

Le collage : le moyen intelligent d'assembler

MICHEL BARQUINS

Le collage est devenu une activité assez banale. Ses applications touchent tous les domaines et, pourtant, ce processus doit encore nous révéler de nombreux secrets. L'auteur, après une description de l'évolution du collage au cours des siècles, nous livre différentes théories de l'adhésion.

Généralités

L'assemblage, entrepris dès la préhistoire, consiste en l'opération élémentaire de faire en sorte que deux objets soient rendus solidaires. Cela implique la réalisation de formes stables obtenues par la réunion appropriée de plusieurs autres formes réalisées indépendamment et par des procédés qui peuvent être différents. On peut dénombrer six principaux types d'assemblages :

- *l'assemblage statique par juxtaposition* : il concerne principalement la construction. Mis à part le cas banal de murs de pierres de taille assemblées à sec, il n'en est plus de même pour la voûte, d'origine grecque, considérablement développée par les Romains, ni celui de la coupole dont l'invention est romaine. Entrent également dans cette catégorie, les arcs d'ogives et les contreforts de la construction médiévale.

- *l'assemblage par blocage géométrique* : c'est-à-dire par emboîtements exacts de pièces de matériaux divers (pierre de taille, bois, fer, etc.) par l'association d'une excroissance et d'une cavité,

utilisés dès l'Antiquité classique (assemblages de colonnes, de balustrades, de conduits en poterie ou en fonte) avec éventuellement l'aide d'une pièce auxiliaire, *double queue d'aronde* pour les pierres de taille, *cheville* pour la technique tenon et mortaise essentiellement dans le bois ou encore *clavette* pour le métal, ce qui suppose la maîtrise du perçage et du forage, lesquelles remontent au Néolithique.

- *l'assemblage à force* : type dont relève le *clou*, utilisé dès l'âge du fer puis très développé par les Romains pour l'assemblage de pièces de bois. L'apparition de la *vis à bois* est beaucoup plus tardive (Moyen Age), quant à la *vis à fer*, elle n'apparaît qu'au XVIII^e siècle, l'assemblage nécessitant en effet la réalisation délicate de deux filetages de pas et de diamètre constants s'ajustant exactement. Il en est de même du système *boulon-écrou*, dont l'ébauche remonte à l'Antiquité romaine. Dans le même genre d'assemblage à force entre le *rivetage* qui a été réalisé dès l'âge des métaux, mais de façon grossière. Il s'est essentiellement développé et n'est devenu systématique, étant alors mécanisé, qu'au XVIII^e siècle pour les assemblages de plaques de fer.

- *l'assemblage de fils* : qui consiste soit à l'*entrecroisement* de plusieurs fils, pour réaliser un *tissage* par exemple, dont la technique remonte au Néolithique, soit au *maillage* d'un seul fil, comme dans le *tricot*, lequel n'apparaît qu'à partir du Moyen Age. Ces deux types d'assemblages ont

Michel Barquins est professeur à l'ETSL et directeur de recherche au CNRS (Laboratoire de Physique et de Mécanique des Milieux Hétérogènes).

connu une mécanisation progressive qui a atteint un très haut degré de technicité à la fin du XVIII^e siècle en Grande-Bretagne et près d'un demi-siècle plus tard en France.

- *l'assemblage de surfaces souples* : qui est connu dès la préhistoire pour réunir des pièces de tissus et également de cuir. On différencie traditionnellement d'une part, les assemblages amovibles à l'aide d'une *épingle*, d'abord réalisée en corne, en bois, en os puis en métal, d'une *fibule* (actuelle *épingle à nourrice*, dite de sûreté), d'une *agrafe*, d'un *bouton* (technique qui ne s'est généralisée qu'au Moyen Âge), d'un *bouton-pression* qui ne date que du XVIII^e siècle, et, d'autre part, les assemblages fixes par le *bâti* et la *couture* des tissus. Cette technique suppose l'existence de l'*aiguille à chas* qui est inventée à la fin de la préhistoire. La mécanisation de la couture est assez tardive puisque la machine à coudre n'apparaît qu'à la fin du XIX^e siècle.

- *l'assemblage par adhésion* : les *colles*¹, apparaissent extrêmement tôt dans l'histoire des techniques pour l'assemblage de matériaux très divers. Pour la construction, ce sont les *mortiers*, composés principalement de chaux et de sables, qui sont utilisés. Il faut également citer la *soudure*, que l'on confond souvent avec le collage, laquelle ne porte au départ que sur les métaux et qui s'est peu à peu substituée à l'assemblage par rivets et par boulons-écrous.

Le collage, quelle histoire !

Le collage est vraisemblablement l'une des premières techniques d'assemblage d'une structure que l'homme ait utilisée ; on collait avant de savoir compter et écrire, en complément éventuel de celle du coincement pour l'emmanchement. Une autre technique, aussi ancienne, consistait à réaliser une ligature. Pour ce qui concerne le collage, il faut signaler que la nature a toujours été particulièrement généreuse, puisque de tout temps et où que ce soit, elle a mis à la disposition de l'homme un grand nombre de produits adhésifs naturels d'origines végétale, animale et



Figure 1. Eléments de faucilles vieux de 5500 ans, trouvés sur le site de Mehrgarh, constitués de lames de silex reliées entre elles par du bitume.

minérale tels que la glu extraite de l'écorce du houx, la chair visqueuse du fruit du gui, le jus de gousse d'ail pressée, la gomme arabique (principal composant de la pastille Valda®) et le latex, provenant respectivement de certains acacias et des hévéas, la sève résineuse des conifères, les farines de céréales, le blanc d'œuf, la gomme laque produite par certaines espèces de cochenilles, la cire d'abeille, la caséine du lait, le goudron de charbon de bois, la bétuline (brai de bouleau), le bitume (substance naturelle minérale fossile que l'on trouve généralement dans les bassins sédimentaires), etc., les exemples ne manquent pas.

Avant l'homme, certaines espèces animales² ont utilisé et employé encore des techniques de collage pour assurer leur survie. A titre d'exemples, citons les araignées qui enduisent certains fils de leur toile afin de piéger les insectes dont elles se nourrissent. Signalons aussi les moules qui ont résolu leur problème de fixation, sur les rochers et sur les bouchots, dans des conditions que nous qualifions aujourd'hui de technologiquement difficiles, à savoir en milieu humide et salin : le byssus est composé d'une protéine sécrétée par l'animal, laquelle s'organise en un faisceau de filaments soyeux qui adhèrent aux supports par des interactions électrostatiques. Parmi les nombreux invertébrés marins « collés », citons les balanes qui sont des

petits crustacés pyramidaux, que l'on trouve sur les coquilles de moules et d'huîtres, dont la fixation est assurée à l'aide d'un ciment résultant de la polymérisation d'éléments moléculaires sécrétés par des glandes spécialisées de l'animal.

Une étude récente³, conduite par Robert Full de l'université de Berkeley, fait apparaître que le gecko, un lézard qui vit dans les régions tropicales, est capable de se mouvoir sur n'importe quelle surface lisse verticale ou sous un plan horizontal, par la seule action des forces de Van der Waals⁴. Ces pattes sont terminées par cinq doigts portant environ cinq mille poils de kératine par millimètre carré, dont chacun se divise en plusieurs centaines de spatules. Au total, le lézard possède deux milliards de spatules qui lui assurent à la fois suspension et progression. On pense que cette technologie « naturelle » permettrait de réaliser des nanosutures chirurgicales.

Les premières manifestations de l'utilisation par l'homme de la viscosité et de la plasticité conférant aux matières naturelles leur pouvoir adhésif⁵ remontent à environ 3500 ans avant le début de l'ère chrétienne, par la découverte dans le désert de Judée (l'actuelle Cisjordanie), ainsi qu'en Basse Egypte, d'instruments (**figure 1**) ressemblant à des faucilles réalisées en bois armées d'éclats de silex maintenus par du bitume. Dans

le désert le sel rongé les manches en bois et il ne subsiste le plus souvent que le silex collé au bitume. Heureusement parfois, le sol sablonneux a conservé l’empreinte du manche, ce qui permet d’affirmer qu’il s’agit bien d’éléments de faucilles. Dans une cité lacustre, près du lac de Neuchâtel en Suisse, on a découvert une espèce de couteau à moissonner, avec une lame de silex isolée collée à l’aide de bétuline, dans une rainure pratiquée dans le manche en bois d’if, datant d’environ 3200 ans avant notre ère (**figure 2**).

