellement, tous les secteurs de l'activité humaine font appel, directement ou non, à des adhésifs. On peut dire qu'une véritable science s'est substituée à l'empirisme dans le domaine du collage.

## 1. Classification des colles et adhésifs

La plupart des colles sont de nature organique, qu'elles soient d'origine animale, végétale, que ce soient des caoutchoucs naturels ou de synthèse, ou enfin des résines thermoplastiques ou thermodurcissables (tabl. 1). Les caoutchoucs et les résines fournissent la plus grande variété des colles industrielles. Il existe cependant des matériaux minéraux traditionnels que l'on peut assimiler aux colles (silicates, ciments). Nous examinerons brièvement les qualités de chaque classe.

### Colles à base de résines thermodurcissables

Ces matériaux sont peu sensibles à l'action de la chaleur et du froid, leur cohésion est élevée et leur fluage réduit. Certains d'entre eux permettent l'obtention d'assemblages primaires ou même structuraux. Les assemblages primaires sont ceux qui doivent posséder une grande résistance mécanique, mais qui ne supportent que des efforts statiques ; ce sont surtout des assemblages de bois comme les meubles ou les charpentes. Les assemblages structuraux doivent, de plus, supporter des efforts dynamiques, comme les carrosseries automobiles ou les ailes et les fuselages d'avions.

#### Colles formo-phénoliques

Les résines formo-phénoliques adhèrent parfaitement sur le bois, le papier et les textiles à base de fibres cellulosiques. Sur les autres matériaux, l'adhérence est bonne mais insuffisante pour la réalisation d'assemblages soumis à des charges importantes. Ces résines assurent cependant une parfaite liaison bois-métal.

Les conditions de durcissement sont analogues à celles des phénoplastes de moulage. Il y a lieu de tenir compte, dans le choix du catalyseur (formaldéhyde + acide ou base), de la nature des matériaux à assembler afin qu'ils ne soient pas détériorés par une trop forte acidité ou alcalinité. Si le collage est effectué à chaud, un acide faible est recommandé comme additif de catalyse. Si on travaille à température peu élevée, le collage des matériaux cellulosiques (bois, tissus, papier, etc.) doit se faire avec un catalyseur dont le pH est compris entre 3,5 et 8.

Les colles formo-phénoliques se présentent sous forme de solutions concentrées de résine dans l'alcool, et également en solutions et en émulsions aqueuses. Certaines sont livrées sous forme de poudre soluble dans l'eau ou l'alcool. Une présentation particulièrement intéressante est celle du film, commode pour l'obtention de semi-produits tels que les contreplaqués. Ces colles sont faciles à employer et présentent en outre une très grande solidité du joint, souvent plus solide que le bois lui-même, ainsi qu'une bonne stabilité au vieillissement, aux intempéries et aux moisissures. Mais elles présentent également quelques inconvénients : le collage nécessite une forte pression et une haute température ; les bois utilisés doivent être de très faible humidité (de 6 à 10 p. 100), constante dans toute l'épaisseur ; la climatisation des assemblages collés est indispensable pour qu'ils se stabilisent avant d'être travaillés ; le collage des résineux pose des problèmes ; enfin la couleur du joint de colle est parfois inesthétique, et les résines phénoliques sont toxiques.

#### Colles résorcine-formaldéhyde

Les colles résorcine-formaldéhyde ont l'avantage de pouvoir durcir, soit à température ordinaire, soit à température modérée, avec un catalyseur sensiblement neutre, donc sans action sur le bois ni les autres matériaux cellulotiques.

Les colles résorcine-formaldéhyde présentent de nombreux avantages : elles peuvent donner des joints épais et ne nécessitent donc pas de fortes pressions ; le chauffage à haute température n'est pas nécessaire ; elles sont très tolérantes en ce qui concerne l'humidité des bois. En outre, les collages obtenus sont très résistants aux intempéries et au vieillissement ; ces colles permettent la réalisation de stratifiés phénoliques et de bois comprimé imprégné de résine phénolique, ainsi que le collage du caoutchouc sur le bois. Leur principal inconvénient est leur prix élevé.

