

# Le comportement non adhérent et adhésif des compositions silicones

Gilbert Schorsch

## Introduction

Dans le vitrage extérieur collé et dans la Pyramide du Louvre en particulier, les silicones réalisent, de manière fort discrète, le collage du verre sur la structure métallique du bâti.

Ces applications récentes illustrent la confiance des architectes dans les mastics silicones. Ceux-ci assurent en effet le niveau d'adhérence nécessaire et garantissent en même temps sa pérennité.

A l'opposé, des formulations de silicones, dont les constituants de base sont assez voisins de ceux des mastics employés dans le bâtiment, sont utilisées pour la prise d'empreinte et pour le moulage\*. Pour ces dernières applications, les industriels et les artisans affichent une confiance tout aussi totale dans ce que l'on pourrait appeler le pouvoir séparateur des silicones.

Cette contradiction ne manque d'ailleurs pas de troubler parfois l'image des silicones aux yeux des utilisateurs potentiels.

Il m'appartient de vous montrer que cette contradiction n'est qu'apparente et de vous expliquer comment les fabricants, au fil des ans et à mesure qu'ils prenaient conscience du comportement particulièrement original des silicones, ont su contrôler leur niveau d'adhésion pour les adapter aux exigences de plus en plus pointues des utilisateurs.

Mon exposé sera divisé en trois parties (tableau I)

Un bref rappel initial de la nature et de la structure des produits utilisés m'a paru utile pour permettre à ceux qui ne sont pas assez familiarisés avec les silicones de suivre l'argumentation développée.

Il m'a semblé intéressant de présenter le contrôle de l'adhésion à deux niveaux différents et de distinguer deux situations :

- celle des huiles linéaires non réactives,
- celle des huiles réactives qui aboutissent à la formation de réseaux.

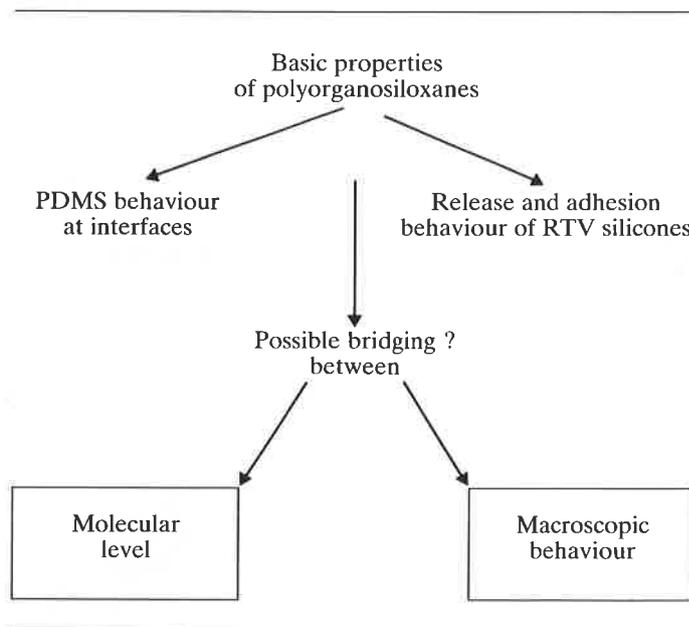
C'est pourquoi j'ai retenu de parler brièvement, dans la deuxième partie, du mouillage ou de l'étalement d'une macromolécule linéaire de polydiméthylsiloxane sur une surface solide. C'est de lui que dépend, en effet, la mise en contact initiale du polymère avec le substrat.

Dans la dernière partie enfin, je décrirai plus en détail les bases de la formulation et du contrôle du niveau d'adhésion des élastomères vulcanisables à froid de type acétoxy.

En m'appuyant sur l'expérience industrielle accumulée par Rhône-Poulenc et sur quelques études récentes plus fondamentales

\* Comme le démontre la réalisation récente de la voûte de la Caune de l'Arago sur le site de Tautavel dans les Pyrénées-Orientales.

TABLEAU I. – Scope of the presentation.



tales qui m'ont paru intéressantes, je souhaiterais vous montrer comment la structure des produits et leur comportement moléculaire permettent d'interpréter et de comprendre les propriétés macroscopiques des compositions appliquées.

## 1<sup>re</sup> partie : Rappel des propriétés moléculaires des polyorganosiloxanes

L'industrie des silicones se consacre exclusivement à la production des organochlorosilanes, puis à la valorisation des dérivés de cette famille de composés extrêmement réactifs, dans des compositions plus ou moins complexes (tableau II).

En effet, en faisant varier simultanément le nombre d'atomes de chlore fixés sur le silicium et la nature du substituant R, l'industrie produit et utilise simultanément :

- des huiles linéaires, sur lesquelles peuvent éventuellement être fixées en bout de chaîne, ou dans la chaîne, quelques fonctions réactives permettant d'élaborer par la suite des réseaux élastomériques plus ou moins lâches.

- des résines, qui sont des oligomères tridimensionnels plus ou moins réticulés, qui durcissent en formant des réseaux relativement denses,
- des silanes enfin qui, dans l'industrie des silicones, remplissent une triple fonction :
  - d'agents de réticulation des chaînes,
  - d'agents de couplage de la charge,
  - de primaire d'adhésion.

La structure et le comportement d'une chaîne linéaire de PDMS est résumée figure 1.

Les données conformationnelles du squelette de la chaîne :

- grande distance interatomique Si-O : 1,65 Å,
- grande ouverture de l'angle de liaison Si-O-Si : 142°,
- absence de substituants sur l'oxygène,

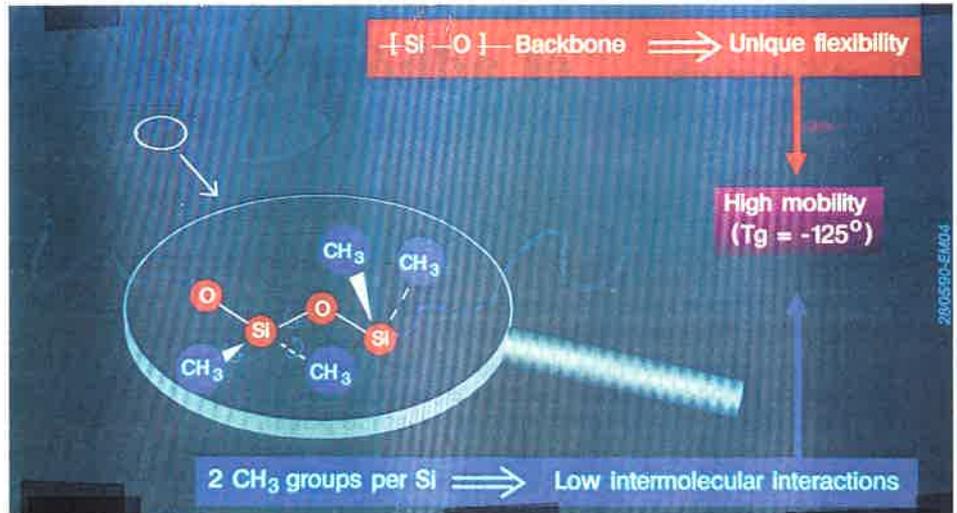


FIGURE 1. - Properties of linear polydimethylsiloxanes.