Au cours de la période Chalcolithique ou l’Uruk, au quatrième millénaire avant Jésus-Christ, les artistes mésopotamiens créaient de remarquables compositions, réunissant des pierres de couleur bleue (lapis-lazuli) et rose (tourmaline de type rubellite), de la nacre, des coquilles et des fragments d’os sculptés et gravés, harmonieusement maintenus en place sur une âme, en matériau non noble tel que le bois, recouverte de bitume. A Suse, dans l’actuel Iran, un sondage pratiqué sous l’acropole a permis de découvrir un magnifique lion en bois, dont l’âge est estimé à 3200 ans avant notre ère, recouvert d’une plaque en or maintenue sur la surface du bois à l’aide de bitume utilisé comme liant intermédiaire. Beaucoup plus tard, au Moyen Age, on utilisera le blanc d’œuf pour coller les feuilles d’or des manuscrits enluminés.

En Suisse, près de Fribourg, dans le gisement sous-lacustre de Montilier, on a découvert divers objets dont des couteaux à moissonner type « Horgen » (**figure 3**), pour lesquels le collage est assuré par de la bétuline. La forme arrondie des lames fait que les archéologues pensent que ces couteaux pouvaient également servir de hachoir. Ces objets sont datés 3150 ans avant notre ère. Leur excellent état de conservation résulte d’un effet d’embaumement par les plantes des cités lacustres dû à la combinaison chimique des constituants des végétaux avec l’eau. Une faucille néolithique découverte en Turquie et conservée à Ankara, montre très clairement comment le bitume permettait de maintenir des lames de silex dentelées sur un manche en bois. On a également retrouvé des faucilles égyptiennes (**figure 4a** et **b**) plus récentes (environ 1400 ans avant notre ère).

Des documents remontant à quelque dix siècles avant l’ère chrétienne portent témoignage de la pratique du premier collage par fusion (« *Hot Melt* » actuel, dans le langage anglo-saxon), lequel était utilisé pour assembler des lames et des pointes de flèches dans leurs manches et leurs tiges respectifs à l’aide de soufre. Enduits de soufre, les objets coupants et pointus étaient mis en place par emmanchement puis chauffés à une température, que l’on sait aujourd’hui être égale à 115 °C, afin de provoquer la fusion du soufre, liant qui, après refroidissement, assurait la cohésion de l’assemblage souhaité. Plus tard, selon le même principe, les Romains utiliseront le plomb.

Tout comme le pratiquent encore les pêcheurs européens qui rendent étanches les assemblages de planches en bois des coques de leurs bateaux à l’aide d’un mélange de chanvre, de sisal et de poix, les Phéniciens, les Grecs et les Romains calfataient les bateaux à l’aide de compositions, à base de térébenthine (extraite du pistachier résineux appelé térébinthe), de cire d’abeille, de goudron de charbon de bois et de bitume, lesquels présentaient un excellent comportement à l’humidité.

Phéniciens et Romains, pour coller le bois, utilisaient fréquemment des mélanges d’os écrasés et de déchets de poissons pour fabriquer des colles d’origines animales. Ce type

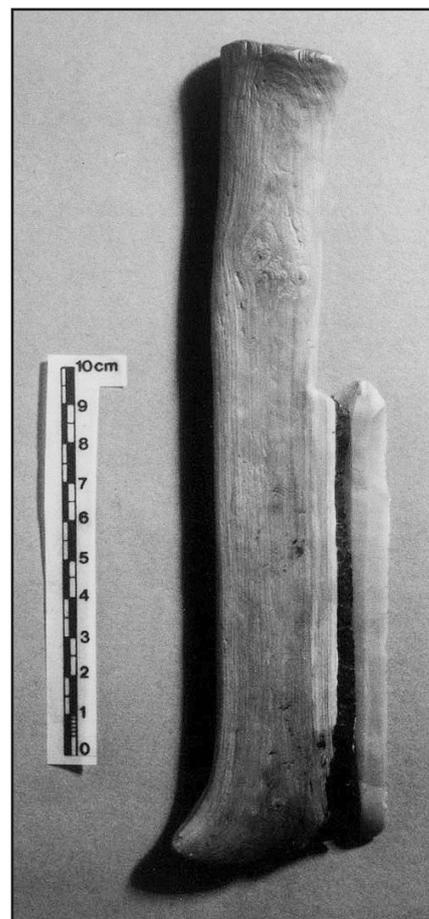


Figure 2. Réplique d’une faucille, datée de 3200 ans avant notre ère, portant une lame de silex d’une longueur voisine de 10 cm maintenue sur le manche en bois d’if à l’aide de bétuline.

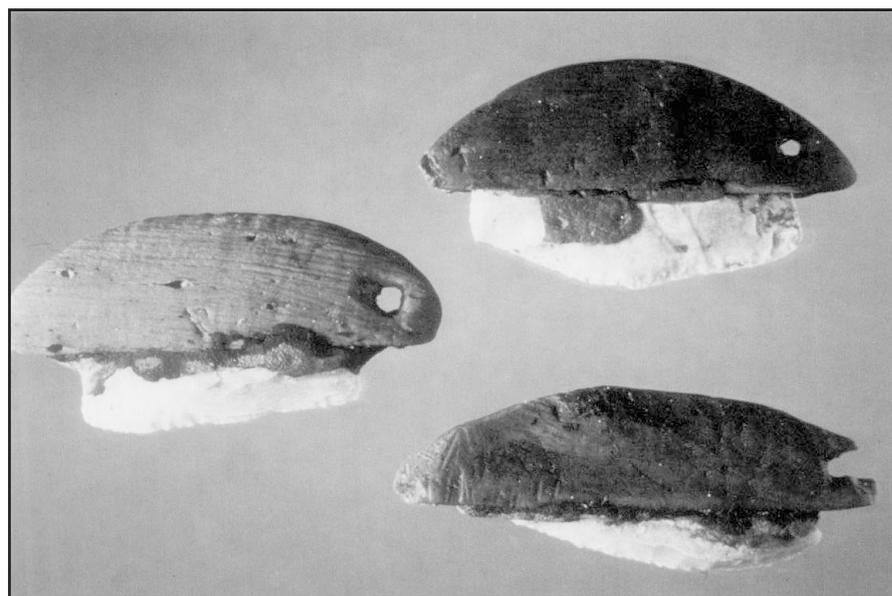


Figure 3. Couteaux à moissonner de la civilisation de Horgen découverts à Montilier en Suisse (3150 ans avant notre ère).

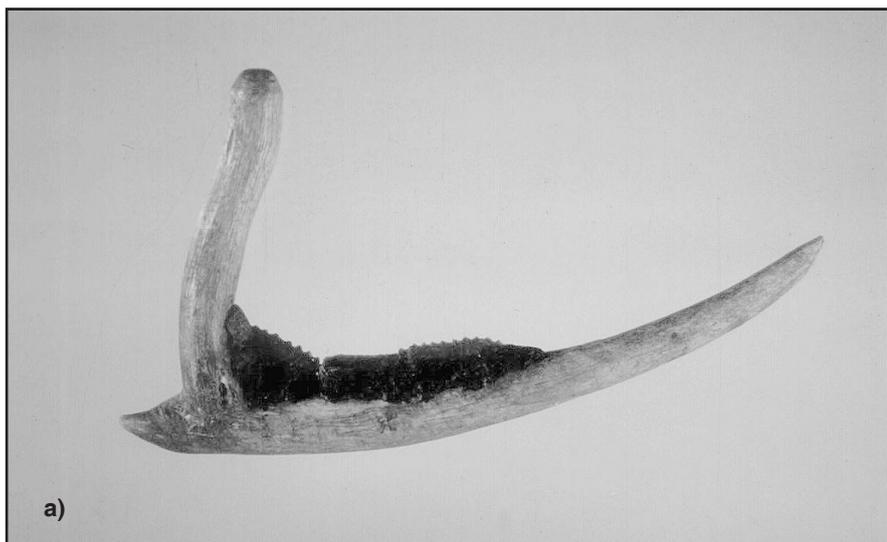


Figure 4. Vue complète (a) et détail (b) du collage de lames de silex crantées sur le manche en bois d'une faucille égyptienne vieille de 3400 ans.

de colle mélangé d'ocre, de calcaire et de différentes terres broyées était couramment utilisé dans l'antique Egypte pour décorer les cuves et couvercles des sarcophages.