### **Colles urée-formaldéhyde**

Incolores, les colles d'urée-formaldéhyde sont faciles à préparer et à mettre en œuvre ; elles donnent de bonnes résistances sous des conditions modérées de vieillissement. On a pu constater quelquefois des résultats médiocres en raison de l'emploi de catalyseurs acides, ou bien dans le cas où la préparation avait été faite sous une trop forte charge.

Les colles à base d'urée sont mises en œuvre soit à chaud sous presse, soit à froid. Les utilisations soumises à une grande humidité sont à proscrire. Les colles urée-formaldéhyde sont livrées en solution dont l'emploi est simple : addition d'un durcisseur, peu avant l'application et, éventuellement, dilution. Il est possible d'employer des poudres, mais leur préparation pour l'application est plus délicate.

Ces colles offrent une grande souplesse d'emploi à froid ou à chaud, le joint est incolore et possède une bonne résistance mécanique. Il est possible de réaliser des joints épais avec certains types de colles. En outre, les résines urée-formaldéhyde ne sont pas toxiques et ont une grande tolérance en ce qui concerne l'humidité du bois. Par contre, elles n'offrent qu'une résistance modérée à l'eau, ce qui nécessite la protection du joint, et le collage de bois résineux est difficile.

### **Colles mélamine-formaldéhyde**

Les colles mélamine-formaldéhyde ont sur les colles phénoliques l'avantage d'avoir les couleurs des colles à base d'urée et d'offrir des caractéristiques égales, voire quelquefois supérieures à celles que peuvent donner les phénoliques. Les colles mélamine-formaldéhyde modifiées avec des résines d'urée permettent l'obtention de colles résistantes à l'eau bouillante. Les solutions de mélamine-formaldéhyde sont trop instables pour que leur livraison puisse s'effectuer sous cette forme ; dans le commerce, elles se présentent sous forme de poudre soluble dans l'eau.

Les principaux avantages de ces colles sont la résistance mécanique élevée des joints, une température de durcissement modérée (de 80 à 110 °C), qui n'altère pas les qualités du bois, une grande tolérance en ce qui concerne l'humidité du bois, une bonne résistance à l'humidité et au vieillissement, et enfin le fait que les joints de colle sont incolores.

Par contre, les solutions de colle ont une durée de conservation limitée et sont de faible viscosité, le durcissement est obtenu exclusivement à chaud, le collage des bois résineux est difficile et ces colles sont d'un coût élevé.

### **Résines époxydes**

Les résines époxydes permettent d'obtenir des assemblages résistant aux efforts mécaniques entre de nombreux matériaux minéraux, métalliques ou organiques. Ces résines sont liquides ou solides à la température ordinaire, suivant la longueur de leur chaîne moléculaire. Elles réagissent avec les corps polyfonctionnels acides ou basiques appelés « durcisseurs » pour donner des produits durs et infusibles. On distingue deux types de résines : celles qui durcissent déjà à froid, et celles qui durcissent à chaud, c'est-à-dire au-dessus de 120 °C.

Les colles « à froid » sont liquides, pâteuses ou en solution ; avant collage, on leur incorpore la quantité nécessaire d'un durcisseur liquide ou en solution. Ces colles permettent le collage du verre, de la pierre, du béton, du papier, des tissus, des résines thermodurcissables moulées et des polyesters, et même de certaines matières thermoplastiques telles que les polyamides et le polyméthylméthacrylate.

Les colles « à chaud » sont solides à température ordinaire ; le durcisseur est ajouté par le fabricant. Ce mélange est stable pendant plusieurs années. L'application de celles-ci se fait par un préchauffage des parties à encoller, suivi d'une application de la colle ; on assemble les différentes parties lorsque la colle est encore liquide. On porte ensuite à l'étuve pour effectuer le durcissement.