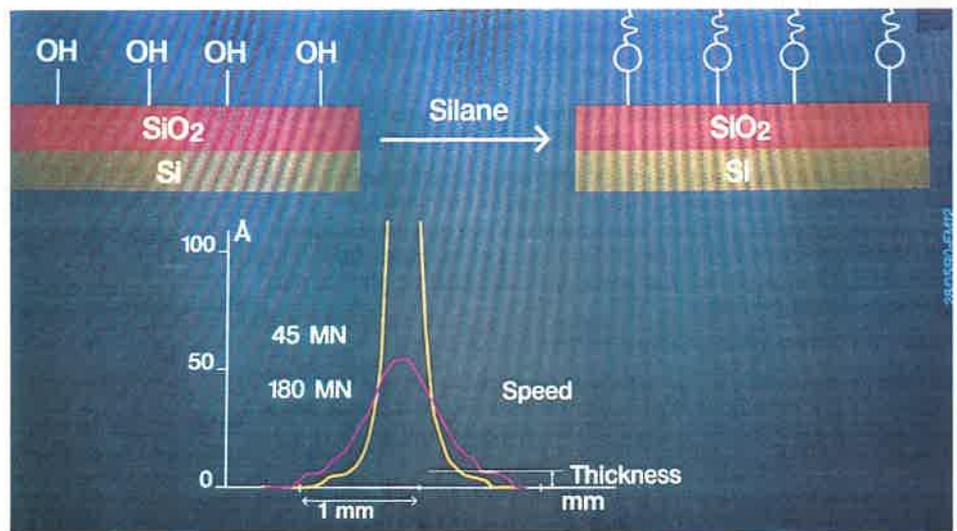


FIGURE 2. - Physical understanding of spreading (cf. de Gennes and coll., Collège de France). Molecular behaviour of PDMS drops on SiO<sub>2</sub> surfaces.

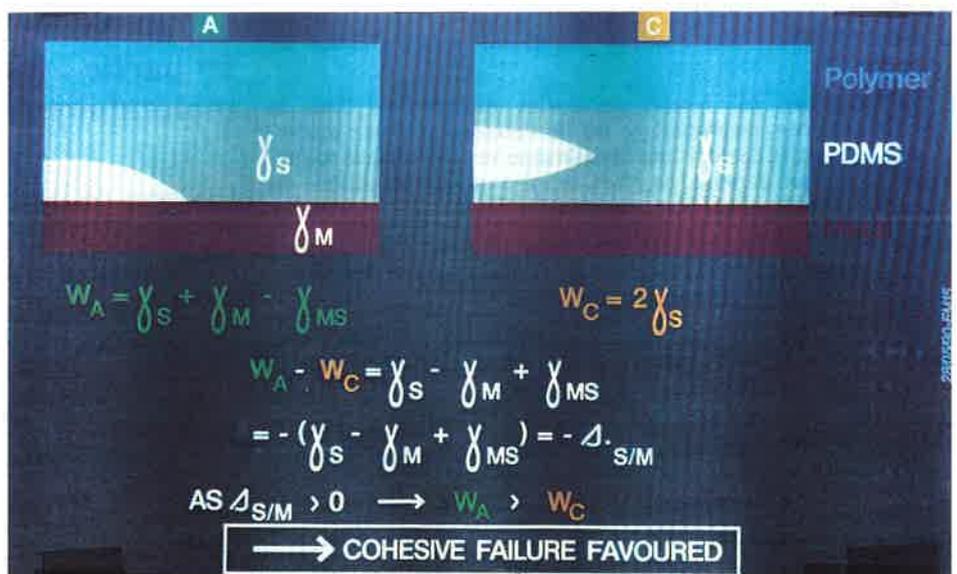
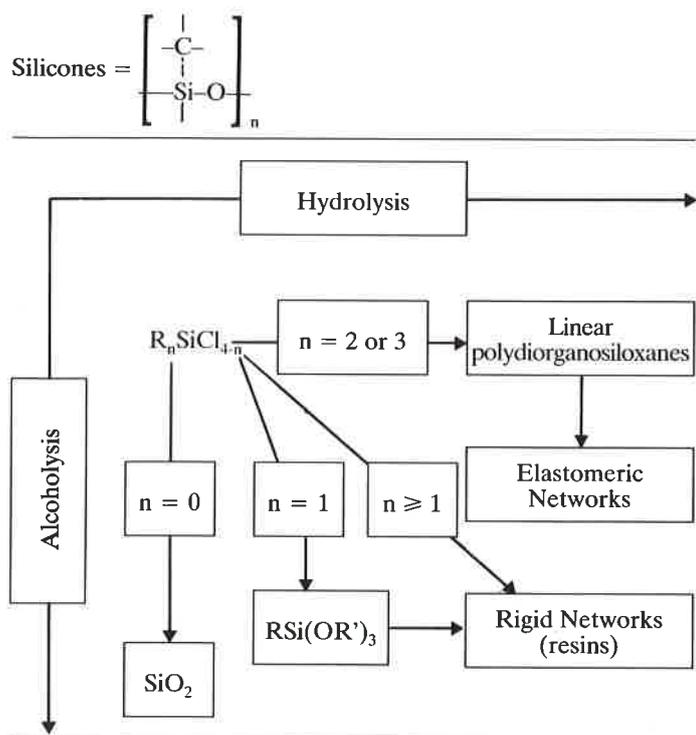


FIGURE 3. - Theoretical aspects of demoulding with PDMS.

TABLEAU II. – The raw materials for silicones.

