

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par

Xabier ERROTABEHÉRE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : MECANIQUE

NOUVEAUX REVETEMENTS HYBRIDES ELABORES PAR
VOIE SOL-GEL POUR LA PROTECTION DE SUBSTRATS
LIGNO-CELLULOSIQUES, ETUDE DES
MICROSTRUCTURES ET DES PROPRIETES MECANIQUES
DE SURFACE

Soutenu le 31 mai 2012

Devant le jury composé de :

B. CHARRIER
P. ETIENNE
C. GAUTHIER
S. GRELIER
C. BOIS
M.P. FOULC
G. VIERGE
M. DUMON

Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Professeur à l'Université Montpellier 2
Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg
Professeur à l'Université Bordeaux 1
Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux 1
Docteur – Ingénieur RESCOLL
Responsable R&D Beynel-Manustock
Professeur à l'Université de Bordeaux 1

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Membre invité
Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de la société RESCOLL en collaboration avec le Laboratoire Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux (LGM2B, intégré depuis le 01/01/2011 à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux). Je remercie vivement Monsieur José Alcorta, gérant de RESCOLL, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail de thèse et d'intégrer dans la foulée cette structure jeune et dynamique. Je suis également reconnaissant envers Monsieur Michel Danis, Directeur du LGM2B, pour son suivi et son intérêt pour ces travaux.

Monsieur Pascal Etienne, Professeur à l'Université de Montpellier 2, a accepté d'être le rapporteur de ce travail de thèse. Je le remercie pour son analyse rigoureuse du manuscrit ainsi que pour les conseils pertinents qu'il a apporté.

Monsieur Christian Gauthier, Professeur à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, m'a également fait l'honneur de juger ce travail comme rapporteur. Je le remercie vivement pour ses remarques constructives et sa disponibilité, ainsi que pour avoir permis une collaboration avec son laboratoire de l'Institut Charles Sadron.

Monsieur Bertrand Charrier, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse de plus mes remerciements pour les discussions échangées tout le long de ce projet de recherche. Mes remerciements vont également à Monsieur Stéphane Grelier et Monsieur Christophe Bois, respectivement Professeur et Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui ont accepté de participer à mon jury de thèse, tout comme Monsieur Gérard Vierge, Responsable R&D chez Beynel-Manustock, qui, en tant que partenaire industriel, a apporté son expertise durant ces travaux de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à mes encadrants : Michel Dumon (Professeur Université de Bordeaux I), Marie-Pierre Foulc et Florent Deliane (RESCOLL). Je leur exprime ici ma reconnaissance pour leur aide apporté durant ces années de thèse et pour les nombreuses discussions (parfois longues mais toujours dans la bonne humeur !) scientifiques échangées.

Ce travail de thèse ayant donné lieu à plusieurs collaborations, j'aimerais également remercier Noël Pinaud et Jean-Michel Lasnier (CESAMO, ISM Bordeaux), Eric Lebraud (ICMCB) et Marie-France Achard (CRPP) respectivement pour les analyses RMN, DRX et WAXS. Merci à eux pour leurs conseils.

Un grand merci à Vincent Le Houérou et Damien Favier de l'Institut Charles Sadron, pour leur disponibilité et leur aide concernant les essais de rayure. Cette collaboration a été très fructueuse pour moi. Je tiens aussi à associer à ce travail Christophe Bois, qui a initié le physico-chimiste que je suis au monde merveilleux de la modélisation par éléments finis. Je le remercie sincèrement pour sa pédagogie, sa rigueur et sa contribution décisive dans l'interprétation mécanique des phénomènes.

Remerciements

J'associe également tous mes collègues de RESCOLL qui m'ont apporté leur aide et leur soutien dans la réalisation de ce travail de thèse. Merci notamment à l'équipe « Analyses Physico-Chimiques » de RESCOLL (« les filles de l'analyse » comme on les appelle là-bas !) pour m'avoir aidé à la réalisation d'analyses ou m'avoir formé sur divers appareils. Je souhaite aussi une bonne continuation et réussite aux prochains docteurs de RESCOLL !

