

# Polymères - VII. Collage et mouillabilité

Anne Mertens

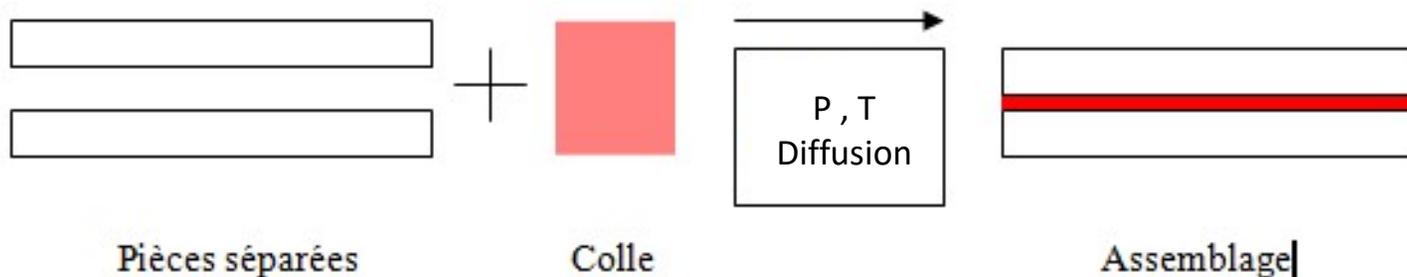
# Introduction

Le collage peut être utilisé pour assembler des pièces de toutes natures (métaux, céramiques, polymères...)

La formation d'un joint collé implique de créer une double interface entre les pièces initiales (= substrats) et le matériau d'apport.

La qualité du collage peut être influencée par  $\neq$  facteurs:

- un apport de chaleur (T)
- la pression appliquée
- l'état de préparation des surfaces à coller (propreté, rugosité....)

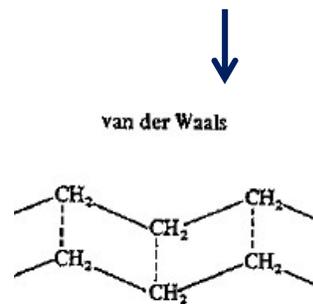


# Introduction

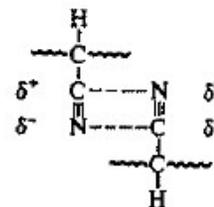
Le collage se produit grâce aux liaisons qui se forment à l'interface entre le matériau de départ et le matériau d'apport, dont les propriétés peuvent évoluer en cours de collage.

Les liaisons peuvent être de différente nature (par ordre d'intensité décroissante) :

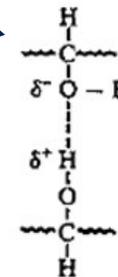
- Liaison primaire covalente ou ionique
- Liaison secondaire avec pont H
- Liaison secondaire avec dipôle
- Liaison secondaire de type van der Waals



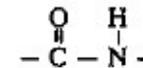
Dipole Interaction



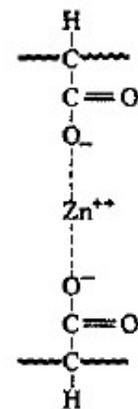
Hydrogen Bond



Primary Covalent



Ionic



# Introduction

Une bonne interaction doit s'établir entre les  $\neq$  constituants de l'assemblage:  
pas d'interactions  $\Rightarrow$  pas de **mouillage**  $\Rightarrow$  pas de collage