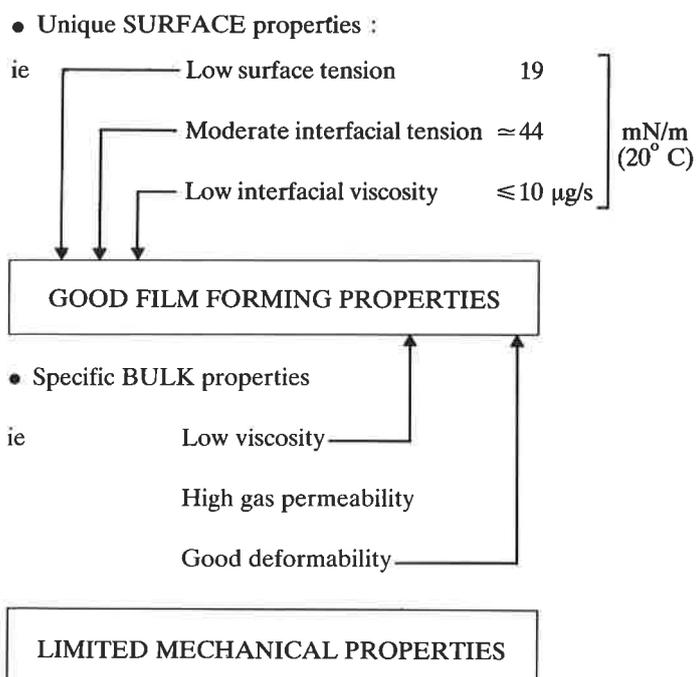


conduit à une grande flexibilité, c'est-à-dire à des niveaux d'énergie très voisins pour les diverses conformations possibles et donc à une facilité d'orientation ou d'adaptation des chaînes.

Les deux groupements méthyle sur l'atome de Si limitent les forces dispersives d'attraction ou les durées de contact entre deux chaînes voisines.

La combinaison de la grande flexibilité du squelette avec l'extrême faiblesse des interactions moléculaires conduit à une très grande mobilité de la chaîne. Le grand volume molaire ou la très basse température de transition vitreuse mesurés constituent la manifestation expérimentale de cette mobilité.

TABLEAU III. – Conséquences of that mobility.



Les conséquences pratiques de cette mobilité sont doubles mais pas entièrement pour l'utilisateur (tableau III) :

– des facilités de mouillage, d'étalement et de formation de films aux interfaces et, d'une manière plus générale, des conditions de mise en œuvre relativement aisées,

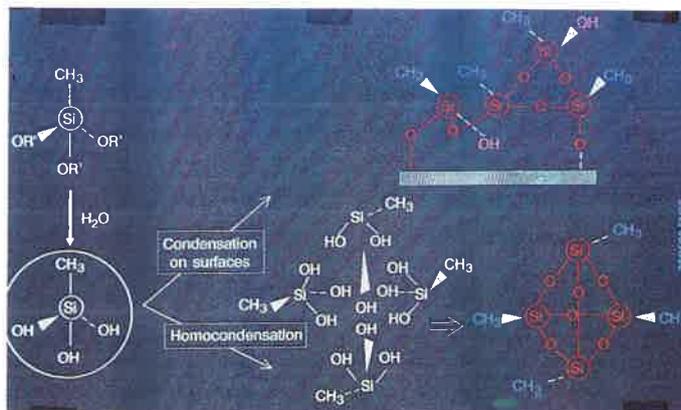
– par contre, des propriétés mécaniques relativement limitées des films ou des pièces obtenus.

A l'opposé, les alcoxysilanes qui se trouvent dans les compositions à base de silicones ont la possibilité de se condenser sur les surfaces portant des groupements hydroxyles (tableau IV).

Mais les silanes, sous l'effet de l'humidité atmosphérique qui pénètre dans les huiles grâce à leur grand volume molaire, peuvent s'hydrolyser puis s'autocondenser pour donner des structures en forme de cage.

Il faut comprendre, qu'avec l'augmentation du nombre de liaison Si-O et la diminution concomitante du nombre de groupements méthyle par molécule, ces oligomères formés voient leur polarité et donc leur capacité d'interaction avec les surfaces polaires augmenter.

TABLEAU IV. – Hydrolysis and condensation of silanes in the bulk or on the surface.



## 2<sup>e</sup> partie : Comportement d'une chaîne de PDMS à une interface solide

Il m'a paru raisonnable de limiter ma présentation au contrôle de l'adhésion des PDMS sur des surfaces non polymères, c'est-à-dire des surfaces où l'interdiffusion n'est pas possible.

Dans cette optique, je souhaiterais attirer votre attention sur les études du mouillage sec et d'étalement de chaînes linéaires non réactives de PDMS sur des surfaces modèles, par les équipes travaillant autour de P.G. de Gennes au Collège de France.

Des huiles linéaires sont déposées sur des surfaces modèles de haute et de faible énergie, obtenues respectivement par oxydation de wafers de silicium, puis par traitement aux silanes des silanols de surface (figure 2).

La vitesse d'étalement peut être caractérisée par le coefficient de diffusion moléculaire.

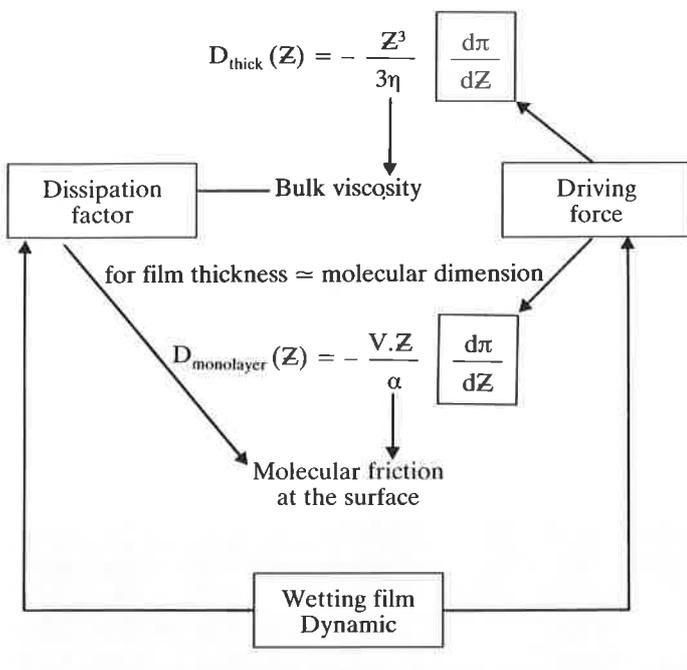
Les spécialistes du mouillage sont obligés de considérer deux régimes d'étalement, c'est-à-dire deux expressions du coefficient de diffusion qui est toujours piloté par le gradient de la pression de disjonction du liquide qui peut être assimilé à un gradient de concentration (tableau V).

Pour les films épais, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur est supérieure à la dimension moléculaire de la chaîne, c'est la viscosité

TABLEAU V. Spreading speed (cf. P.-G. de Gennes & coll.).