La cire, de couleur naturelle ou diversement pigmentée, fut depuis la plus haute antiquité utilisée pour les sceaux, technique qui permettait à la fois de fermer très symboliquement un pli et de graver par moulage, d'un corps dur, pierre ou métal, formant matrice plane ou cylindrique, une signature identifiant sans conteste l'expéditeur. Aujourd'hui, le ruban adhésif vient à notre secours pour parfaire la fermeture d'un pli.

En Egypte, à partir de la conquête d'Alexandre III, dit le Grand, en 331 avant Jésus-Christ et jusqu'à l'invasion arabe conduite en

l'an 641 de notre ère par le général 'Amr ibn Al-As, une industrie prend toute son ampleur, celle de la cellulose, sous la forme de la préparation des papyrus dont les premiers remontent au XVIII^e siècle avant notre ère. Le papyrus, cet ancêtre du papier, que l'on fabriquait à partir de la moelle d'un roseau – le « roseau d'Egypte » (*Cyperus papyrus*) – ou du cœur de l'herbe d'une variété du souchet coupé en bandes, lesquelles étaient placées en croix en deux couches superposées et entrelacées, mouillées à l'eau du Nil puis séchées. Elles étaient ensuite pressées et martelées, le jus de l'herbe du souchet servant de colle, et enfin polies. Cette industrie prospère distribuait aux commerces local et extérieur plusieurs qualités

de produit allant du papyrus royal, très fin, réservé à l'écriture et au dessin, à une forme beaucoup plus emporétique et grossière destinée à l'emballage. Papyrus détériorés et archives périmées étaient vendus à bas prix aux fabricants de cercueils qui les malaxaient et les agglutinaient pour former une espèce de cartonnage en « papier mâché » dont on enveloppait les momies avant de les recouvrir des traditionnelles inscriptions funéraires. Ainsi, dès cette époque lointaine, on pratiquait déjà le recyclage !

La préparation du papier fut mise au point par les Chinois quelque deux cents ans avant l'ère chrétienne. Ce papier, qui était fabriqué initialement feuille à feuille avec des chiffons de lin, de chanvre et de coton, parvint en France au XII^e siècle environ, par le truchement des Arabes et des Turcs. Comme pour le papyrus, la matière première est végétale, il s'agit de cellulose. A cette même époque, on colle le bois avec du lait caillé mélangé à de la chaux. Les premières plaques à imprimer chinoises, réalisées en l'an 1040 par le chinois Pi Sheng (quatre cents ans avant Gutenberg), étaient obtenues par collage sur bois, à l'aide de résine de conifères, de caractères réalisés en terre glaise cuite.

Au XV^e siècle, avec l'essor de la typographie et de l'imprimerie, l'utilisation des colles d'origine végétale et animale s'est accrue. Il faut signaler que la fabrication du papier consomme une énorme quantité de colles : gélatine, colle de fécule, colle de résine, etc., selon les qualités particulières du papier souhaité. Sans colle, le papier à lettre serait un véritable buvard. Pour ce qui concerne les papiers peints d'ameublement, après avoir été collés sur le plâtre au moyen d'une colle de pâte obtenue en mélangeant de la farine et de l'eau, on améliora le comportement à l'humidité et aux moisissures concomitantes en dispersant un peu de plâtre au sein de la colle. Dès le XIX^e siècle, des collages encore plus performants furent réalisés avec les amidons et les féculés. Plus résistants, ils devenaient aussi moins sensibles aux bactéries.

S'il est vrai que pendant des siècles la technologie du collage n'a évolué que très lentement, il convient de signaler que, malgré une technique parfois très rudimentaire,

↳ cette dernière s'est révélée tout à fait remarquable en ébénisterie et plus particulièrement en marqueterie, dans le plaquage de bois à la colle forte, permettant ainsi la réalisation au XVII^e siècle d'un très grand nombre d'œuvres d'art que l'on peut encore admirer de nos jours.

Les sceaux à la cire d'abeille pour cacheter les enveloppes étaient encore couramment utilisés au XVIII^e siècle alors que le collage de simples papiers se faisait à l'aide de bâtonnets à base de gomme arabique, de sucre et d'ingrédients parfumés divers. Le cachetage par sceaux disparut au profit du gommage des enveloppes à l'aide d'un mélange de gomme arabique et de sucre puis à celui, plus économique, de colle d'os, de dextrine et de glucose. Au début du XX^e siècle, se développent l'emballage ainsi que l'étiquetage, d'abord manuels puis automatiques, à l'aide de papier kraft gommé, le gommage étant à base de sucre, tandis que l'industrie aéronautique, bien que toute naissante, a déjà ses préférences pour les colles à base de caséine du lait.

Cependant, le développement des adhésifs synthétiques ne va pas tarder à prendre toute son ampleur ; il va nous faire passer du progrès de la technique au progrès technique proprement dit. A titre d'exemple, pour les étiquettes, les timbres et autres objets du même type (comme les chatoyantes *gommettes*, à la maternelle), on est passé dans un premier temps du papier à coller, puis au papier préencollé qu'il suffit d'humecter (timbres, feuilles de papier gommé à cigarettes, papier peint), pour aboutir actuellement au papier auto-adhésif, autrement dit l'autocollant immédiatement prêt à l'emploi après décollage du support silicone : enveloppes, macarons publicitaires, vignettes pharmaceutiques, coins photo, œillets de renfort, papiers et tissus d'ameublement, etc.

De nombreuses colles étant à base de caoutchouc, souvenons-nous que le caoutchouc naturel (cis-polyisoprène), issu du latex circulant dans l'écorce interne tendre d'un certain nombre de variétés d'hévéas, était connu des Olmèques qui vivaient voici quelque trois milliers d'années dans la région chaude de l'actuel golfe du Mexique. Le latex proprement dit, ou sa forme caout-

chouteuse après coagulation à l'air, outre son caractère sacré et son utilisation lors de rites sanglants, servait en de nombreuses autres occasions, pour façonner des objets utilitaires et pour imperméabiliser des toiles. C'est sur ce dernier emploi qu'il convient de porter toute notre attention, à savoir l'association de la notion de collage à celle d'étanchéité. En d'autres termes, un bon collage n'implique-t-il pas nécessairement un assemblage étanche ?

On doit la redécouverte du caoutchouc, il y a cinq siècles, à Christophe Colomb et son équipage qui rapportèrent des flacons remplis de latex coagulé, celui-ci finissant par moisir dans les vitrines des cabinets d'amateurs d'exotisme. C'est plus de deux siècles plus tard, en 1736, que le Français Charles Marie de la Condamine, envoyé en expédition en Amérique du Sud par l'Académie des sciences, découvre à nouveau le caoutchouc et que très rapidement se développe en Europe une industrie spécifique de ce matériau aux propriétés étonnantes.

C'est d'Angleterre que viendront les premières innovations pratiques : en 1823, l'écosse Mac Intosh réinvente l'imperméabilisation durable et aisée des tissus, en découvrant le solvant idéal du caoutchouc – le naphta – qui est une huile de houille, une espèce de bitume liquide. Puis en 1839, Charles Goodyear découvre fortuitement le mécanisme de la vulcanisation du caoutchouc par chauffage en présence de soufre, en réalisant des ponts inter- et intramoléculaires du type carbone-soufre-carbone entre les molécules de caoutchouc, conférant à la nouvelle structure obtenue la propriété d'élasticité permanente. On venait de faire le premier pas vers les nouveaux procédés synthétiques par intervention physico-chimique sur une molécule naturelle, et même une macromolécule pour cet exemple précis.