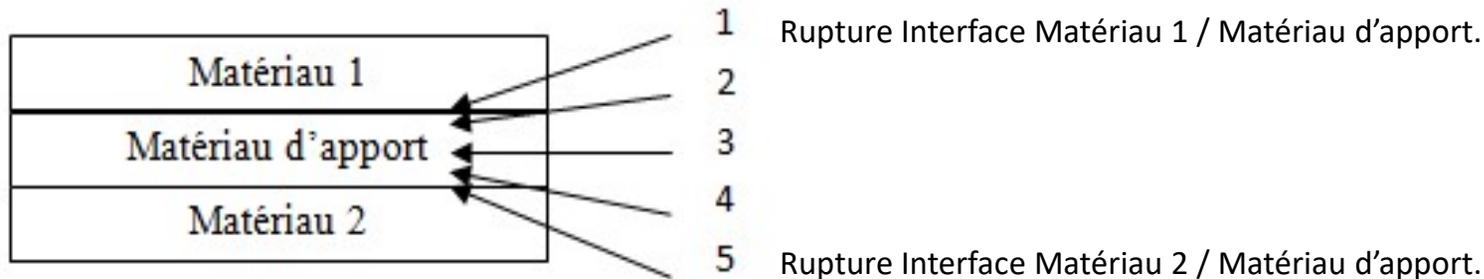
$\rightarrow$  L'assemblage est d'autant plus solide que les liaisons interfaciales sont fortes. Dans les cas les plus favorables, la résistance mécanique de l'assemblage peut atteindre une valeur élevée ( $\sim 100$  MPa).

Par exemple: collage acier/acier + polymère thermodurcissable

Pour étudier la rupture de pièces collées, on identifie la zone de décohésion.



# Introduction

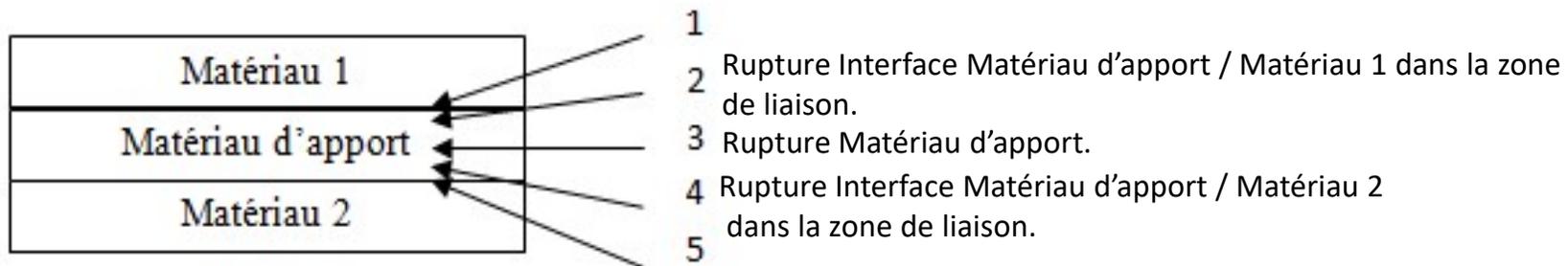


## Rupture dans la zone 1 (resp. 5)

Mauvaise interaction entre le matériau 1 (resp 2.) en raison d'un état de surface trop lisse, non dégraissé, de porosités ou un mauvais choix colle-substrat (peu de possibilités de former des liaisons).