Merci aussi à toutes les personnes, amis, famille et proches, qui, de près ou de loin, m'ont aidé et soutenu durant ces années de thèse. Je remercie tout particulièrement mes parents : Milesker haundi bat zueri bihotzetik, betidanik eta nere estudio denbora osoan ekarritako sustengoarendako. Enfin, mes remerciements sans limite vont à ma première supportrice, Laure. Son soutien de tout instant, son humour et sa patience ont été plus que précieux et déterminants dans l'accomplissement de ce travail. Milesker.

Résumé :

Lors de leur durée de vie, les parquets en bois sont soumis à des agressions d'origine mécanique (rayure, frottement, usure). Des systèmes de vernis organiques (acryliques) et photoréticulables, appelées vitrificateurs, sont déposés en plusieurs couches et font intervenir une sous-couche appelée « basecoat » et une couche supérieure appelée « topcoat ». Cette dernière confère la résistance à la rayure nécessaire à l'ensemble du système.

Des nouveaux revêtements hybrides organiques-inorganiques ont été élaborés par voie sol-gel et appliqués en couche de finition (topcoat) dans une configuration de vitrification de parquets. Ces revêtements sont préparés à partir de formulations liquides de monomères hybrides en solution hydroalcoolique soumises à une réaction de polymérisation inorganique (hydrolyse-condensation – procédé « sol-gel »), puis organique (photopolymérisation UV). Une étude structurale en phase liquide et en phase solide a permis de comprendre les mécanismes de polymérisation inorganique d'un sol de MAPTMS et de sols binaires MAPTMS/TEOS. Le phénomène d'auto-organisation du MAPTMS, connu lorsqu'il est utilisé comme seul précurseur, persiste en présence de TEOS. Des microstructures schématiques ont été proposées pour ces « vernis hybrides », leur organisation étant dépendante de la teneur en TEOS.

Une étude mécanique locale, grâce à la technique de nanoindentation, a révélé l'effet renforçant du TEOS au sein des revêtements hybrides. Leur comportement à la rayure a été également étudié à deux échelles (« nano » et « micro ») et comparée à celui d'une référence industrielle organique réputée performante (dite « topcoat industriel »). A l'échelle « nano », les seuils d'endommagement (fissuration) des revêtements hybrides se sont avérés être équivalents voire supérieurs à ceux du topcoat industriel. A l'échelle « micro », un dispositif expérimental permettant d'enregistrer l'aire réelle de contact entre la pointe et le revêtement a montré que la transition élastique-plastique est retardée lorsqu'un revêtement hybride est utilisé comme topcoat. De plus, ces caractérisations mécaniques ont permis de proposer des éléments de corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques (module élastique, dureté, comportement à la rayure) des revêtements hybrides MAPTMS/TEOS, qui prennent en compte l'organisation du réseau inorganique et pas seulement le taux de condensation de monomères inorganiques.

Mots clés : *sol-gel, revêtement, hybride, nanoindentation, rayure, relation structure-propriétés, polymérisation inorganique, modélisation, éléments finis, bois, vitrificateur.*

Abstract:

During their life, the parquets are subjected to mechanical aggressions and ageing (scratch, friction, wear). UV-curable organic coatings (acrylic) are classically deposited in several layers involving a first layer called "basecoat" and an upper layer called "topcoat". The latter provides the scratch resistance necessary to the whole system.

The coatings were prepared from liquid organic-inorganic precursors that undergo a consequent inorganic polymerization followed by radical UV chain polymerization. In the present work, new organic-inorganic hybrid coatings were elaborated via a sol-gel route and applied as the topcoat in a parquet vitrifying configuration. A structural study in liquid and solid phases allowed the understanding of the inorganic polymerization mechanisms of neat MAPTMS sol and binary MAPTMS/TEOS sols. The self-organization phenomenon of MAPTMS (nano structures e.g. octamer cages) is well-known when it is used as neat precursor. It was also evidenced in the presence of TEOS. Microstructures were proposed for these "hybrid varnishes", the type of nano structures being dependent on the TEOS content.