C'est un peu avant la Première Guerre mondiale qu'apparaissent les colles fabriquées industriellement à partir du caoutchouc naturel. On les appelle, sans faire preuve de beaucoup d'imagination, « dissolutions » et celles-ci trouvent leur application directe dans la confection des pneumatiques, en ce que l'on nomme aujourd'hui le collage par contact. Le pneumatique est obtenu par

simple application les unes sur les autres de plaques ou de bandes de caoutchouc enduites de « dissolution ». Ces « dissolutions » sont encore actuellement utilisées pour réparer les chambres à air percées d'engins divers, à l'aide d'une rustine[®] prédécoupée de dimension adaptée.

Remarquons qu'il a fallu un temps certain, presque cinquante ans, entre la première réaction de vulcanisation par Goodyear et son application directe à la fabrication d'un pneumatique par le vétérinaire écossais John Boyd Dunlop en 1888, qui réalisa tout d'abord un pneumatique à l'usage exclusif des bicyclettes, puis aux véhicules hippomobiles et automobiles. De la même manière, bien que découverte en 1846 par l'allemand Schönbein, la nitrocellulose ne trouve son utilisation principale dans la fabrication des colles qu'au début du XX^e siècle, en particulier dans l'industrie de la chaussure. De même, un long moment a passé entre les premières études de la réaction des phénols sur le formol entreprise par Otto Bayer dès 1872 et l'année 1912 qui voit le chimiste américain d'origine belge Léo Bæckeland réussir la mise au point industrielle du premier produit adhésif à base de résine phénolique, fabriqué sous le nom de Bakélite[®] par l'usine Rütgen-Werke-Höchst, et destiné tout particulièrement au collage du bois.

L'industrie du bois contre-plaqué se développe au début de notre siècle en même temps que la mise au point des colles de caséine, découvertes en 1897 par le chimiste allemand Spitteler, lesquelles vont rapidement être détrônées par les colles d'urée formol dans les années 1925-1930. Jusqu'alors les industriels restaient toujours tributaires plus ou moins directement des produits naturels, mais la révolution a lieu avec la fabrication des résines synthétiques et le développement de la chimie des macromolécules.

Le collage métal-métal apparaît dans les années 40 à la fois aux Etats-Unis, en Grande-Bretagne et en Allemagne, à la suite d'études entreprises sur le collage caoutchouc-métal et la mise au point des polyuréthanes et des polyisocyanates. La liaison métal-colle-métal était si résistante que l'on osait faire travailler mécaniquement ces

assemblages et les utiliser dans la construction des avions ; la notion de colle structurale était née, il s'agissait là d'une révolution extraordinaire. Ensuite, les résines époxy voient le jour, permettant des collages sous faible pression (« PSA », sigle anglo-saxon pour désigner les Adhésifs Sensibles à la Pression) ⁶. Actuellement, les pare-brise des automobiles sont collés, non pas pour de simples raisons d'ordre esthétique, mais principalement pour participer à la résistance mécanique de l'habitacle du véhicule.

Au début des années 40, commencent à apparaître dans le commerce les polymères silicones, qui présentent une excellente adhésion sur les matériaux à base de silice ou de silico-aluminates comme les verres, les roches de types grès et quartz, les céramiques, par suite de l'interaction silicone-silice. C'est cette dernière qui explique que les silicones constituent des produits adhésifs de choix pour les verres, soit pour les coller, soit pour assurer simplement le rôle de joints d'étanchéité et/ou de dilatation thermique. A titre d'exemple, les vitrages extérieurs de la Pyramide construite dans la cour du Louvre à Paris ont été jointoyés à l'aide de mastic silicone. Le domaine du bâtiment, dont une grande partie des matériaux utilisés est à base de silice, constitue le secteur d'application privilégié des silicones. De plus, l'extrême facilité de mise en œuvre de ces matériaux permet l'ajout de résine et de silane pour faciliter le collage des matériaux présentant une importante énergie de surface, tels que les métaux et les matières plastiques à caractère polaire.

Après la Deuxième Guerre mondiale, d'un art avec divers tours de main plus ou moins compliqués, le collage devient une science, c'est-à-dire que commence l'étude des mécanismes du collage, du vieillissement et de la durée de vie des assemblages collés, et divers modèles et théories sont proposés. Bien évidemment, la compréhension commençante des mécanismes de l'adhésion fait que des produits nouveaux voient naturellement le jour, comme les cyanoacrylates. De part sa rapidité d'exécution, un collage fort ancien connaît à nouveau une vogue extraordinaire comme le « Hot Melt » ou collage par fu-

sion déjà signalé, qui intéresse la reliure des livres, les chaussures, le contre-plaqué, les assemblages polymère-métal. Pour le blocage des vis, la fixation et l'étanchéité, apparaissent les colles anaérobies dans les années 1950-1955. Quant à la décennie suivante, c'est au tour du développement des polyimides qui, en plus d'un bon comportement aux contraintes mécaniques, résistent à des températures de plus de 350 °C. Pour résoudre des problèmes de fixation de prothèses en chirurgie et en odontologie, des colles biocompatibles ont été mises point.

A l'heure actuelle, les colles d'origines naturelles – végétale, animale et minérale – sont toujours utilisées mais en les combinant le plus souvent avec des adhésifs synthétiques, principalement dans les industries du bois, du papier, de la photographie et dans la fabrication des abrasifs. De nos jours, il existe une bonne dizaine de milliers de formulations de colles ou adhésifs, ces deux termes étant équivalents. En fait, à partir de quelques résines de base, c'est le jeu des mélanges et le nombre des additifs qui conduisent à un nombre aussi élevé. Pour obtenir une propriété donnée, on utilise une charge incorporée à la résine et cela fournit une nouvelle formulation. Beaucoup de produits sont en réalité équivalents mais commercialisés sous des appellations différentes. Ajoutons que le collage simplifie particulièrement notre vie quotidienne, en utilisant par exemple les divers rubans adhésifs qui permettent d'assembler par juxtaposition ou/et superposition. Notons que certains remplacent avantageusement, pour les couches de bébés, les épingles à nourrice dite de sûreté.

Les mécanismes, modèles et théories de l'adhésion

Par les faits mêmes que l'on s'intéresse soit à la formation de l'interface « colle-solide » soit à sa destruction, que l'analyse de cette interface, à caractère mécanique ou/et physico-chimique, est effectuée à une échelle plus ou moins fine, il est aisément compréhensible

que l'adhésion recouvre un nombre certain de concepts et que son étude implique nécessairement plusieurs disciplines scientifiques dont les principales sont : la rhéologie des matériaux, la mécanique de la rupture de ces matériaux, la physico-chimie des polymères ainsi que celle des surfaces et des interfaces.

Compte tenu de la pluridisciplinarité que sous-entend la notion d'adhésion, il n'est pas étonnant de constater dans la littérature scientifique spécialisée la coexistence de plusieurs modèles ou théories ⁷. Cela signifie en tout premier lieu que la théorie générale de l'adhésion n'a pas encore été découverte et que chacun emploie le modèle le plus représentatif des phénomènes observés dont le domaine de validité est souhaité le plus large possible. A défaut d'une théorie générale, on constate que l'adhésion n'est importante que lorsque les atomes ou molécules d'une surface d'un corps (le substrat, par exemple) sont très proches des atomes ou molécules de la surface de l'autre corps (la colle). Il y a donc nécessité de créer un contact intime à l'échelle moléculaire.

L'un des premiers modèles utilisés, dès 1925 par Mac Bain et Hopkins, pour rendre compte de l'adhésion durable entre deux solides est l'*ancrage mécanique* qui résulte de la pénétration spontanée par capillarité de la colle liquide dans les pores et entre les aspérités des surfaces nécessairement rugueuses en contact et de la solidification ultérieure de cette colle (**figure 5**). L'augmentation de la surface réelle de contact et l'accroissement concomitant du nombre de liaisons interfaciales permettent d'expliquer la forte adhésion constatée et l'accroissement de la résistance au cisaillement du joint dans le plan de l'interface. Encore faut-il, comme on le sait aujourd'hui, que la colle « mouille » le plus parfaitement possible les surfaces à réunir. Ce concept du mouillage sera examiné ultérieurement. Il est toutefois utile et important de remarquer que l'évocation précoce de cette notion de mouillabilité traduit le fait que certains modèles de l'adhésion sont entre eux plutôt complémentaires que contradictoires.