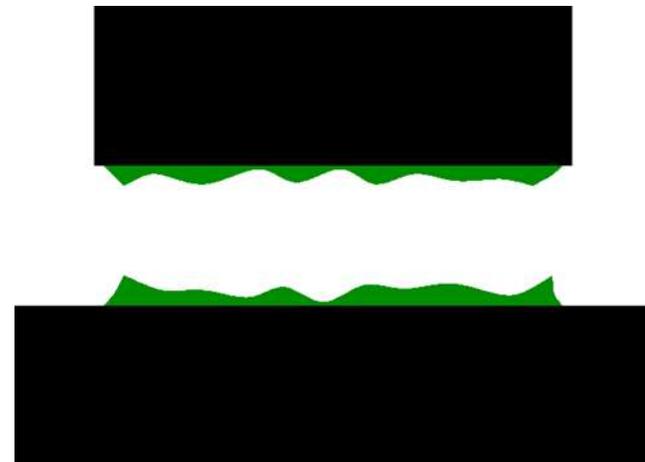


# Introduction

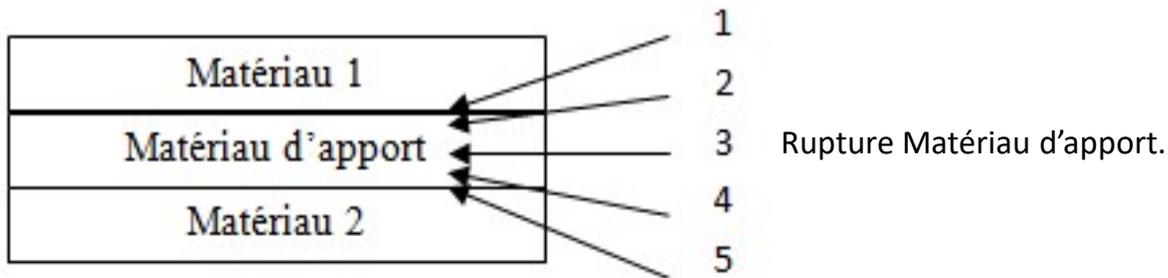


Rupture dans la zone 2, 4 ou même 3 peut être due à

- une polymérisation partielle (solvant non évacué, température ou pression trop basse) ou
- un affaiblissement des propriétés mécaniques suite à la formation des interfaces



# Introduction



La rupture dans la région 3 suggère que la colle est moins résistante que les interfaces formées : cela peut notamment se produire lorsque l'interface est caractérisée par des liaisons primaires (fortes) tandis que la cohésion du polymère est assurée par des liaisons secondaires (plus faibles) = polymère non réticulé

De façon générale, l'étude des interfaces s'appuie sur la thermodynamique  
⇒ Thermodynamique de l'interface

# Plan

- Introduction
- Thermodynamique de l'interface
- Notions de mouillabilité
- Notions de collage

# Thermodynamique de l'interface

## Equilibres de phases (en volume)

La phase d'équilibre à une T donnée est déterminée par l'énergie libre de chaque phase en fonction de la T,

Par exemple, pour la solidification:

$$G_l(T) = H_l(T) - TS_l(T) \text{ (Phase liquide)}$$

$$G_s(T) = H_s(T) - TS_s(T) \text{ (Phase solide)}$$

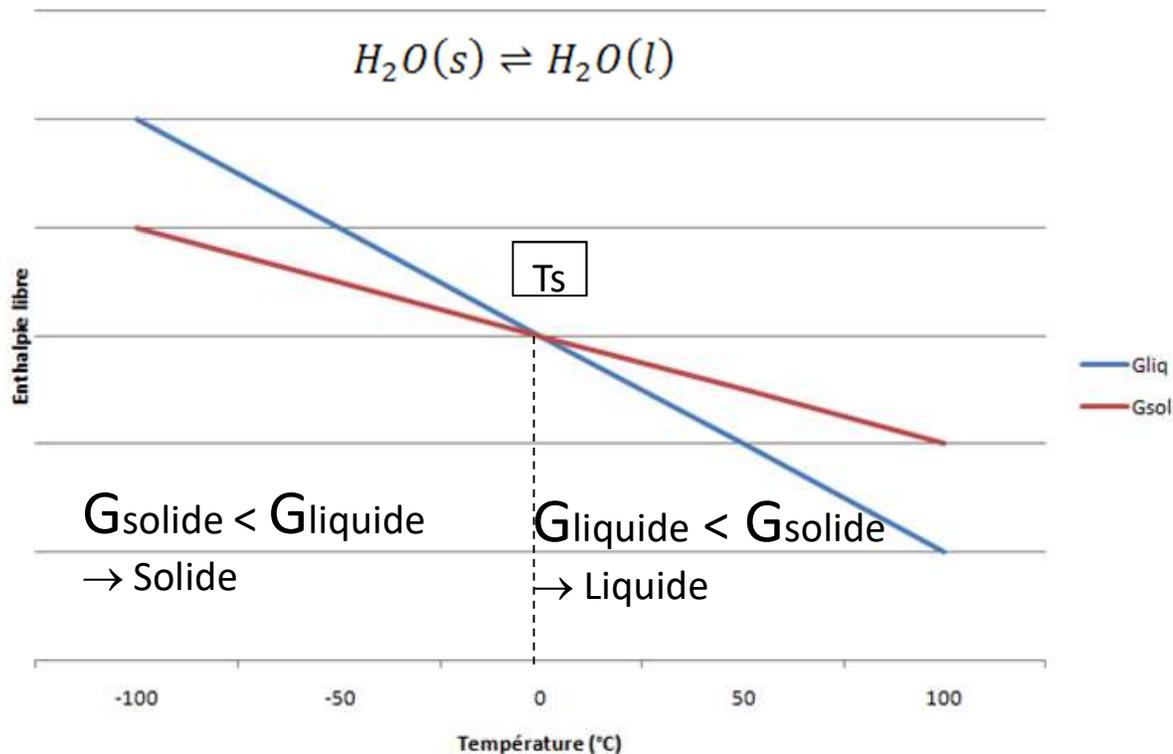
où G: enthalpie libre (J/mole), H: enthalpie (J/mole) et S: entropie (J/mole\*K)