A local mechanical study, using nanoindentation technique, revealed the reinforcing effect of TEOS within the hybrid coatings. Their scratch behavior was also studied on two scales ("nano" and "micro") and compared with to that of an industrial reference. On the "nano" scale, the damage thresholds (cracking) of the hybrid coatings are equivalent or even higher to those of the industrial topcoat. On a "micro" scale, an experimental device allowing real time recording of the true contact area between the tip and the sample, showed that elastic-plastic transition is postponed when a hybrid coating is used as a topcoat. Moreover we attempted a correlation between the microstructure and the mechanical properties (elastic modulus, hardness, scratch behavior) of MAPTMS/TEOS hybrid coatings, taking into account the inorganic network organization.

Key words: sol-gel, coating, hybrid, nanoindentation, scratch, relation between structure and properties, modeling, finite element, wood flooring, inorganic polymerization.

Sommaire général

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

Chapitre I :

Etat de l'art sur la protection du bois par des systèmes de vitrification organiques-inorganiques et sur l'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel – Contexte et objectifs de notre étude	5
---	----------

Partie A : Etat de l'art sur la protection du bois par des systèmes de vitrification organiques-inorganiques	7
---	----------

I. La protection du bois par les vitrificateurs de parquets	7
I.1 Le matériau bois	7
I.1.a) Structure du tronc d'arbre	7
I.1.b) Constitution chimique du bois	9
i) Les substances macromoléculaires	10
ii) Les substances de faible masse moléculaire	11
I.1.c) Constitution chimique du Pin maritime	11
I.2 Les vitrificateurs de parquets	12
I.3 Conclusion	14
II. Développement des revêtements composites pour la protection de parquets	15
II.1 Définition des matériaux <i>hybrides</i> ou <i>nanocomposites</i>	15
II.2 Utilisation de matériaux composites pour la protection du bois	16
II.2.a) Fonctionnalisation des charges avec le MAPTMS	16
II.2.b) Utilisation d'autres molécules hybrides organique/inorganique	21
II.3 Conclusion	24

Partie B : Rappels bibliographiques sur le procédé sol-gel et les revêtements hybrides	25
---	-----------

I. Le procédé sol-gel	25
I.1 Les mécanismes réactionnels : hydrolyse et condensation	25
I.1.a) Mécanisme d'hydrolyse	25
I.1.b) Mécanisme de condensation	26
I.2 Influence de divers paramètres sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation	27
I.2.a) Influence de substituants organiques	27
I.2.b) Influence du pH	28
i) <i>En catalyse acide</i>	28
ii) <i>En catalyse basique</i>	29
iii) <i>Morphologie des gels</i>	30
I.2.c) Influence du taux d'hydrolyse et du solvant	31
II. Les revêtements hybrides utilisant le MAPTMS	32
II.1 Etat de l'art sur la condensation hydrolytique du MAPTMS	33
II.1.a) Les différents états de condensation du MAPTMS	33
II.1.b) Le phénomène général de cyclisation des alcoxydes de silicium	35
II.1.c) Phénomène d'auto-organisation durant la polymérisation inorganique du MAPTMS	36
II.2 Elaboration et propriétés mécaniques des revêtements hybrides méthacrylate-silice	42
III. Résumé bibliographique de la <i>Partie B</i>	45

Partie C : Contexte industriel et scientifique	47
I. Le projet <i>Smart Wood Coating</i>	47
II. Application de la technologie sol-gel au matériau bois	48
III. Cahier des charges, essais préliminaires et objectifs	49
IV. Conclusion	52
<i>Références bibliographiques</i>	53

Chapitre II :

Etude des polymérisations et des microstructures de systèmes hybrides méthacrylate/silane