Pour des matériaux de natures différentes, chronologiquement il convient d'évoquer le *modèle*

électrostatique qui fut développé à l'initiative de Deryagin et Krotova, de l'Ecole russe à partir de 1948, suite à l'observation d'émissions d'électrons rapides lorsqu'un contact est rompu sous vide ou lors de la fracture d'un cristal. Cette théorie est basée sur le transfert de charges électriques lors du contact et le réajustement des niveaux de Fermi, processus qui conduit en général à la formation d'une double couche électrique à l'interface, laquelle peut être assimilée aux deux plaques d'un condensateur plan (figure 6) dont l'énergie de séparation E est égale $dh/2\epsilon$, où d représente la densité superficielle de charge, h la distance entre les deux plans et ϵ la constante diélectrique du milieu. Bien que ce modèle, basé sur les attractions électrostatiques, rende parfaitement compte de la cohésion d'assemblages verre-polymère tels que verre-caoutchouc et verre-chlorure de polyvinyle, il ne s'applique pas à d'autres interfaces, toutes aussi usuelles, telles que verre-dépôts métalliques divers, de sorte que l'on a tendance aujourd'hui à considérer que les effets électriques, lorsqu'ils sont observés, sont plutôt l'effet que la cause de l'adhésion constatée.

Dans les années 60, l'américain Bikerman émet l'hypothèse de la formation au voisinage de l'interface d'une zone - l'interphase - caractérisée par une cohésion différente de celle des deux matériaux en présence (figure 7). Dans le cas d'une forte cohésion, une rupture ne peut se produire qu'à l'intérieur de l'un des solides (figure 8a) ; au contraire, une rupture dans la zone de transition interfaciale traduit une faible cohésion (figure 8b). Ce modèle d'interphase, à forte ou faible cohésion, n'a pas la prétention d'expliquer les mécanismes de l'adhésion ; par contre, il propose d'attirer une attention tout à fait particulière sur la nature de l'interface lorsque l'on affine l'échelle d'observation, du micromètre au nanomètre, c'est-à-dire à la dimension de la molécule.

Si l'interface est le siège de réactions chimiques créant des liaisons solides de types covalent ou ionique conférant à l'assemblage une grande résistance à la rupture, on parle de modèle chimique. A titre d'exemple, pour augmenter l'adhésion de polymères au verre, aux charges minérales et à divers métaux, des agents

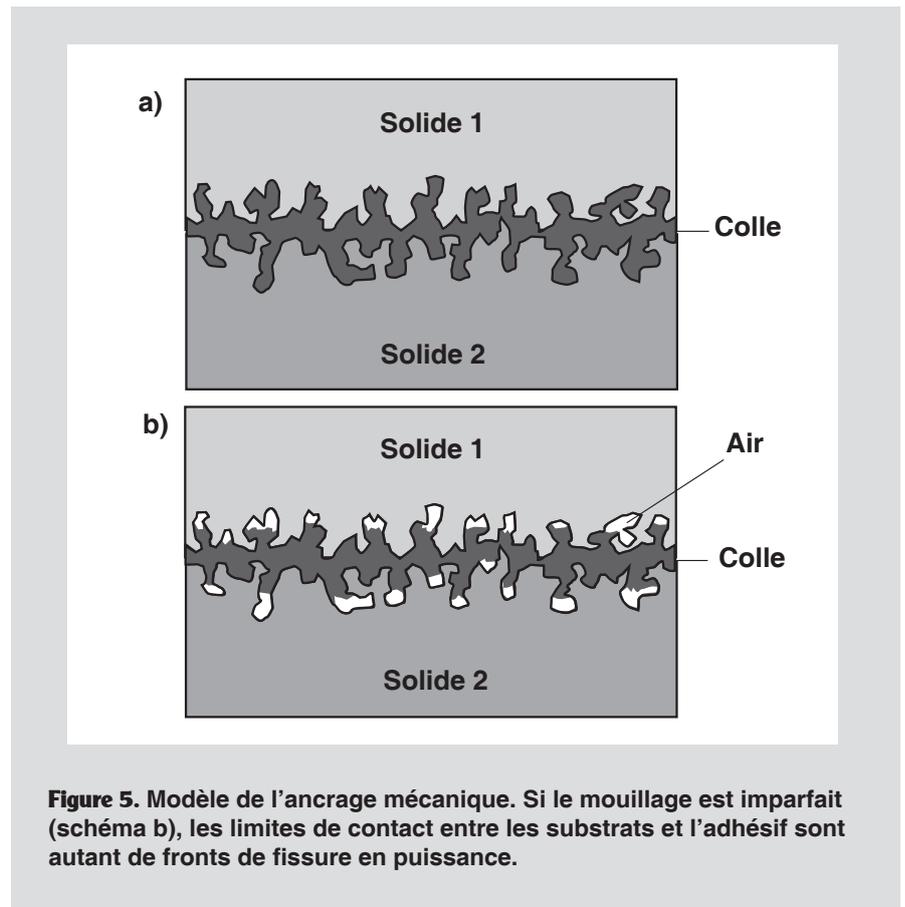


Figure 5. Modèle de l'ancrage mécanique. Si le mouillage est imparfait (schéma b), les limites de contact entre les substrats et l'adhésif sont autant de fronts de fissure en puissance.

de couplage tels que les silanes sont utilisés (figure 9a). Les silanes ont une formule du type $\text{Si}(\text{OR})_4$, et sont par conséquent constitués de silicium et d'oxygène associés chimiquement à des radicaux R, tels que méthyle (CH_3), éthyle (C_2H_5), etc. Considérons un autre exemple choisi dans le domaine des pneumatiques. Ce modèle régit l'adhésion des fils d'acier laitonné des nappes métalliques au contact

des élastomères au sein des carcasse et bande de roulement, par suite de l'établissement d'une liaison chimique entre le laiton et le caoutchouc par l'intermédiaire de sulfure de cuivre, à partir du soufre utilisé pour la vulcanisation du caoutchouc (figure 9b).

Un modèle voisin du précédent par l'aspect chimique qu'il représente est le modèle de l'interdiffusion, qui intéresse essentiellement

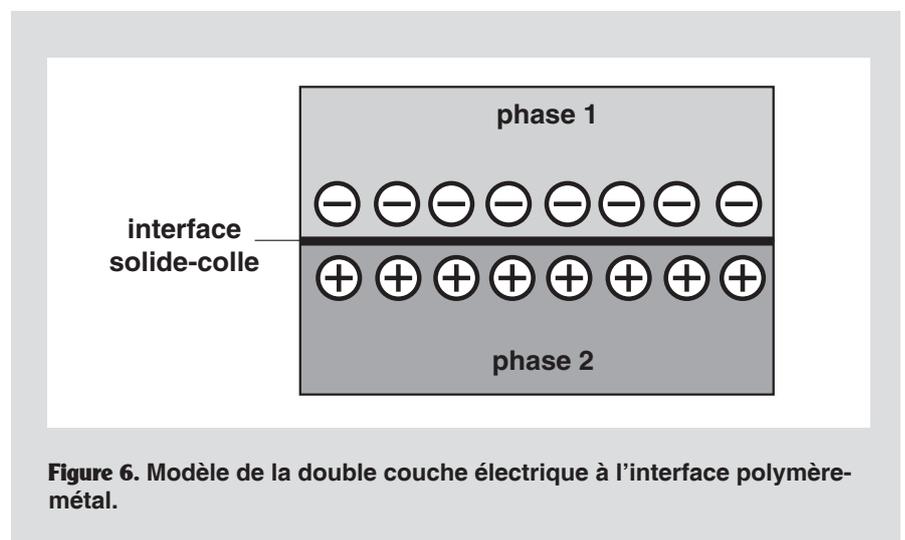


Figure 6. Modèle de la double couche électrique à l'interface polymère-métal.