### **Résines furaniques**

Les résines furaniques ont une affinité remarquable pour les substrats en matière thermodurcissable. Sur de multiples supports tels que plastiques, bois, céramiques, métaux, les dérivés d'alcool furfurylique ont d'excellentes propriétés adhésives. Sous forme de sirops, sans solvants, ils permettent de préparer des joints épais durcissant sans rétention de corps volatils. Son aptitude élevée à la polymérisation et son pouvoir solvant vis-à-vis de nombreuses résines permettent l'utilisation de l'alcool furfurylique pour la fabrication de colles synthétiques en solution, dans lesquelles le solvant se polymérise en même temps que le reste de la colle.

### **Colles polyuréthannes**

Les colles polyuréthannes permettent d'assembler à froid, sans pression, de nombreux matériaux : métaux, caoutchoucs, plastiques et verre. Ces colles, obtenues par combinaison de polyisocyanate et de polyalcool (mélange bicomposant), ont des formules variées ; leur inconvénient est une certaine agressivité, que l'on arrive à éliminer par modification des constituants de base.

Les adhésifs à base de polyuréthannes sont particulièrement recommandés pour la réalisation d'assemblages soumis à de fortes contraintes mécaniques et thermiques. En plus de leur flexibilité, ils offrent une excellente adhésion sur un grand nombre de supports, et un bon comportement à basse température. Cependant, il faut remarquer que l'exposition prolongée à la lumière, et plus particulièrement aux ultraviolets, fait chuter de façon sensible les propriétés mécaniques du joint.

### **Silicones**

La mise au point, en 1957, d'un élastomère silicone monocomposant avait donné le signal de départ du collage silicone, qui depuis n'a cessé de se développer et de conquérir des domaines d'utilisation très variés. À l'origine, il avait reçu le nom de caoutchouc autovulcanisant (C.A.F.).

Les C.A.F. couvrent aujourd'hui toute une gamme d'élastomères monocomposants, vulcanisant à température ambiante. Ils permettent d'obtenir des collages résistants et durables sur la plupart des matériaux : métaux, matières plastiques, bois, verre, matériaux de construction. Sur des polymères réputés difficiles à coller comme le polyéthylène et le polytétrafluoréthylène, l'adhésion peut être bonne, sous réserve d'avoir effectué une préparation correcte des surfaces. Si les conditions de service sont particulièrement sévères, il devient nécessaire d'utiliser un primaire d'adhérence.

### **Colles à base de résines thermoplastiques**

Ces colles sont employées le plus généralement en solution, sous forme de films, ou en préparations thermofusibles. Par suite de leur thermoplasticité, de leur faible cohésion et de leur fluage important, ces adhésifs ne donnent pas des joints de haute résistance. Le domaine des températures d'utilisation est assez restreint, la résistance du joint décroît très rapidement au-dessus de 50 °C. Au-dessous de 0 °C, c'est leur fragilité qui en limite l'emploi. Ces adhésifs ne peuvent permettre que la réalisation d'assemblages secondaires.

### **Colles cellulosiques**

Les esters cellulosiques, en particulier les acétates et les nitrates de cellulose, sont employés depuis longtemps comme colle à usage domestique. Ce sont d'excellentes colles à papier. Le nitrate de cellulose a été utilisé avec succès dans l'industrie du cuivre.

Lorsqu'il est nécessaire d'obtenir des joints épais, on peut y incorporer des charges pulvérulentes : amiante, oxyde de zinc, aluminium, zinc, etc., en plus des plastifiants et solvants.

Les éthers cellulosiques, comme le méthylcellulose, sont employés pour des applications spéciales, ou entrent dans la constitution de colles à côté des esters. Ils sont livrés sous forme de préparations de différent degré de viscosité.

### **Colles vinyliques**

Les résines vinyliques, en particulier l'acétate de polyvinyle, sont très souvent utilisées comme colles pour le bois et le papier. Le durcissement est rapide et la mise en œuvre est facile sur des machines de production intensive. Cependant, leur résistance à l'humidité et à la chaleur n'est pas comparable à celle des colles thermodurcissables.

Les colles d'acétate de vinyle conviennent parfaitement au collage des papiers, des tissus, des agglomérés de bois, des abrasifs et du verre lorsqu'elles sont utilisées en solution. Il existe d'autres dérivés de moindre importance tels que les acétochlorures, l'alcool polyvinylique, les acétals polyvinyliques et les éthers polyvinyliques.