En supposant qu'autour de la température de fusion  $T_s$ , H et S sont constants, l'énergie libre G est une droite décroissante en fonction de T.

Comme  $S_l > S_s \Rightarrow$  la pente de la droite relative au liquide est supérieure à celle pour le solide.

# Thermodynamique de l'interface

## Equilibres de phases (en volume)



**Minimum d'énergie  $\Rightarrow$  Phase stable**

La phase solide est donc stable à basse température tandis que la phase liquide existe pour  $T > T_s$  (point de fusion).

# Thermodynamique de l'interface

## Equilibres de phases

Mais on a considéré que l'enthalpie libre  $G$  du système était exclusivement d'origine volumique

$$G \approx \sum_{i=1}^n V_i G_{V,i}$$

$V_i$  est le volume de la phase  $i$  ( $\text{m}^3$ )

$G_{V,i}$  est l' énergie libre volumique de la phase  $i$  ( $\text{J}/\text{mole} \cdot \text{m}^3$ )

Or, il faudrait tenir compte de toutes les contributions à l'énergie libre et, en particulier, de l'**énergie des interfaces**.

# Thermodynamique de l'interface

## Equilibres de phases

Il faudrait tenir compte de toutes les contributions à l'énergie libre et, en particulier, de l'**énergie des interfaces**.

$$G = \sum_{i=1}^n V_i G_{V,i} + \sum_{j=1}^m A_j G_{S,j}$$

Où  $G_{V,i}$  est l'énergie libre volumique de la phase  $i$  (en J/mole.m<sup>3</sup>),

$G_{S,j}$  est l'énergie libre surfacique de la phase  $j$  (en J/mole.m<sup>2</sup>),

$V_i$  est le volume de la phase  $i$  (en m<sup>3</sup>) et

$A_j$  est l'aire de l'interface  $j$  (en m<sup>2</sup>).

En supposant que la géométrie des phases est sphérique, on a

$$V_i = \frac{4}{3}\pi r_i^3$$

$$S_j = 4\pi r_j^2$$

$$r_i = r_j$$

# Thermodynamique de l'interface

## Equilibres de phases

Dans le cas monophasé, on a :

$$G = V_1 G_{V,1} + A_1 G_{S,1}$$

$$G = \frac{4}{3} \pi r_1^3 G_{V,1} + 4\pi r_1^2 G_{S,1}$$

Soit  $p$ , le rapport des contributions surfaciques et volumiques:

$$p = \frac{4\pi r^2 G_S}{\frac{4}{3} \pi r^3 G_V} = \frac{3 G_S}{r G_V}$$

→ Le terme surfacique est prédominant lorsque  $r \downarrow\downarrow$ .

Dans le cas du collage, la thermodynamique des interfaces doit être prise en compte pour deux raisons :

- Le **rapport surface-volume** est grand
- C'est cette thermodynamique des interfaces qui guident la *spontanéité* des interactions entre domaines

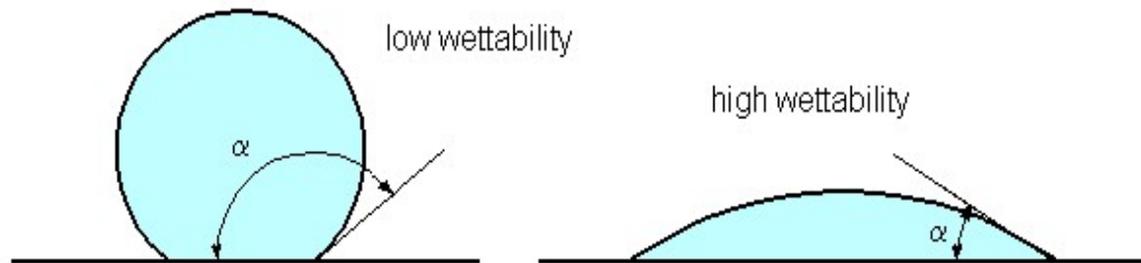
# Plan

- Introduction
- Thermodynamique de l'interface
- Notions de mouillabilité
- Notions de collage