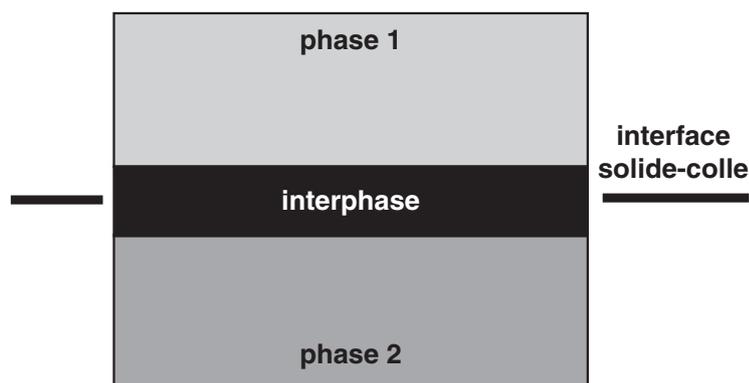


Figure 7. Modèle de la formation d'une interphase.

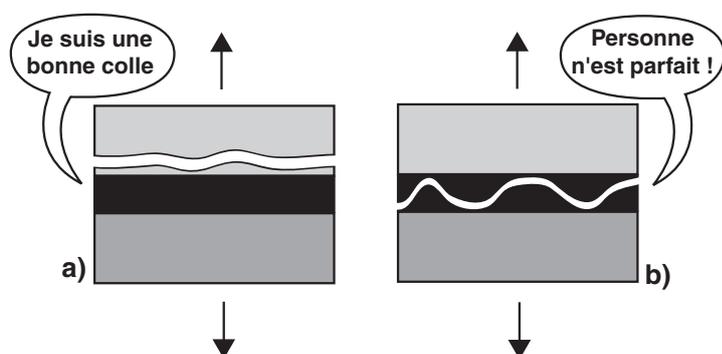


Figure 8. Comparaison entre une bonne colle (a) et une mauvaise colle (b).

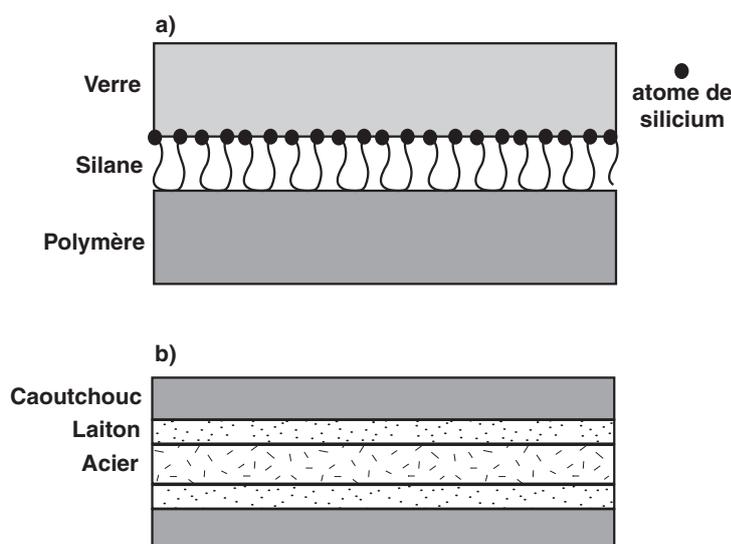


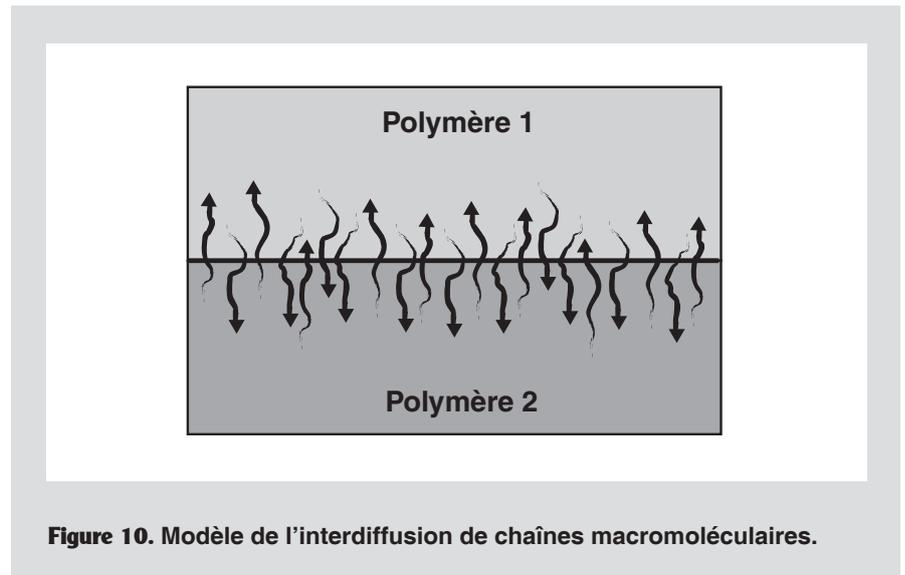
Figure 9. Modèle de l'intervention des agents de couplage, pour le contact verre-polymère (a) et pour l'assemblage caoutchouc-acier (b).

les assemblages polymère-polymère de même ou de différentes natures chimiques (l'un étant constitutif du substrat et l'autre de la colle, **figure 10**), pour lesquels les chaînes macromoléculaires des deux matériaux en contact diffusent à travers l'interface et réalisent la cohésion de l'ensemble. Cette théorie, proposée par Voyustkii de l'Ecole russe dans les années 50, permet d'expliquer les phénomènes de cicatrisation observés avec les polymères fracturés ou fissurés. Les mécanismes fondamentaux de diffusion des macromolécules ont été décrits et analysés une vingtaine d'années plus tard par Pierre-Gilles de Gennes, en utilisant le concept de reptation, le temps de relaxation associé à la reptation d'une chaîne variant comme le cube de la masse moléculaire du polymère. La distance de pénétration d'une macromolécule appartenant à une phase dans l'autre phase est proportionnelle à $e^{-E/RT}t^{1/2}$ où E est l'énergie d'activation de la diffusion et t le temps. Une question reste actuellement en suspens : l'interdiffusion crée-t-elle l'adhésion ou se produit-elle à la suite d'une adhésion préalable ? C'est la même question que pour la théorie de l'électrostatisme.

Les colles étant liquides, ou susceptibles de le devenir par chauffage, il n'est pas surprenant de prendre en compte la *théorie du mouillage*. Au contact de la surface horizontale, plane et lisse d'un solide, une goutte d'un liquide quelconque mouille plus ou moins la surface, c'est-à-dire qu'elle s'étale naturellement plus ou moins. La configuration adoptée minimise l'énergie du système et rend parfaitement compte des interactions entre le liquide et le substrat solide. Dès 1805, Thomas Young proposait la représentation vectorielle : $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$, qui lie l'énergie superficielle du solide γ_{SV} au contact de la vapeur du liquide, l'énergie superficielle du liquide γ_{LV} en contact de sa vapeur, c'est-à-dire la tension de surface γ_L du liquide, l'énergie interfaciale γ_{SL} solide-liquide et l'angle de contact θ de la goutte liquide sur le solide (**figure 11**). En prenant en compte la pression d'étalement Π_e telle que $\Pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$ où γ_S est l'énergie superficielle du solide dans le vide, la relation de Young peut être écrite : $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \Pi_e$. En 1869, Dupré

écrit l'énergie réversible d'adhésion w_{SL} d'une goutte de liquide au repos sur une surface solide horizontale et lisse sous la forme : $w_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$, soit $w_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) + \Pi_e$. w_{SL} est le travail thermodynamique d'adhésion, nécessaire pour détruire l'interface liquide-solide. La mouillabilité totale ($\theta = 0$) correspond à $w_{SL} = w_{LL} = 2\gamma_L$.