Diffusion coefficient

→ for film thickness  $\gg$  molecular dimension :



de la masse, c'est-à-dire les interactions chaîne/chaîne, qui s'opposent à l'étalement du film.

Pour les films moléculaires, que l'on obtient en déposant une microgoutte de quelques  $10^{-6}$  mL, où qui se forment en avant du film précurseur, c'est au contraire le coefficient de friction chaîne/surface qui s'oppose à l'étalement de la goutte.

Ces observations me paraissent particulièrement intéressantes. En effet, la viscosité du film, qui est l'expression de sa cohésion, et le coefficient de friction de la chaîne sur la surface qui, de son côté, détermine le niveau d'adhésion, interviendront directement, mais malheureusement en sens opposé, dans le contrôle de l'adhésion du film de PDMS sur une surface.

L'évolution chronologique des silicones utilisés pour le démoulage des élastomères ou des matières plastiques illustre concrètement les phénomènes superficiels que nous venons de décrire.

A l'origine, les producteurs proposaient des huiles linéaires.

De l'huile PDMS était pulvérisée sur le moule chaud, sous forme d'aérosol ou d'émulsion. Après injection de l'élastomère, le PDMS formait un film liquide de quelques dixièmes de mm entre le moule et l'élastomère. Pour prévoir le comportement du système à l'ouverture du moule et en particulier la localisation de la rupture au démoulage, il suffit de comparer l'énergie de cohésion du PDMS aux énergies d'adhésion du PDMS respectivement au moule puis à l'élastomère (figure 3).

L'énergie d'adhésion  $W_A$  est tout simplement égale à :

$$W_A = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{MS}$$

L'énergie de cohésion  $W_C$  du PDMS est égale à :

$$W_C = 2\gamma_S$$

En faisant la différence  $W_C - W_A$ , nous trouvons :

$$\begin{aligned} W_C - W_A &= \gamma_S - \gamma_M + \gamma_{MS} \\ &= -(\gamma_M - \gamma_S - \gamma_{MS}) \end{aligned}$$

L'expression entre parenthèses n'est autre que le coefficient d'étalement du silicone sur le moule.

Celui-ci étant systématiquement positif, nous en déduisons que :

$$W_C - W_A < 0$$

c'est-à-dire que  $W_A > W_C$

C'est la rupture cohésive, consommant le moins d'énergie, qui se produira systématiquement.

De manière symétrique, et compte tenu que le PDMS s'étale sur tous les polymères, à l'exception des polymères fluorés, nous trouvons  $W_B > W_C$ .

Ces résultats théoriques montrent que ce sont les faibles interactions PDMS/PDMS comparativement aux interactions PDMS avec les surfaces, qui expliquaient l'intérêt des PDMS dans le démoulage. Ce sont elles aussi qui expliquent, en définitive, l'étalement spontané des huiles linéaires.

La pratique industrielle n'a pas pu malheureusement se satisfaire de cette situation.

En effet, la rupture cohésive, prévue théoriquement et vérifiée dans la pratique, n'est industriellement pas satisfaisante. Elle a un double inconvénient :

- elle entraîne une consommation d'huile et nécessite, de ce fait, des applications répétées au bout de quelques cycles de moulage,
- l'huile entraînée par le polymère perturbe les travaux de finition, en particulier la peinture des pièces.

Pour ces raisons, les producteurs de silicones, pour déplacer la cohésion à l'interface polymère/PDMS, ont été amenés à proposer des systèmes semi-permanents ou permanents pour lesquels l'incorporation de résines de type MQ, ou plus réactives encore, a progressivement augmenté l'adhésion et la cohésion du film de silicone.

En résumé, il est actuellement bien admis qu'un bon démoulage, dans les conditions industrielles, nécessite de fait simultanément un bon accrochage de l'agent de démoulage à la surface du moule et une bonne cohésion de cette couche.

### 3<sup>e</sup> partie : Le contrôle de l'adhérence avec les élastomères vulcanisables à froid de type acétoxy

Nous venons de voir que les huiles PDMS, de par la faiblesse de leurs interactions moléculaires, ont une cohésion, c'est-à-dire des propriétés mécaniques limitées.

A côté de l'introduction de résines déjà évoquée, l'amélioration des propriétés mécaniques, ou le renforcement, peut se faire soit par l'introduction de silice, soit par la formation de réseaux (tableau VI).

Rhône-Poulenc a déposé, en 1958, les premiers brevets sur les mastics acétoxy, réticulables sous l'action de la vapeur d'eau et continue à travailler sur cette famille de produits, comme nous le verrons.

Des chaînes linéaires  $\alpha$ ,  $\omega$  dihydroxylées sont traitées par un excès d'acétoxysilanes avec dégagement d'acide acétique.

Sous l'action de la vapeur d'eau, les chaînes réticulent avec formation d'un réseau élastomérique relativement lâche.

Si nous examinons maintenant les emplois industriels des élastomères vulcanisables à froid, nous constatons qu'ils se classent grossièrement en deux grands types d'applications qui exigent, comme nous l'avons déjà dit, des propriétés d'adhésion apparemment opposées (tableau VII).

TABLEAU VI. – Controlled network formation for RTV silicones.

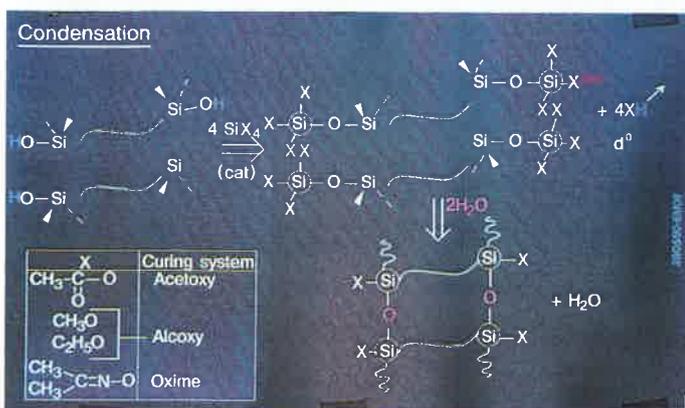


TABLEAU VII. – Main applications for RTV - Silicones.

Adhesion	Release
<b>Sealing/water-proofing</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Glazing, and framing Ex : double and structural glazing, aquarium and show cases</li> <li>Caulking</li> </ul> <b>Gasketing</b> Ex : car industry	<b>Interlayering/deconnecting</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Protectors for adhesive surfaces (labels, wall papers...)</li> <li>Release papers for baking</li> </ul> <b>Moulding</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Moulding of silicones</li> <li>Silicone moulds</li> </ul>

– D'un côté le collage de vitrages, les joints d'étanchéité et de dilatation, le calfreutrage ou le calfatage, exigent une bonne adhésion des silicones sur les parties à assembler.