# Notions de mouillabilité

Les interfaces jouent un rôle important

→ La mouillabilité résulte de la minimisation de l'énergie surfacique entre 3 milieux : solide, liquide et gaz



Selon l'angle de contact  $\alpha$ ,

- Si  $\alpha < 90^\circ$ , le liquide mouille le solide.
- Si  $\alpha = 0^\circ$ , la mouillabilité est parfaite.
- Si  $180^\circ > \alpha > 90^\circ$ , le liquide est plutôt non mouillant.

Dans le cas extrême  $\alpha = 180^\circ$ , la mouillabilité est nulle.

# Notions de mouillabilité

Au niveau de l'énergie libre du système, nous considérons l'énergie d'interface totale :

$$G = A_{l-g}G_{l-g} + A_{l-s}G_{l-s} + A_{s-g}G_{s-g}$$

Où A représente l'aire de contact (en m<sup>2</sup>), G est l'énergie d'interface (en J/m<sup>2</sup>), les indices s, l et g sont respectivement liés au solide, au liquide et au gaz.

$$A = A_{s-g} + A_{l-g} + A_{s-l} \quad (\text{L'aire de contact globale})$$

$$dG = 0 \quad (\text{à l'état d'équilibre})$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial G}{\partial A_i} dA_i \quad (\text{différentielle totale exacte de G})$$

# Notions de mouillabilité

$$G = A_{l-g}G_{l-g} + A_{l-s}G_{l-s} + A_{s-g}G_{s-g}$$

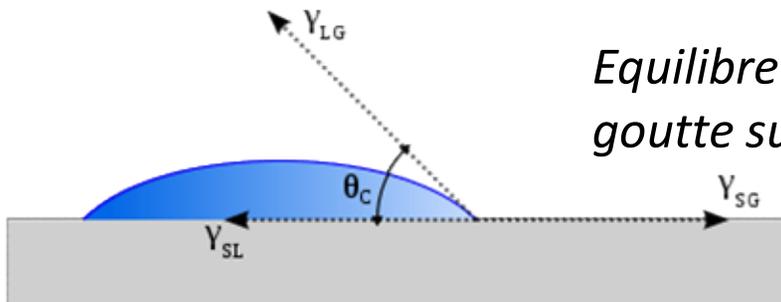
$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial G}{\partial A_i} dA_i$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial A_{l-s}} \right)_{T,P} = G_{l-s} \equiv \gamma_{l-s} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial A_{l-g}} \right)_{T,P} = G_{l-g} \equiv \gamma_{l-g} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial A_{s-g}} \right)_{T,P} = G_{s-g} \equiv \gamma_{s-g}$$

où  $\gamma_{x-y}$  est l'énergie de l'interface x-y (J/m<sup>2</sup>)

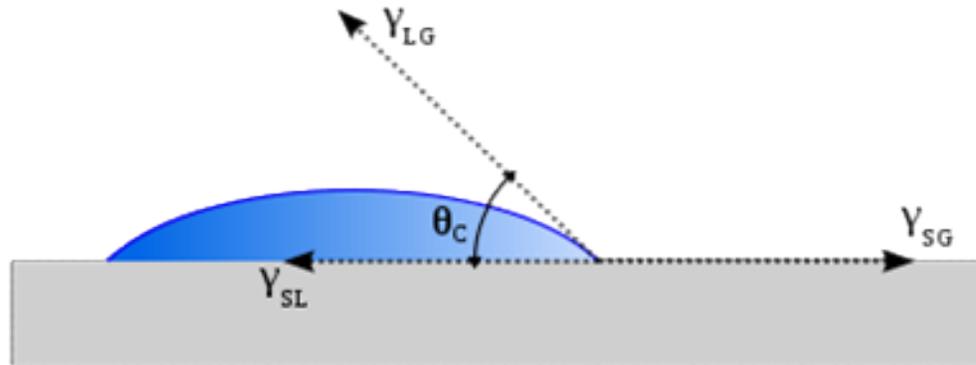
$$\gamma = \frac{[J]}{[m^2]} = \frac{[N][m]}{[m^2]} = \frac{[N]}{[m]}$$

L'énergie interfaciale prend aussi le nom de tension de surface.