On l'aura compris, la condition d'obtention d'une bonne adhésion dépend du contact entre les deux solides destinés à être assemblés, donc du mouillage au contact « colle liquide-surface solide » lors de la formation de l'assemblage. La tension de surface de la colle doit être inférieure à celle du substrat qu'elle est destinée à recouvrir. Il convient donc de remarquer que si un solide A peut mouiller, à l'état fondu, un solide B, le solide B à l'état fondu ne mouille pas le solide A. C'est précisément ce que l'on observe lorsque l'on souhaite réaliser un assemblage résine époxy-polyéthylène. La polymérisation d'une résine époxy ($\gamma_B = 44 \text{ mJ.m}^{-2}$) sur une surface de polyéthylène ($\gamma_A = 31 \text{ mJ.m}^{-2}$) ne donne pas d'adhésion. En revanche, du polyéthylène fondu déposé sur une surface de résine époxy fournit une bonne adhésion après refroidissement. Nous ne rentrons pas ici dans le détail des différentes forces susceptibles d'intervenir : liaisons de Keesom (1912) entre deux molécules présentant chacune un dipôle permanent, les liaisons de Debye (1920) entre une molécule avec un dipôle permanent et une autre avec un dipôle induit,



les liaisons de London (1930), dites dispersives, correspondant à deux dipôles instantanés, ou encore les liaisons donneur-accepteur (Gutmann, 1978), appelées également « acide-base », qui s'établissent par un « pont hydrogène » lors du partage d'un atome d'hydrogène entre deux composés.

Ces différents types de liaisons conduisent à une énergie d'adhésion réversible faible de l'ordre d'une centaine de mJ.m^{-2} , égale au double de la moyenne géométrique des énergies superficielles des matériaux en présence : $w_{SL} = 2(\gamma_S \gamma_L)^{1/2}$. Cette valeur ne permet pas d'interpréter les fortes énergies dissipées nécessaires pour détruire un assemblage collé, qui valent quelques centaines ou milliers de J.m^{-2} . C'est la raison pour laquelle

un autre modèle a été proposé en 1978 : le *modèle rhéologique*.

Le *modèle rhéologique*, qui concerne plutôt l'adhérence que l'adhésion dans le sens où il fait intervenir la notion de rupture de l'assemblage collé plutôt que celle de sa cohésion, prend en compte le facteur de dissipation irréversible en volume Φ , lequel résulte essentiellement des pertes visqueuses pour les polymères (**figure 12**). Ainsi l'énergie de rupture w peut être écrite sous la forme simple suivante⁸ : $w = w_0 [1 + \Phi(v,T)]$, w_0 étant l'énergie d'adhésion réversible de Dupré et $\Phi(v,T)$, la fonction de dissipation dépendant de la vitesse v de propagation d'une fissure conduisant à la ruine de l'assemblage et de la température T . La fonction $\Phi(v,T)$ s'annule à vitesse v nulle, la fissure est alors en équilibre, c'est-à-dire pour la condition $w = w_0$, expression qui traduit le critère de Griffith proposé en 1920.

Ce modèle permet de comprendre qu'un joint adhésif présente la même adhérence si l'adhésion (w_0) est faible avec une colle présentant une viscosité (Φ) importante ou si l'adhésion est forte avec une viscosité peu marquée, le paramètre de contrôle étant précisément le produit $w_0 \Phi$. Ainsi, si la pâte à modeler présente un aspect collant et légèrement poisseux au toucher, malgré sa faible adhésion, c'est parce que la viscosité de la pâte est essentiellement responsable de la sensation tactile éprouvée. Ce modèle permet également de comprendre pourquoi il faut dépenser, pour rompre un assemblage collé, une énergie énorme,

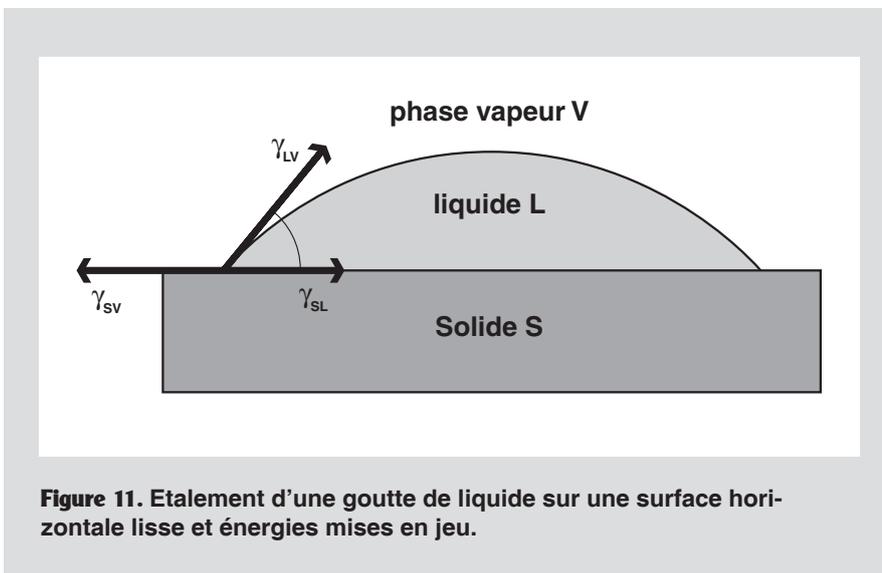


Figure 11. Etalement d'une goutte de liquide sur une surface horizontale lisse et énergies mises en jeu.

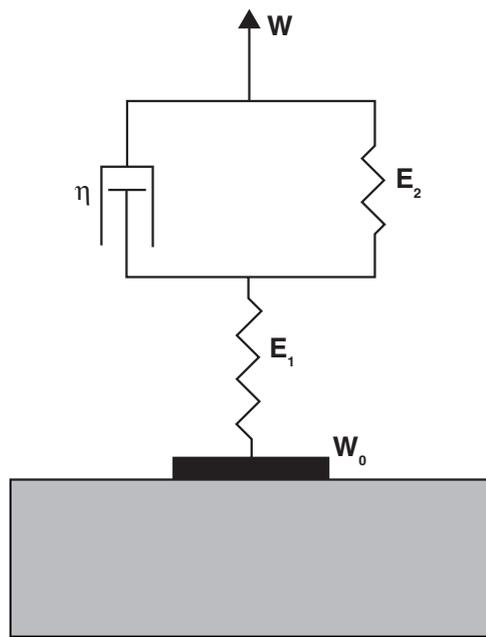


Figure 12. Modèle rhéologique simple (Hata) à trois éléments montrant l'effet de couplage entre les effets superficiel (w_0) et volumiques (modules d'élasticité E_1 et E_2 et viscosité η) dans l'énergie de rupture w .

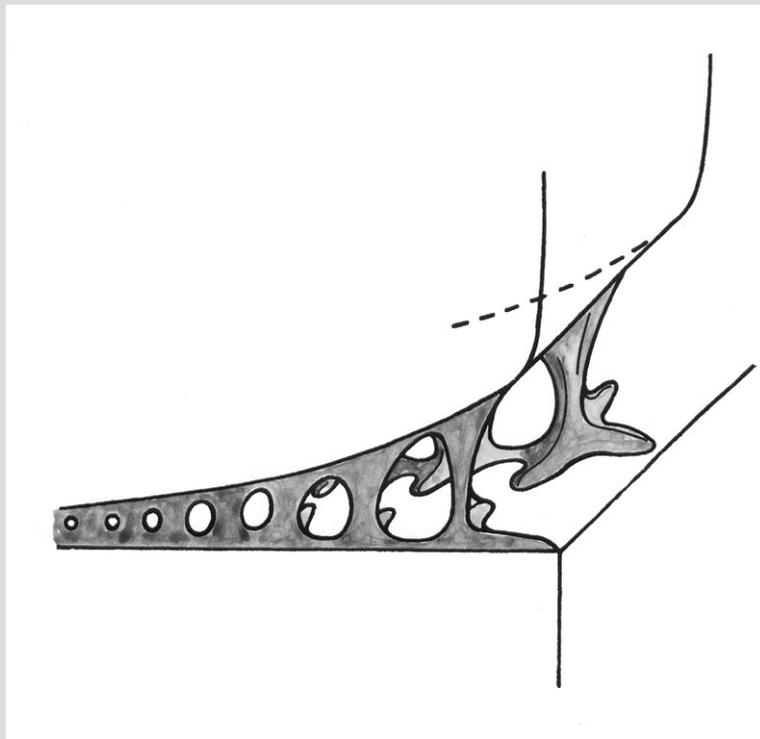


Figure 13. Illustration de l'effet ventouse, avec création de cavités, de parois et de fibrilles, à partir de microbulles.

au moins dix mille fois supérieure à l'énergie correspondant aux forces attractives entre les molécules. Un autre mécanisme, qui amplifie cet effet, vient d'être mis en évidence par Gay et Leibler (1999)⁹, qui consiste en un « effet ventouse » créé par de minuscules bulles d'air au sein de l'adhésif (**figure 13**). Ce phénomène peut être aisément visualiser avec du chewing-gum.