– De l'autre, le moulage, pour lequel l'élastomère silicone est tantôt matière à mouler, tantôt matière constitutive du moule, et le traitement anti-adhérent des papiers utilisés pour la protection des étiquettes ou pour la cuisson, exigent au contraire un bon pouvoir séparateur des surfaces en présence.

Il est intéressant d'examiner de plus près les formulations industrielles effectivement vendues, c'est-à-dire celles pour lesquelles le verdict des utilisateurs est sans appel, même si l'on doit reconnaître que les développements correspondants se sont faits de manière plus ou moins empirique.

Dans la plupart des cas, ce sont davantage les conditions d'application que la nature des constituants de la formule qui conditionnent son comportement.

En effet, les applications qui exigent de l'adhésion font appel principalement à des compositions monoformulation (tableau VIII).

Dans les applications exigeant du pouvoir séparateur, ce sont, au contraire, les systèmes à deux formulations qui se sont progressivement imposés.

Les compositions monoformulation ont, en matière d'adhésion, un avantage technique indéniable. Elles réticulent sous l'action de l'humidité atmosphérique (figure 4).

Dans ces conditions, et sans rentrer dans le détail des calculs, il est facile de montrer que le volume de vapeur d'eau  $V_D$  diffusant dans la masse  $Se$  de l'huile, grâce à sa mobilité, est proportionnelle au temps de contact et à l'inverse de l'épaisseur de l'échantillon.

Le volume de vapeur d'eau  $V_R$ , nécessaire pour réticuler l'élastomère, est proportionnel, pour une composition donnée, à l'épaisseur  $e$  du dépôt.

Lorsque le volume de vapeur d'eau disponible correspond au volume de vapeur d'eau nécessaire, la réaction sera exploitée

TABLEAU VIII. – Developed solutions.

Adhesion	Release
<b>Mainly one component</b> <b>Reactive systems</b> <b>Example :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha, \omega</math>-dihydroxylated PDMS oils</li> <li>Alkoxysilanes</li> <li>Silica</li> <li>Catalyst</li> </ul>	<b>Mainly two components</b> <b>Reactive systems</b> <b>Example :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><b>Part A</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha, \omega</math>-dihydroxylated PDMS oils</li> <li>Silica</li> <li>Water</li> </ul> </li> <li><b>Part B</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\alpha, \omega</math>-trimethylsilylated PDMS Oils</li> <li>Polysilanes</li> <li>Catalyst</li> </ul> </li> </ul>

dans des conditions optimales et, dans ce cas, la durée de réticulation est proportionnelle au carré de l'épaisseur.

Ce qui veut dire que, si pour une épaisseur de 1 mm il faut attendre 4 h, il faudra attendre pour une épaisseur de 10 mm, 100 fois plus, c'est-à-dire 400 h.

En conséquence, la réticulation par la vapeur d'eau extérieure garantit des temps de contact entre le substrat et l'huile non encore réticulée d'autant plus longs que les joints seront plus épais.

A l'opposé, les systèmes à deux formulations, utilisés pour le moulage et pour lesquels l'applicateur exige obligatoirement une vitesse de prise rapide, conduiront à des temps de contact nettement plus courts entre des huiles peu visqueuses et le substrat, donc à un moins bon mouillage de celui-ci.

L'utilisation de têtes de dosage près du système d'application automatique se propose justement d'appliquer des huiles les moins visqueuses possibles.

L'incidence de la durée de réticulation sur l'énergie d'adhésion a été vérifiée au Centre du CNRS à Mulhouse par Mme Vallat et Mlle Decorse (figure 5). Une composition modèle à base d'huile  $\alpha, \omega$  dihydroxylée, de silane et de silice, a été appliquée, puis laissée exposée pendant des durées variables. Après exposition, elle est recouverte d'une plaque de verre.

Les énergies d'adhésion ont été mesurées en fonction de la vitesse de décollement sur le système complètement réticulé, c'est-à-dire après 12 heures.

Les droites obtenues montrent bien que l'adhésion est d'autant plus forte que les constituants du système modèle auront été mis plus rapidement au contact de la plaque de verre.

Mais la versatilité des silicones est telle qu'ils permettent d'aller plus loin. Dans les cas les plus difficiles, la composition silicone doit avoir un comportement véritablement ambivalent. Deux applications importantes des silicones illustrent cette obligation d'ambivalence :

- Dans les complexes adhésifs, l'enduction silicone doit adhérer fortement sur le papier à traiter, mais cette même enduction doit simultanément se décoller facilement de l'étiquette adhésivée (figure 6).

- De même dans les joints en forme, utilisés par exemple dans le double vitrage et pour l'étanchéité des couvre-culbuteurs, la composition doit adhérer sur la partie métallique sur laquelle elle est déposée pour maintenir le positionnement du joint. Mais simultanément un décollement et une ouverture sur la face opposée est nécessaire pour permettre une intervention facile à l'intérieur de la pièce (figure 7).

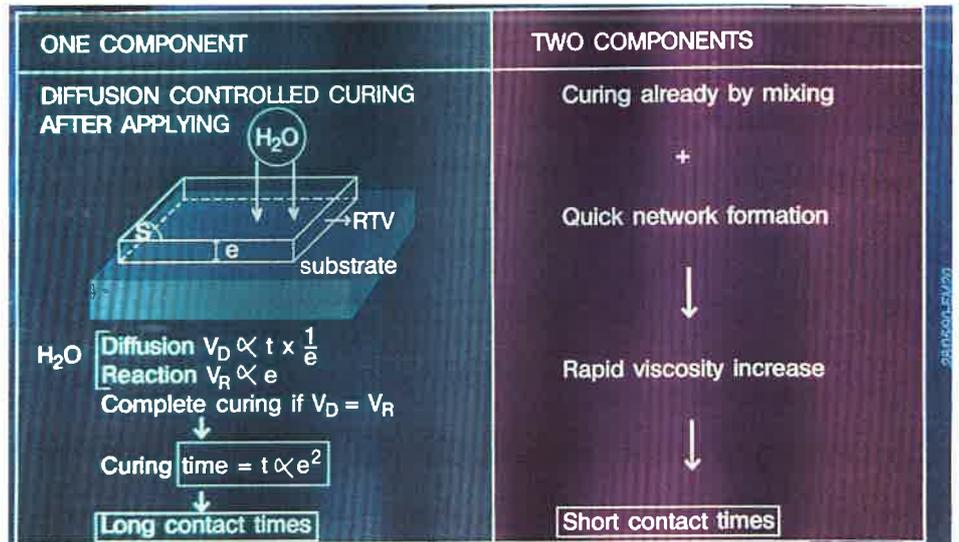


FIGURE 4. – Wetting of the substrate by the silicone oils.