*Equilibre des tensions de surface pour une goutte sur un solide en présence d'un gaz*

# Notions de mouillabilité



Matériau	Symbole	Tension de surface $\gamma_{s-g}$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Alumine (à 1500 °C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050
Silice (à 23°C)	SiO <sub>2</sub>	259
Aluminium (à 660 °C)	Al	873
Polystyrène	PS	41
Polyisoprène (cis)	NR	31
Polychlorure de vinyle	PVC	41

La tension de surface des polymères est liée à l'énergie cohésive du matériau par la relation empirique :

$$\gamma_{s-g} = 0.75 e^{\frac{2}{3} e_{coh}}$$

# Notions de mouillabilité

Pour un polymère, la tension superficielle  $\uparrow$  si  $M_n \uparrow$ .

En effet, si  $M_n \uparrow$  :

- le rapport entre les nombres de groupements de terminaison et de groupements latéraux  $\downarrow$ .
- la mobilité accrue des chaînes plus petites peut mener à des différences de structures. Les groupements les moins énergétiques ont tendance à s'accumuler à la surface du polymère.

$$\gamma_{s-g} = \gamma_{\infty} - \frac{k_e}{M_n^{\frac{2}{3}}}$$

$k_e$  est une constante

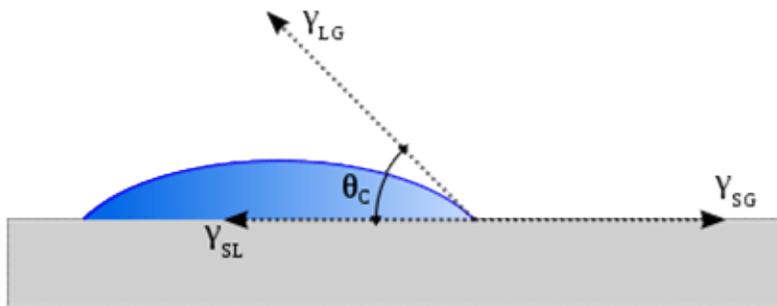
$\gamma_{\infty}$  est la valeur de tension de surface du polymère équivalent de poids moléculaire infini.

Si  $T \uparrow$ , la tension superficielle des polymères  $\downarrow$ . Pratiquement, on a en valeur absolue,

$$\frac{d\gamma_{s-g}}{dT} \approx 0.05 \frac{mJ}{m^2 K}$$

# Notions de mouillabilité

## Equilibre des tensions



$$\gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta = \gamma_{s-g} \quad (\text{équilibre horizontal})$$

$$\theta = \arccos \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} \quad (\text{L'argument varie de -1 à 1})$$

L'angle de contact est d'autant plus faible (la mouillabilité élevée) que l'argument est proche de 1  $\rightarrow \gamma_{s-g} \gg \gamma_{s-l}$ . Dans ce cas, le liquide tend à mouiller fortement le solide pour diminuer l'énergie libre du système.

La limitation vient de l'interface liquide-gaz si cette dernière est plus énergétique que l'interface solide-gaz ( $\gamma_{l-g} > \gamma_{s-g}$ ).

$\gamma_{s-g}$	$\gamma_{s-l}$	$\gamma_{l-g}$	$\theta$	Mouillage
100	10	90	0	Parfait
100	10	150	53°	Partiel
100	150	100	120°	Faible
100	150	50	180°	Nul

# Plan

- Introduction
- Thermodynamique de l'interface
- Notions de mouillabilité
- Notions de collage

# Notions de collage

## Introduction

Matériau à coller = substrat,

Matériau d'apport = colle qui peut être :

- soit un polymère en solution (problème de mouillabilité)
- soit un polymère thermodurcissable, thermoplastique ou un caoutchouc (problème des interactions à l'interface substrat-colle)

La polymérisation in-situ peut aussi être utilisée pour assurer le collage.