Avantages et inconvénients du collage

Le collage trouve des applications dans tous les domaines industriels ; il est devenu une technique d'assemblage au même titre que le triangle classique rivetage-vissage-soudage. Il est vrai que le collage présente un très grand nombre d'avantages, tant du point de vue de sa mise en œuvre que celui de la qualité des assemblages réalisés ; en contrepartie, certaines précautions d'emploi doivent être observées, et la conception des pièces doit nécessairement prendre en compte ce procédé particulier d'assemblage.

Pour ce qui concerne les avantages, signalons en tout premier lieu, l'augmentation de la cadence de fabrication par suite, d'une part, d'un moindre besoin de pièces à assembler et, d'autre part, de la rapidité de l'application d'un cordon du produit adhésif qui, de plus, est souvent automatisée. Le collage est parfaitement adapté à l'assemblage des matériaux différents, des matériaux fragiles et des matériaux minces : la colle forme un joint continu entre les solides au travers duquel se transmettent parfaitement les efforts mécaniques. La résistance mécanique est supérieure à celle produite par le rivetage, à moins de placer un rivet tous les millimètres, ce qui aurait pour conséquence immédiate de provoquer un déchirement.

Plus particulièrement pour les matériaux métalliques, par rapport au soudage à haute température, le collage permet de conserver les caractéristiques des traitements thermiques réalisés (revenu, recuit, trempe, etc.), si bien qu'il n'entraîne pas de modification des dimensions des pièces et, au besoin, permet

↳ même de rattraper les dépassements de tolérances d'usinage. Le gain de poids par rapport aux techniques mécaniques énumérées précédemment intéresse en particulier les applications destinées à l'aéronautique ainsi qu'à l'astronautique. Le fait d'obtenir un joint de colle continu supposé étanche évite les couples galvaniques lors de l'assemblage de métaux différents.

N'oublions pas non plus l'amélioration de l'aspect esthétique apportée par le collage, les surfaces extérieures des assemblages pouvant être parfaitement lisses, ce qui ne peut qu'améliorer la résistance à l'air en aéronautique, par exemple. Autre avantage : les films de colle absorbent les vibrations et apportent une isolation à la fois électrique, thermique et phonique ainsi que, selon le cas, une certaine perméabilité ou imperméabilité à la vapeur d'eau, ce qui, il est vrai, ne constitue pas forcément un avantage.

Pour ce qui concerne les inconvénients, ils résultent du fait que cette opération d'assemblage implique la résolution des trois problèmes suivants :

1. choix des formes et des dimensions adéquates des surfaces des solides à réunir en évitant, en particulier, toute localisation de contraintes qui constituerait un point de faiblesse de l'assemblage ;

2. préparation de la surface des solides à coller, autrement dit, application aux surfaces de traitements mécaniques et physico-chimiques, opérations en général coûteuses mais indispensables pour éliminer les impuretés, augmenter l'énergie de la surface, accroître l'accrochage mécanique, en créant des rugosités, et favoriser le mouillage afin de faciliter l'étalement de la colle ;

3. choix du produit adhésif en fonction de nombreux critères liés à la nature même des solides à assembler, aux conditions auxquelles sera soumis l'assemblage, à la forme liquide ou solide à bas point de fusion de l'adhésif, à ses caractéristiques de mouillabilité, à sa facilité d'application sur les surfaces ainsi qu'aux conditions et à la durée de la solidification, temps de séchage (durée de prise de la colle), par exemple.

Quant au joint adhésif ainsi réalisé, dont le démontage et le repositionnement des éléments sont deux

opérations bien souvent impossibles à envisager, on souhaite en contrôler la qualité, en mesurer la résistance mécanique et en estimer la durée de vie. Ces paramètres ne sont accessibles qu'à partir des résultats d'une étude préliminaire fine, et/ou d'expériences témoins conduites en parallèle pendant la fabrication, consistant à détruire l'assemblage collé. Il existe également des contrôles non destructifs, ils sont utilisés chaque fois que la forme, la structure et les dimensions de l'assemblage collé le permettent.

Parmi toutes les colles existantes, certaines ne résistent pas à la chaleur, au froid ou aux chocs thermiques, d'autres présentent un mauvais comportement à la lumière, d'autres encore, techniquement parfaites pour l'utilisation envisagée, s'avèrent trop onéreuses compte tenu de la grande superficie à encoller, si bien qu'il n'existe malheureusement pas de colle universelle alliant toutes les qualités à la fois.

Conclusion

Malgré, ou du fait de, la quasi quotidienneté d'actes de collage divers, dans les industries aéronautiques (collages pour grandes

vitesse pour les missiles), horlogères (joint ultramince entre le saphir et le boîtier), automobiles (collages des tôles grasses, pneumatiques), la micro-électronique (joints adhésifs conducteurs), les restaurations dentaires (bridges, orthodontie) et chirurgicales (prothèses de hanches), etc., on est amené à regretter que le langage populaire associe aux colles la notion de faible résistance mécanique et aux « adhésifs » une résistance plus importante, et cela compte tenu de la technologie très élaborée que sous-entend à tort le vocable « adhésif ». On est prêt à mettre le prix fort pour un adhésif, mais non pour une colle ! D'ailleurs, qui n'a pas entendu parler de colle « forte », pour vanter les propriétés adhésives extraordinaires d'un produit, comme s'il existait des colles qui ne collent pas ! En fait, de nos jours, si le collage est la méthode intelligente d'assembler, il convient d'affirmer que l'on peut tout coller, mais pas avec n'importe quel produit et en s'y prenant n'importe comment ! ■

Notes

1. M. Barquins, « Adhésion et collage », *Découverte*, n° 271, 1999, pp. 31-46.

2. Ph. Marchetti et M. Barquins, « Les colles de la vie », *ça m'intéresse*, n° 179, 1996, pp. 54-59.

3. *Eurêka*, n° 59, 2000, p. 17.

4. Baptisées du nom d'un physicien hollandais de la fin du XIX^e siècle, les forces de Van der Waals sont des interactions de très courte portée qui naissent des phénomènes d'attraction électrostatique, liés aux fluctuations extrêmement rapides des distributions électroniques autour des noyaux atomiques.

5. M. Barquins, « Colles naturelles et colles synthétiques », *Pour la Science*, n° 192, 1993, pp. 8-10.

6. H. Lakrou, Ph. Sergot et C. Creton, « Direct observation of cavitation and fibrillation in a probe tack experiment on model acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives », *Journal of Adhesion*, vol. 69, 1999, pp. 307-341.

7. D. Fourche, « An overview of the basic aspect of polymer adhesion », *Polymer Eng. Sci.*, vol. 35, 1995, pp. 957-975.

8. D. Maugis et M. Barquins, « Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies », *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 11, 1978, pp. 1989-2023.

9. C. Gay et L. Leibler, « Theory of tackiness », *Phys. Rev. Letters*, vol. 82, 1999, pp. 936-939.

Pour en savoir plus :

Brinson H. F., « Engineered Materials Handbook », vol. 3 : *Adhesives and sealants*. ASM International, USA, 1990.

Cognard J., *Science et technologie du collage*. PPUR, Lausanne, 2000.

Couvat P., *Le collage structural moderne*. Lavoisier, Paris, 1992.

Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 3^e édition, 1980.

Israelachvili J. N., *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2^e édition, Londres, 1997.

Kinloch A. J., « Adhesion and Adhesives », *Science and technology*. Chapman and Hall, Londres, 1990.

Meynis de Paulin J. J., *Les colles et adhésifs*. Editions Guy Le Prat, Paris, 1974.

Schindel-Bidinelli E. H., *Pratique du collage industriel*. Lavoisier, Paris, 1992.

Stordeur D., *La main et l'outil, manches et emmanchements préhistoriques*. Maison de l'Orient, diffusion de Boccard, Paris, 1987.