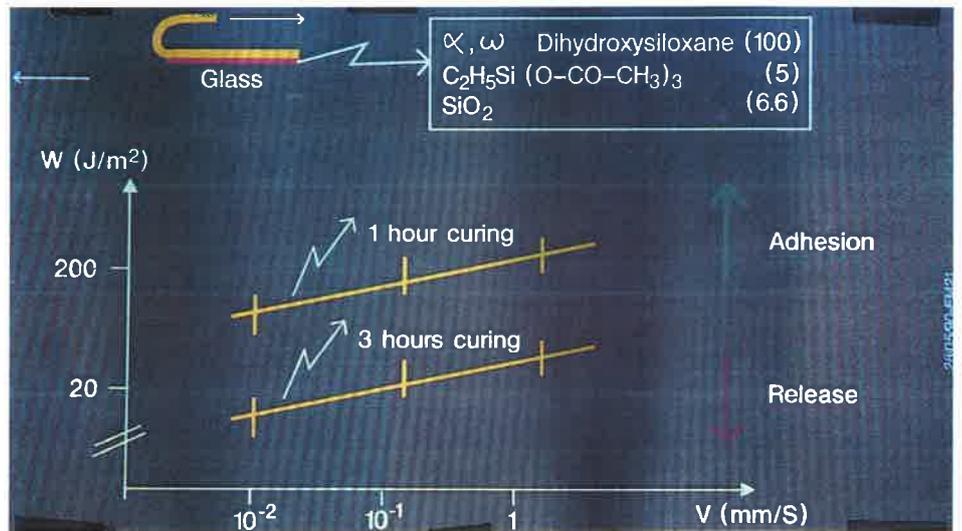


FIGURE 5. – Effect of the curing time on the adhesion energy (M.F. Vallat and C. Decorse, CRPCSS, Mulhouse).

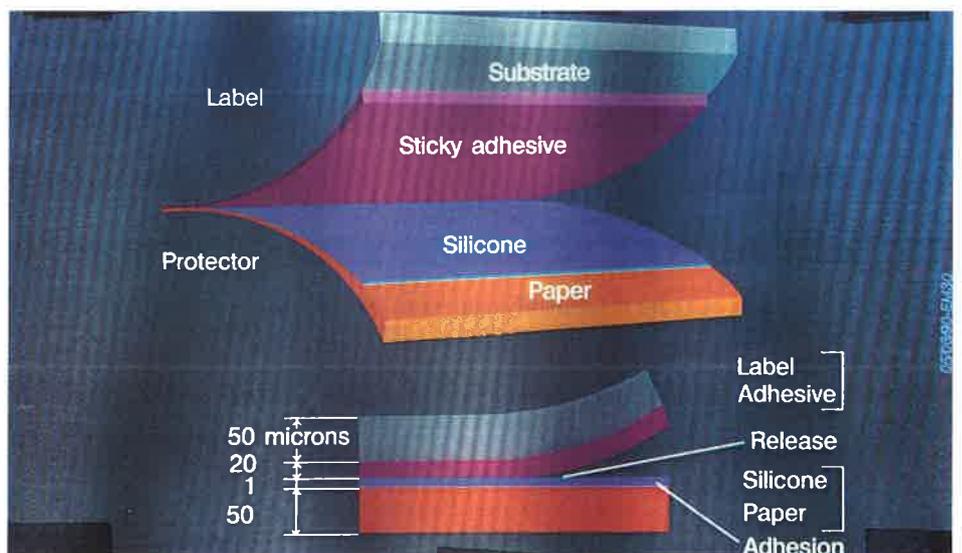


FIGURE 6. – The structure of a protected label.

Nous allons décrire la solution qui a été retenue pour la formulation de ces joints en forme.

La solution que Rhône-Poulenc a brevetée proposait d'introduire une faible quantité d'un hydroxyde alcalino-terreux dans un système à deux compositions.

De la chaux, introduite dans une des parties, réagit avec l'acide acétique présent dans la deuxième partie par une simple réaction acide/base libérant de l'eau. L'eau formée réagit avec les groupes acétoxy du PDMS pour réticuler les chaînes en libérant de l'acide acétique (tableau IX).

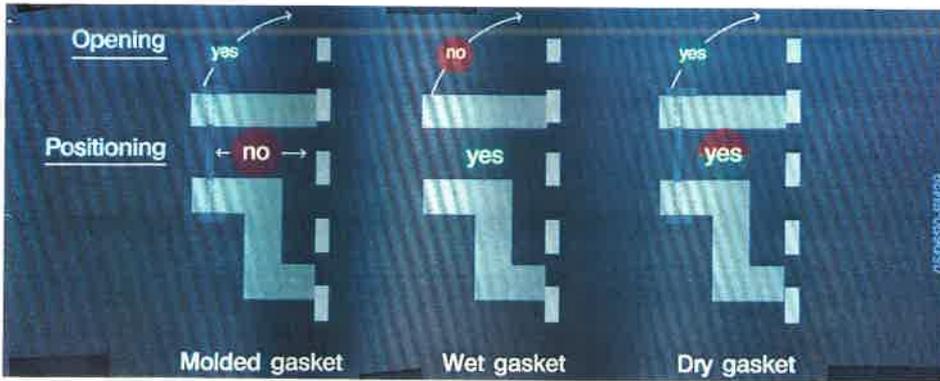


FIGURE 7. – Actual development on dry gaskets. Examples : double glazing, rocker cover.

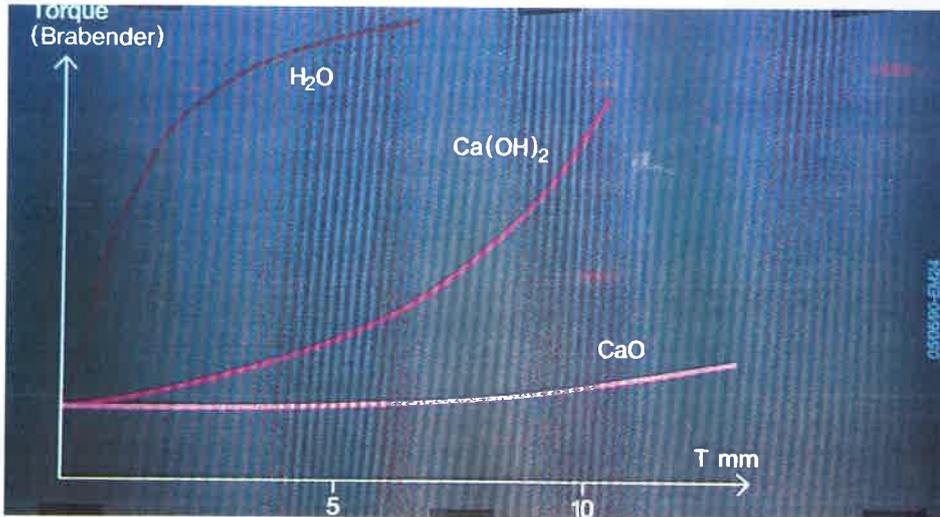


FIGURE 8. – Mastering the successive wetting/curing steps (M. Letoffé, Rhône-Poulenc).