# Notions de collage

## Mécanisme d'adhésion

L'adhésion entre deux surfaces peut résulter de plusieurs mécanismes éventuellement cumulables :

- La formation de liaisons chimiques
- L'inter-diffusion de molécules à l'interface
- La liaison mécanique (par effet bouton-pression, accrochage mécanique)

La formation de liaisons chimiques est conditionnée par la réactivité des espèces en présence. La nature des liaisons influence fortement la force adhésive. La formation de liaisons primaires (covalentes ou ioniques) est souhaitable en collage.

# Notions de collage

## Mécanismes d'adhésion

L'**inter-diffusion** se produit le plus souvent pour des **polymères entre eux** même si elle est théoriquement possible à plus haute température pour des métaux ou des céramiques.

En diffusant, l'un dans l'autre, les matériaux assemblés par collage ne présentent plus une frontière franche à leur interface initiale.

→ La rupture de l'assemblage ne se fait pas forcément le long de cette ancienne interface.

# Notions de collage

## Mécanismes d'adhésion

Une contamination de surface (saletés...) peut empêcher la bonne adhésion de la colle sur le substrat.

Le nettoyage permet le contact substrat-colle en éliminant les impuretés. Une attaque chimique (cas de l'aluminium: détruit la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de passivation) permet de modifier l'interface d'équilibre entre le substrat et le milieu.

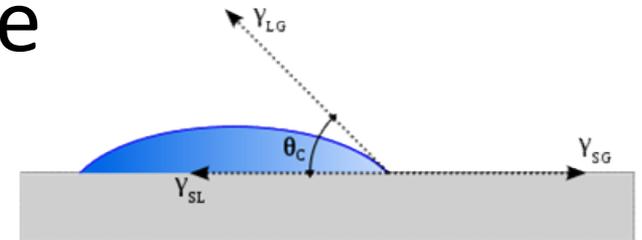
→ L'interface peut devenir plus rugueuse (surface spécifique supérieure)

→ L'interface est potentiellement plus réactive (dé-passivation - repassivation).

L'attaque chimique influence aussi l'intensité des liaisons mécaniques car un effet de bouton-pression peut se produire.

# Notions de collage

## Mécanisme d'adhésion



Considérons le mouillage d'une surface plane d'aire  $S_i$  par une goutte de liquide

Equilibre de la goutte à l'état initial  $\rightarrow \theta = \arccos \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} = \arccos \frac{50 - 20}{100} = 72.54^\circ$

$\Rightarrow$  Le mouillage est partiel

En modifiant la surface (rugosité  $\uparrow$ ), on modifie l'aire de contact du solide avec l'environnement.

Au départ :  $S_i = eL$    
 $\xrightarrow{\text{Largeur en m de la surface du solide}}$    
 $\xrightarrow{\text{Longueur en m de la surface du solide}}$

A l'état attaqué (piqûres cylindriques de profondeur:  $500 \mu\text{m}$  et diamètre:  $5 \mu\text{m}$  espacés tous les  $100 \mu\text{m}$ )

$$S_f = S_i + 5\pi \cdot 10^{-6} * 500 \cdot 10^{-6} * \frac{L}{100 \cdot 10^{-6}} * \frac{e}{100 \cdot 10^{-6}} = 1.25 \pi eL$$

$\rightarrow$  Augmentation de la surface de contact de 25%

# Notions de collage

## Mécanisme d'adhésion

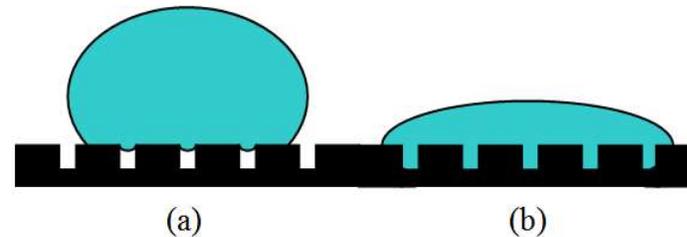
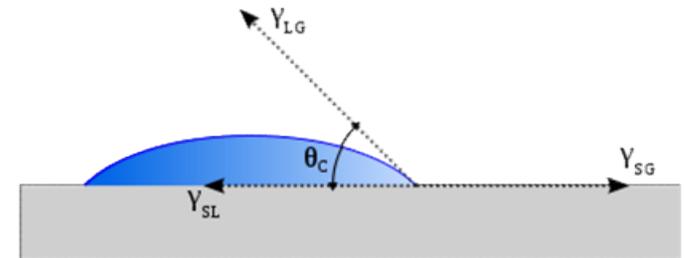
Si  $\gamma_{s-l} = 20 \text{ N/m}$  et  $\gamma_{s-g} = 50 \text{ N/m}$