## Colles polyacryliques

Le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate d'éthyle et d'autres dérivés peuvent être employés sous la forme de colles donnant dans maintes applications des films transparents, à la fois résistants et souples.

Les colles structurales réactivées greffées à base méthacrylique sont apparues sur le marché mondial depuis 1978. Leurs possibilités d'assemblage sont très diverses et illimitées puisqu'il est possible de réaliser des collages aux performances mécaniques élevées sur des matériaux différents entre eux. Ces résines visqueuses sont simplement déposées sur une des surfaces à encoller et un activateur fluide est appliqué sur l'autre. La polymérisation s'effectue quelques minutes après l'assemblage (système à deux composants). Il existe d'autres possibilités, comme le greffage d'un élastomère en solution dans un monomère vinylique, faisant appel à une génération de radicaux libres (péroxydes). Le peroxyde et les stabilisants qui y sont ajoutés constituent la résine ; l'activateur résultant d'un produit de condensation permet d'amorcer et de propager la polymérisation des monomères vinyliques.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des matériaux tels que polycarbonate, polyvinylchlorure, polyamides, acrylonitrile-butadiène-styrène soit en assemblant deux surfaces de même nature, soit en collant deux de ces matériaux ensemble. De plus, les métaux (aciers, aluminium, ferrites), le bois, la pierre, les tissus imprégnés constituent un vaste secteur d'application.

## Matières plastiques diverses

Diverses résines thermoplastiques servent à la préparation de colles spécifiques, et elles sont souvent mélangées avec d'autres adhésifs. Parmi celles-ci, citons principalement le polystyrène, le polyisobutylène, les polyamides solubles et les résines de coumarone.

### Élastomères

Les caoutchoucs naturels et synthétiques sont utilisés depuis longtemps, dans un état plus ou moins vulcanisé, pour constituer des colles, leur adhésivité étant assez forte sur la plupart des substrats. La qualité des assemblages dépend surtout de la nature du ou des caoutchoucs employés, et de l'état où ils sont amenés dans le joint. Ces dernières années se sont développées des colles à base de chloroprène (Néoprène), utilisées avec ou sans durcisseur, ajouté ou incorporé. Elles ont pris une grande extension dans l'assemblage des stratifiés décoratifs sur d'autres matériaux : métaux, bois, ciment, plâtre.

### Colles mixtes

Nombreuses sont les colles dont la formulation comprend au minimum deux résines de la même famille ou de familles voisines. Elles se sont développées à partir du mélange de deux produits différents, ayant chacun leurs propriétés adhésives propres. Ces produits peuvent entrer plus ou moins en réaction pour former des complexes, ou avoir seulement une action physique mutuelle, comme le pouvoir solvant avec autopolymérisation ultérieure, ou le pouvoir mouillant.

Parmi les colles mixtes obtenues par réaction de produits différents, on retiendra principalement les caoutchoucs modifiés par les résines, en particulier les phénols, tels que le phénol, le crésol, les naphthols, le nitrile acrylique. Les colles Néoprène sont souvent traitées de cette façon.

### Colles anaérobies (loctites)

Ces colles, appelées anaérobies par analogie avec certaines bactéries vivant en l'absence d'air, sont composées de molécules dont les liaisons sont isolées par l'oxygène et ne peuvent ainsi se lier entre elles. On peut dire, très approximativement, que la polymérisation se produit lorsqu'on retire l'oxygène et, pour cela, il faut d'abord confiner le produit en absence d'air, puis détacher l'oxygène restant en le combinant à un produit oxydable, donc un métal ou un métal.

L'aspect important de cette polymérisation est que le produit liquide ne s'évapore pas et ne change pas de volume en passant à l'état solide. Absence d'air, présence de métal, volume constant donnent l'idée d'une application possible : la mécanique.

Ces colles, les polyétherméthacryliques, sont utilisées principalement pour l'assemblage de pièces métalliques lisses et le freinage des vis.