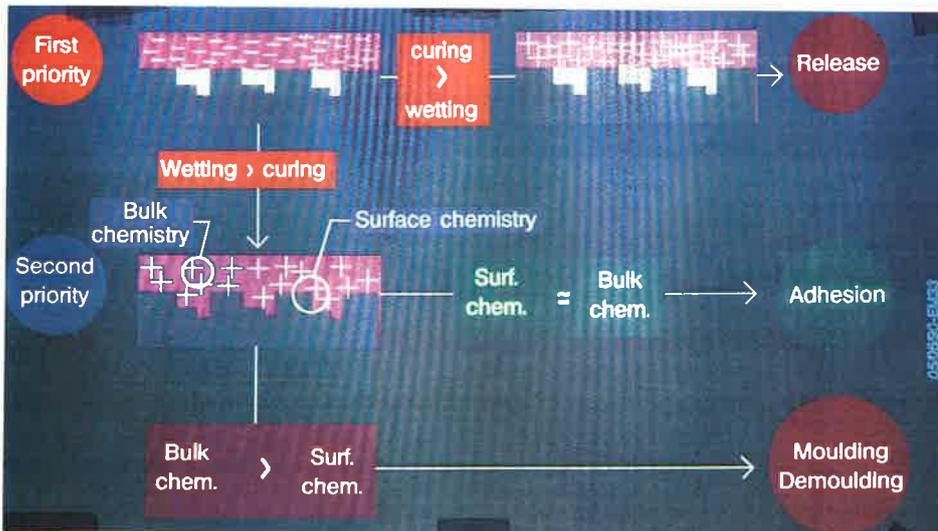


FIGURE 9. – Wetting/curing competition for release/adhesion behaviour.

Celui-ci réagira avec d'autres particules de chaux. La formation d'eau au cœur de la composition est ainsi auto-entretenu jusqu'à épuisement des réactifs.

Cette génération d'eau in-situ a un double avantage :

- elle déclenche et entretient la réticulation de la composition en atmosphère confinée,
- les temps de prise sont significativement diminués.

Un exemple de formulation est donné tableau X.

Pour avoir une idée de la réduction de ces temps de prise, nous avons mesuré la dureté Shore en surface de la composition.

Le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la dureté finale passe :

- à température ambiante de 36 à 3 heures,
- et à moins d'une heure lorsque l'on chauffe à 80 °C (tableau XI).

Pour simuler, mais très certainement accélérer, ce qui se passe à l'interface qui doit adhérer, nous avons mesuré le couple dans une cuve Brabender contenant la partie A de la composition et dans laquelle ont été rajoutée successivement une partie B contenant :

- tantôt de l'eau libre,
- tantôt de la chaux vive,
- tantôt de la chaux éteinte.

TABLEAU IX. – *In-situ formation of water.*  
 Remarks : – Possibility of curing in closed systems.  
 – Possibility of neutralizing the acetic acid.  
 (RP patent EP-AO. 118. 325).

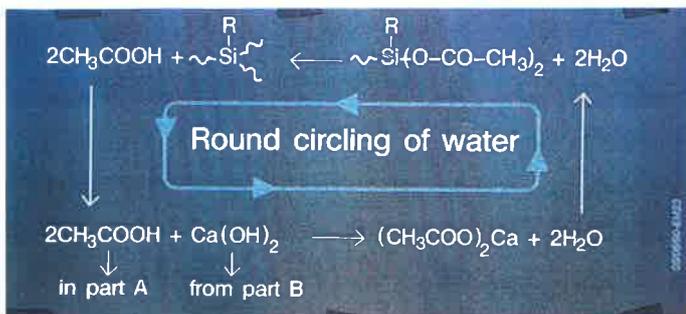


TABLEAU X. – *Example of a commercial two component system*  
 (RP patent EP-A.O. 264.336).

Part A (90)	100	$\alpha, \omega$ dihydroxylated PDMS (M = 20 000)
	85	Diatomaceous earth
	10	Silica
	5	Methyltriacetoxysilane
	0,04	Butyltitanate
+		
Part B (10)	100	$\alpha, \omega$ trimethylsilylated PDMS (M = 30 000)
	20	Ca (OH) <sub>2</sub>
	3	Silica

TABLEAU XI. – *Shore a hardness of accelerated RTV.*

Shore A hardness \ Curing time (hours)	1	3	12	24	48
	Normal RTV	–	–	20	40
Fast curing (room temp.)	40	50	50	50	50
Fast curing (80° C)	50	50	50	5	50

Les courbes obtenues mettent en évidence, par l'utilisation de chaux éteinte, comparativement à l'utilisation d'eau introduite directement, une période d'inhibition de la réticulation, puis une accélération de la réticulation (figure 8).

L'origine de cette accélération de la réticulation s'explique (tableau XII).

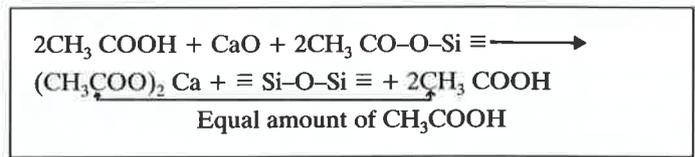
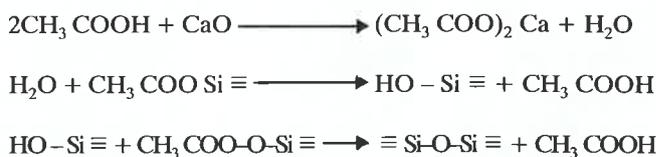
En présence de chaux vive, la quantité d'acide acétique fournie par cycle est en effet strictement équivalente à la quantité nécessaire pour réagir avec la chaux. Cette suite de réactions entraîne une production constante d'eau, donc en principe une vitesse de réticulation constante de la masse de l'adhésif jusqu'à la consommation totale des fonctions réactives disponibles.