61	
I. Sélection des systèmes sol-gel pour l'étude	62
I.1 Choix de la stratégie de synthèse	63
I.2 Choix des monomères d'alcoxydes de silicium	63
II. Procédé d'élaboration des revêtements hybrides	65
III. Etude de la polymérisation inorganique du sol « pur » MAPTMS et de « binaires » MAPTMS/TEOS	68
III.1. Polymérisation inorganique du MAPTMS seul	68
III.1.a) Evolution structurale par RMN ²⁹ Si	68
III.1.b) Analyse des masses molaires	73
III.1.c) Auto-organisation du MAPTMS	74
i) <i>Mécanismes de polymérisation inorganique du MAPTMS</i>	74
ii) <i>Distances et dimensions caractéristiques moyennes du sol de MAPTMS</i>	75
iii) <i>Proposition de structures modèles</i>	76
III.1.d) Conclusion	79
III.2. Polymérisation inorganique des systèmes binaires MAPTMS/TEOS	80
III.2.a) Evolution structurale	80
III.2.b) Influence de l'ajout de TEOS	84
i) <i>Taux d'hydrolyse des précurseurs</i>	84
ii) <i>Analyse des noyaux T_i – Condensation du MAPTMS</i>	85
iii) <i>Analyse des masses molaires des systèmes binaires</i>	88
iv) <i>Analyse des noyaux Q_i</i>	90
III.2.c) Organisation des sols binaires MAPTMS/TEOS	92
i) <i>Mécanisme de polymérisation inorganique de sols binaires MAPTMS/TEOS</i>	92
ii) <i>Distances et dimensions caractéristiques des sols binaires MAPTMS/TEOS</i>	93
iii) <i>Proposition de structures modèles</i>	94
III.3. Etude du procédé de préparation des finitions sol-gel avant dépôt sur bois	96
III.3.a) Sélection d'un temps d'hydrolyse-condensation (étape 1)	96
III.3.b) Evolution structurale durant le procédé de préparation (étapes 2-3)	97
i) <i>Influence sur la distribution des masses molaires</i>	97
ii) <i>Influence sur l'état de condensation</i>	100
III.3.c) Conclusion	103
IV. Durcissement des revêtements pas irradiation UV	105
IV.1. Effet de l'irradiation UV sur la structure des finitions sol-gel	105
IV.1.a) Mise en évidence de la polymérisation organique	105
IV.1.b) Influence du durcissement sur l'état de condensation des revêtements sol-gel	107
i) <i>Analyse des noyaux T_i</i>	107
ii) <i>Analyse des noyaux Q_i</i>	110
iii) <i>Conclusion</i>	112

IV.2. Morphologie des revêtements sol-gel durcis _____	113
IV.2.a) Taux de silice des revêtements sol-gel _____	113
IV.2.b) Organisation des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS _____	115
IV.2.c) Description des microstructures des revêtements hybrides _____	117
V. Conclusion _____	119
Références bibliographiques _____	120

Chapitre III :

Etude des propriétés mécaniques de surface et relations avec les microstructures de revêtements hybrides préparés par voie sol-gel _____ 125

Partie A : Rappels bibliographiques sur les techniques de caractérisation mécanique locale _____ 127

I. Caractérisation mécanique par indentation _____	128
I.1 Présentation de la méthode d'analyse _____	128
I.1.a) Principe général _____	128
I.1.b) Détermination de la dureté d'indentation H_{it} _____	129
I.1.c) Détermination du module élastique E_{it} _____	130
I.1.d) Détermination de l'aire de contact A_c _____	130
I.2 Application de la technique d'indentation instrumentée aux revêtements sol-gel _____	133
II. Comportement à la rayure des revêtements _____	135
II.1 Présentation de l'essai de rayure _____	135
II.1.a) Principe général _____	135
II.1.b) Cas des matériaux revêtus _____	138
II.2 Essais de rayure sur revêtements sol-gel utilisant le MAPTMS _____	140
III. Conclusion _____	142

Partie B : Résultats expérimentaux de notre étude _____ 143

I. Préparation des revêtements pour la caractérisation mécanique _____	143
I.1 Les finitions industrielles organiques sélectionnées _____	143
I.2 Mise en œuvre des revêtements à base organique et hybrides _____	145
I.2.a) Essais d'indentation _____	145
I.2.b) Essais de rayure _____	145
II. Détermination des propriétés mécaniques des différents topcoats par indentation _____	146
II.1 Mise au point d'une procédure de test _____	146
II.1.a) Effets viscoélastiques _____	146
II.1.b) Influence du substrat _____	148
II.1.c) Choix d'une procédure de test _____	149
II.2 Résultats _____	150
II.2.a) Propriétés mécaniques du topcoat industriel organique _____	150
II.2.b) Propriétés mécaniques des revêtements hybrides _____	152
II.3 Conclusion : corrélation « Structure-Propriétés » _____	154
III. Etude du comportement à la rayure des systèmes de vitrification industriel et hybrides sol-gel _____	155
III.1 Evaluation de la résistance à la rayure avec le <i>Nanoscratch Tester</i> _____	155
III.1.a) Mode d'endommagement des différents topcoats _____	156
III.1.b) Comparaison des charges critiques _____	159
III.2 Etude du comportement à la rayure du vitrificateur industriel et d'un vitrificateur hybride par observation <i>in situ</i> _____	160
III.2.a) Dispositif expérimental _____	160
III.2.b) Dimensions et aire de contact _____	161
III.2.c) Analyse des domaines de déformation _____	162