$\Rightarrow \gamma_{s-l} < \gamma_{s-g}$ ,

→ L'augmentation de la surface de contact du solide est à l'avantage du liquide.

→ Il se produit alors une transition du mécanisme de mouillage:

Cassie-Baxter (a) / Wenzel (b).



L'accroissement d'énergie libre lié à la modification de la surface du solide est donné par :  $\Delta G = (S_f - S_i)\gamma_{s-?} = 0.25\pi eL \gamma_{s-?}$

Cet accroissement est plus petit si le liquide remplit les cavités et non l'air.

$\Rightarrow$  Les gouttes ont tendance à coalescer et l'angle de mouillage diminue

# Notions de collage

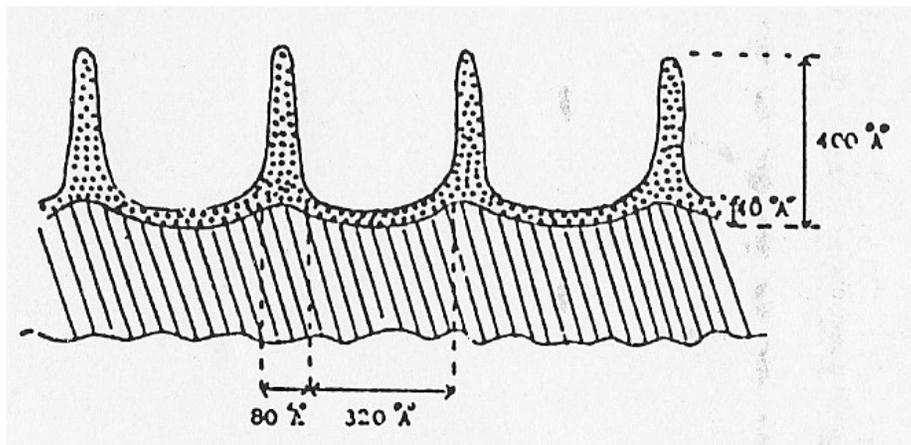
## Exemple : Collage de l'aluminium

≠ attaques chimiques permettent de préparer l'aluminium au collage.

L'objectif est de nettoyer la surface de sa couche oxydée et d'attaquer le métal en profondeur dans le but de former une structure rugueuse.

→ On passe d'une couche d'oxyde d'épaisseur constante (20-50 nm) à une couche remplie de cavités profondes d'environ 40 nm.

→ Le collage de l'aluminium concerne plutôt l'adhésion d'une couche de colle sur l'oxyde d'aluminium.



(Etat de surface de l'aluminium après attaque sulfo-chromique)

# Notions de collage

## Adhésifs

On distingue  $\neq$  types d'adhésifs selon leur degré de polymérisation initial (polymères qui existent avant le collage vs polymères qui sont formés pendant le collage)

- Polymère en **solution** dans un solvant (qui s'évapore ou qui diffuse)
- Polymère en **émulsion** (dispersion dans l'eau). L'eau doit pouvoir diffuser.  
Exemple : Colle à bois ou à carton
- **Adhésif fluide** (fondu grâce à la température). Il s'agit le plus souvent d'un polymère semi-cristallin. Exemple : Colle Hot Melt
- **2 composants** qui polymérisent pendant le collage. La colle est formée d'un polymère thermodur. Exemples : Colles époxy, polyuréthane, polyester.
- Colles **mono-composantes** dont le monomère réagit avec l'air (SuperGlue) ou l'humidité ambiant(e). Ce type de colle ne convient pas pour coller de grandes surfaces car elle n'a pas accès à l'air ou à de l'humidité (sauf surfaces mouillées).