## 2. Caractéristiques des assemblages collés

De nombreux paramètres, dont les principaux sont donnés dans le tableau 2, déterminent les caractéristiques des assemblages collés. Deux théories de l'adhésivité sont en présence.

La première concerne l'édification d'une adhésivité spécifique, c'est-à-dire une action chimique de la colle sur les matières à assembler. Les forces de liaison dans un composé macromoléculaire peuvent être classées en deux catégories : les liaisons primaires (liaisons covalentes, liaisons ioniques) n'entrent généralement pas en jeu dans les phénomènes d'adhérence ; les liaisons secondaires sont celles qui peuvent intervenir dans la réalisation d'un joint adhésif. Souvent faibles, elles sont regroupées sous le nom de forces de Van der Waals et de liaison hydrogène (mouillage) intra et intermoléculaires. Dans les liaisons secondaires, on distingue : les forces de Keesom, qui existent entre les molécules possédant un moment dipolaire, les forces de dispersion de London, d'origine quantique, et les forces d'induction de Debyes, qui résultent de l'interaction d'un dipôle permanent fort avec une molécule facilement polarisable.

La seconde concerne l'adhésivité mécanique, qui fait appel à l'accrochage purement mécanique des colles dans les pores des surfaces assemblées ; dans le cas de surfaces très lisses, elle semble en défaut, et des expériences précises ont montré ses insuffisances.

Pour rendre compte avec le plus d'exactitude de tous les phénomènes rencontrés, il faut faire une synthèse des deux théories en présence.

Lorsque la colle commence à devenir solide ou pseudo solide, il se produit une contraction en volume, ou retrait, qui crée des contraintes dans le joint. La valeur de ces contraintes dépend des modules et du fluage de la colle et du support, suivant la forme et l'épaisseur du joint. Le rapport entre les coefficients de dilatation thermique joue un rôle important dans la solidification des colles qui durcissent à chaud et dans les variations de température de service.

Beaucoup de colles et certains supports manifestent des changements de structure moléculaire par hygroscopicité, par vieillissement, par actions conjuguées de plastifiants et de solvants, ce qui provoque non seulement des variations de volume, de module de plasticité, mais aussi de résistance au collage.

Les irrégularités géométriques, telles que les changements brusques du contour – creux ou rayures de la surface –, sont génératrices de tensions.

Les efforts extérieurs que peut supporter un collage avant la rupture dépendent de la résistance inhérente au joint, des caractéristiques de fluage et des modules de la colle, de la conception et de l'épaisseur du joint ainsi que de l'état de surface du support.

De faibles valeurs de la résistance de l'assemblage sont obtenues lorsque les modules de la colle et du support sont faibles. Deux matériaux assemblés, de module élevé, présentent également une faible résistance. La résistance la plus élevée est obtenue lorsque les assemblages comportent au moins un matériau de module moyen. Dans les assemblages où l'un des matériaux, colle ou support, est de faible module, les contraintes se répercutent dans le joint entre le matériau à fort allongement et celui qui est à faible allongement. Si la colle et le support, au contraire, présentent un module élevé, l'écoulement de la matière est insuffisant pendant les dernières phases du durcissement pour annihiler les contraintes mises en jeu.

## Principes de collage

La mauvaise conception des joints est la principale cause de rupture des assemblages. Nous indiquons ci-après les principes de base (tabl. 2) qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants. Tout d'abord la nature et les dimensions des pièces à encoller doivent être choisies de façon à éviter les ruptures, et la surface d'encollage doit être suffisante. Ensuite, l'assemblage doit supporter des forces de cisaillement plutôt que de traction (on constate que la résistance d'un collage décroît lorsqu'on passe d'un effort en cisaillement à un effort en traction, puis à un effort d'arrachement ou de clivage). Il est à noter que l'augmentation de la longueur d'un joint ne correspond pas forcément à un accroissement proportionnel de la résistance.