III.2.d) Endommagements observés _____	165
i) Cas du topcoat industriel _____	165
ii) Cas du topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20) _____	166
iii) Résumé et seuils d'endommagement _____	167
III.3 Conclusions et corrélation « structure – propriétés » _____	169
Partie C : Simulation numérique des essais de rayure _____	171
I. Contexte de l'étude _____	171
I.1 Introduction sur la prédiction du cloquage _____	171
I.1.a) Critères de rupture _____	171
I.1.b) Utilisation de modèles analytiques pour analyser le délaminage d'une couche _____	172
I.2 Localisation du cloquage par observation <i>in situ</i> _____	173
II. La méthode des éléments finis comme outil de simulation _____	174
III. Compréhension de l'origine du cloquage par la méthode des éléments finis _____	179
III.1 Modèle numérique _____	179
III.1.a) Géométrie du problème _____	179
III.1.b) Conditions aux limites et aux interfaces _____	180
III.1.c) Lois de comportement mécanique _____	181
III.1.d) Conditions de chargement _____	182
III.2 Résultats _____	182
III.2.a) Analyses préliminaires _____	182
i) Analyse des efforts normal et tangentiel _____	182
ii) Aire de contact _____	183
III.2.b) Etude des champs de contrainte à l'intersection entre l'interface et le plan de symétrie _____	184
III.2.c) Etude des champs de contrainte à l'interface basecoat/topcoat _____	187
i) Distribution des champs des contraintes hors plan _____	187
ii) Interface sollicitée en traction ($\sigma_{yy} > 0$) _____	190
iii) Interface sollicitée en compression ($\sigma_{yy} < 0$) _____	192
III.3 Conclusion _____	193
 Références bibliographiques _____	 195
 Chapitre IV :	
Aspects industriels, caractérisations macroscopiques et mise en œuvre sur bois _____	201
I. Performances mécaniques macroscopiques par essais d'abrasion _____	203
I.1 Mise en œuvre des systèmes de vitrification _____	203
I.2 Essais de résistance à l'abrasion _____	204
II. Etude de la stabilité des vernis sol-gel _____	209
II.1 Introduction _____	209
II.2 Evolution de la distribution des masses molaires au cours d'un stockage _____	210
II.3 Evolution de l'état de condensation des sols au cours du stockage _____	212
III. Conclusion _____	216
Références bibliographiques _____	216
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES _____	 219

Liste des principales abréviations employées

MAPTMS	méthacryloxypropyltriméthoxysilane
TEOS	tétraéthoxysilane
TMOS	tétraméthoxysilane
VTMS	vinyltriméthoxysilane
DC	degré de condensation
PTMS	propyltriméthoxysilane
COV	composé organique volatil
ATG	analyse thermogravimétrique
RMN	résonance magnétique nucléaire
CES	chromatographie d'exclusion stérique
FTIR	Fourier Transformed Infrared
THF	tétrahydrofurane
SSQO	silsesquioxane
POSS	polyhedral oligomeric silsesquoxane

Introduction générale

Les problématiques de protection ou de préservation du bois constituent un enjeu crucial pour la filière bois. Qu'il soit destiné à des applications extérieures ou en intérieures, le matériau bois est soumis à diverses agressions (humidité, rayonnement UV, insectes, champignons, agressions mécaniques...) conduisant à l'altération de ses propriétés. Les recherches sur les produits de protection ou de préservation sont orientées vers l'amélioration de leur efficacité et de leur durabilité, les exigences étant dépendantes de l'application finale. Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la protection de parquets par des revêtements communément appelés « vitrificateurs ». Sur ce type de structures, les agressions mécaniques sont prépondérantes par rapport aux autres facteurs de dégradation.