En présence de chaux éteinte, au contraire, la quantité d'acide acétique formée par cycle est le double de la quantité nécessaire pour produire l'eau. Il en résulte une auto-accélération de la vitesse de prise.

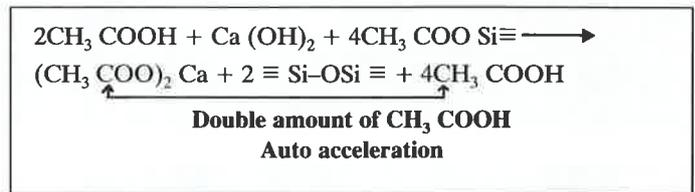
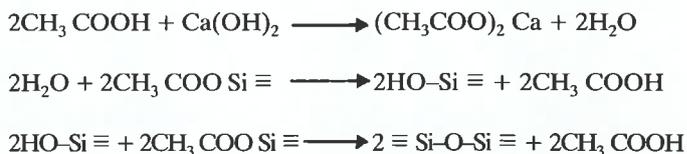
Les élastomères vulcanisables à froid accélérés par la chaux, actuellement commercialisés sous le nom de Rhodorseal AX et

TABLEAU XII. – *The auto accelerated curing with Ca(OH)<sub>2</sub>*

• With CaO



• With Ca (OH)<sub>2</sub>



AXAD, nous montrent donc clairement comment est réalisé dans la pratique le comportement réellement ambivalent de cette famille de produits :

- un temps d'inhibition de la réticulation, ajustable par le rapport Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO introduit, facilite au départ le mouillage du support par la composition non encore réticulée,
- puis l'accélération de la réticulation développe la non-adhérence sur la face opposée.

## Conclusion

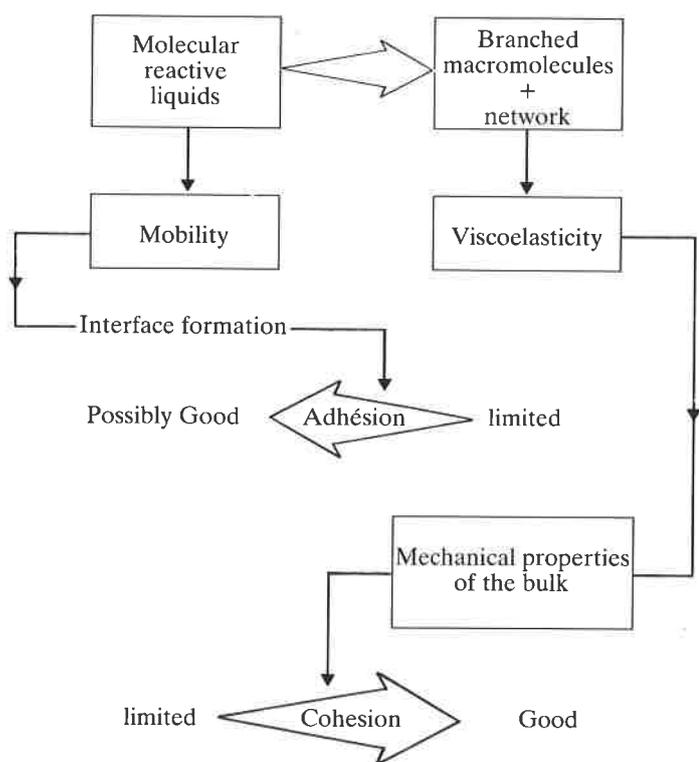
Par cette présentation rapide, j'ai tenté, sur la base de deux exemples précis, à savoir le démoulage avec les huiles silicones et le comportement ambivalent des systèmes acétoxy accélérés, de vous montrer que les silicones, qui ont permis de proposer des solutions concrètes à des problèmes pratiques, sont certainement de bons systèmes modèles pour prendre conscience et pour toucher du doigt les phénomènes physico-chimiques intervenant dans le contrôle de l'adhésion (tableau XIII).

Appliquées au départ sous forme de liquides macromoléculaires réactifs et mobiles, les huiles assurent de ce fait un bon contact moléculaire avec le substrat. L'adhésion du film n'est pas directement mesurable car le film formé n'a pas de véritable cohésion (cf. partie 2 de l'exposé).

La réticulation progressive transformera plus ou moins rapidement, selon le type de formulation ou les conditions d'application, les huiles en un réseau viscoélastique cohésif, qui lui aura du mal à envahir la microrugosité de la surface sur laquelle il se forme.

Nous pouvons tenter de proposer une hypothèse cohérente d'interprétation de nos observations (figure 9).

TABLEAU XIII.



Ce sont les cinétiques respectives de mouillage et de réticulation qui orienteraient, dans un premier temps, le comportement des systèmes.

Une cinétique de réticulation plus rapide que la cinétique d'envahissement de la rugosité de surface par le liquide minimisera la surface de contact et donnera rapidement sa cohésion au film déposé. Sous l'effet conjugué de ces deux actions, le film se séparera facilement.

Une vitesse d'envahissement de la rugosité prenant le pas sur la vitesse de réticulation augmentera la surface de contact et offrira aux réactifs la possibilité soit de réagir entre eux jusqu'au point de gel du réseau, soit de réagir avec la surface pour fixer la quantité de polymère liée à la surface.

Si les cinétiques de formation des deux types de réseau ne sont pas trop différentes, nous sommes probablement dans les meilleures conditions possibles pour interconnecter les deux réseaux et pour favoriser une bonne adhésion.

Par contre, si la quantité de matière liée dans la masse de l'adhésif prend le pas sur la quantité de matière liée à la surface, nous sommes dans les conditions que nous avons décrites pour le démoulage.

Cette tentative d'interprétation cohérente du comportement des silicones permet, en tout cas, de dégager les points d'ombre qu'il serait nécessaire d'éclairer pour préciser davantage notre connaissance des phénomènes d'adhésion.

J'en indiquerai trois à titre d'exemple :

- l'étude simultanée des cinétiques de mouillage et de réticulation d'huiles fonctionnelles sur des surfaces à rugosité contrôlée,
- l'étude de l'hydrolyse et de la diffusion des silanes ou de leurs produits de réaction dans des huiles de PDMS et de leur comportement sur des surfaces non hydroxylées,
- l'étude du gradient de réticulation dans une couche d'adhésif.

*Remerciements* : Je tiens à remercier, pour leurs contributions stimulantes à l'occasion de la préparation de cet exposé : P.G. de Gennes, A.M. Cazabat et L. Léger (Collège de France), M.F. Vallat et C. Decorse (CRPCSS, Mulhouse), J. Cavezzan, A. Fau et M. Letoffé (Rhône-Poulenc, département Silicones) et A. Pouchelon (Rhône-Poulenc Recherche).