D'autre part, la couche de colle doit être uniforme, car les irrégularités sont génératrices de tensions localisées, et aussi mince que possible pour présenter les plus fortes résistances à la traction et au cisaillement. Généralement, un accroissement de l'épaisseur de la couche de colle provoque une meilleure résistance aux chocs pour une colle à faible module ; si le module de la colle est élevé, l'épaisseur de la couche utilisée semble n'avoir que peu d'effet. On doit utiliser assez de colle pour que l'enduction des substrats soit suffisante.

Enfin, les conditions de service et les matériaux à assembler sont les critères de choix pour une colle. Les assemblages de différents matériaux doivent être conçus de façon que les contraintes dues aux coefficients de dilatation thermique soient réduites au minimum. Les colles à solvants volatils donnent de meilleurs joints avec des surfaces lisses et perméables.

## 3. Mise en œuvre

Lors de la conception d'une pièce, avec ses exigences mécaniques et thermiques, on définit la nature des matériaux à utiliser, la géométrie de l'assemblage, la colle à utiliser, l'épaisseur du joint et la méthode pour l'obtenir.

La géométrie de l'assemblage est déterminée par les contraintes que celui-ci devra subir. Les assemblages réalisés par collage doivent travailler en cisaillement, et la conception du joint doit être telle que les efforts soient repris suivant ce mode de sollicitation. Pour les assemblages de révolution, les parties coniques à angle faible sont préférables à un emmanchement cylindrique.

Le choix de la colle est dicté par plusieurs impératifs dont les principaux sont la nature des supports, les caractéristiques souhaitées pour l'assemblage et les possibilités de mise en œuvre.

## **Préparation des surfaces**

C'est la condition primordiale de l'obtention d'un bon collage. Le dégraissage est indispensable ; il peut être pratiqué de différentes manières ; le dégraissage au solvant réalisé manuellement par brossage est le moins efficace, le dégraissage par aspersion ou par ultrasons (par immersion ou en phase vapeur) donne de très bons résultats ; le dégraissage alcalin est réalisé par immersion dans un bain de soude de 50 à 70 °C.

Les traitements de surface mécaniques qui consistent en toilage par ponçage manuel ou mécanisé sur matériaux composites et caoutchoucs ou en sablage à l'aide de corindon, sur les métaux, augmentent les surfaces d'accrochage.

Dans le cas des métaux, les traitements chimiques sont préférables aux traitements mécaniques, car ils sont plus efficaces, plus reproductibles, plus rapides et peuvent s'appliquer à des pièces fragiles. En voici quelques exemples : pour les alliages d'aluminium, traitement sulfochromique et anodisation ; pour les aciers inoxydables, attaque par une solution d'acide sulfurique et rinçage ; les aciers ordinaires sont attaqués par une solution chaude d'acide nitrique ou sulfurique suivie d'un rinçage ; le titane subit un dégraissage alcalin, est attaqué à l'acide, rincé puis phosphaté...

## **Types d'accostages**

L'accostage est l'opération qui consiste à approcher et mettre en place les pièces à assembler dans leurs positions définitives.

Le piézo-accostage consiste à appliquer manuellement les pièces avec une certaine pression. Cette technique se limite aux colles en dissolution, hot-melts et cyanoacrylates.

L'accostage mécanique consiste à rapprocher les pièces par translation ou par basculement, lorsque la géométrie de celle-ci le permet. Cette méthode permet d'assembler des pièces rigides entre elles avec précision.

L'accostage pneumatique est réalisé à l'aide d'une vessie, dans laquelle on envoie un gaz sous pression, pour l'assemblage des pièces souples sur pièces rigides ou de pièces souples entre elles.

L'accostage sous vide consiste à faire le vide entre deux pièces à accoster de manière à créer une pression d'accostage entre celles-ci. Dans le cas de l'accostage par injection, les pièces sont mises en place dans leur position définitive sans colle. La colle est ensuite injectée dans le joint (cas de joints épais).

En conclusion, l'obtention d'un collage performant nécessite des moyens industriels et un savoir-faire spécial à toutes les étapes de la définition et de la réalisation de la pièce : conception du joint, choix de la colle, définition des préparations de surface sont des étapes contraignantes, mais absolument nécessaires pour atteindre le but recherché.

---