En plus des exigences de performances, les finitions doivent répondre désormais aux exigences imposées par les réglementations environnementales qui visent à réduire l'émission de composés organiques volatils (COV). Le développement de produits en phase aqueuse ou photoréticulables à haut extrait sec sont une solution à ce problème. Ces derniers, également appelés « finitions UV », sont utilisés dans l'industrie parquetière et présentent l'avantage d'être à « 100% d'extrait sec », c'est-à-dire sans solvant. Basés sur l'emploi de résines organiques acryliques, ces produits permettent un gain de productivité grâce à la technologie de photoréticulation UV et donnent des revêtements présentant une tenue mécanique intéressante en matière de résistance à l'abrasion et à la rayure. Il s'agit de systèmes organiques multicouches mettant en jeu deux finitions différentes : un « *basecoat* » utilisé en sous-couche directement sur le bois et un « *topcoat* » utilisé en couche de finition. Le premier confère la résistance à l'abrasion nécessaire à l'ensemble du système alors que le second apporte une bonne résistance à la rayure.

Une voie privilégiée pour l'amélioration de la tenue mécanique de ces finitions est l'introduction de particules inorganiques préformées (silice, alumine, zircone...) dans des formulations de topcoat. La présence d'une entité inorganique permet de renforcer ces finitions UV et d'augmenter leur résistance mécanique. Il existe cependant une autre voie pour élaborer des revêtements organiques-inorganiques : le **procédé sol-gel** qui permet l'imbrication de deux phases, organique et inorganique, lors de leur synthèse chimique.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet « **Smart Wood Coating** », porté par la société RESCOLL, financé par RESCOLL et le Conseil Régional d'Aquitaine et labellisé par le Pôle de Compétitivité Xylofutur, et dont l'objectif est d'étudier la faisabilité de l'application de la technique d'élaboration sol-gel à la protection du bois.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres ou des céramiques à partir de précurseurs moléculaires dans des conditions dites de « chimie douce » ($T_{\text{amb}} < T < 100 \text{ °C}$). Cette gamme de température permet de combiner entités inorganiques préparées par voie sol-gel et entités organiques en phase liquide, en présence d'un solvant, afin de mettre au point des matériaux hybrides organominéraux. L'obtention de tels matériaux est également

possible grâce à l'utilisation de précurseurs moléculaires hybrides comme les organosilanes. Des solutions industrielles existent dans le domaine de la protection ophtalmique par exemple, où Essilor utilise des vernis hybrides à base de précurseurs sol-gel.

Cette dernière voie offre la possibilité de mettre au point des revêtements hybrides de type méthacrylate-silane photopolymérisables à partir d'un alcoxyde de silicium à fonctionnalité méthacrylate : par exemple avec le *méthacryloxypropyltriméthoxysilane* (MAPTMS). **Notre étude a donc porté sur l'élaboration et la caractérisation mécanique de revêtements hybrides organiques-inorganiques à haut extrait sec préparés par voie sol-gel à partir du précurseur MAPTMS.** Ces revêtements ont ensuite été appliqués en tant que « topcoat » dans un système de vitrification de parquet. Ces formulations sont tout à fait nouvelles dans le domaine de la vitrification du bois, et permettraient de plus de combiner d'autres fonctions telles que l'hydrophobie. Ce travail de thèse présente donc un caractère pluridisciplinaire puisqu'il intègre une démarche de « synthèse chimique » pour l'élaboration des revêtements, mais aussi une approche mécanique pour la caractérisation des films mis en œuvre.

Dans le **Chapitre I**, nous présenterons une étude bibliographique en deux parties. La *Partie A* dressera un état de l'art sur la protection du bois par des finitions organiques-inorganiques photopolymérisables. Ces revêtements sont obtenus par l'introduction de particules minérales au sein d'une matrice acrylique. La *Partie B* sera consacrée à l'élaboration des revêtements hybrides de type méthacrylate-silice par voie sol-gel. Pour clore ce chapitre, nous présenterons dans la *Partie C*, le contexte industriel et scientifique de notre étude, ainsi que quelques résultats préliminaires qui ont permis d'orienter nos travaux.

Le **Chapitre II** traitera de l'étude expérimentale menée sur l'élaboration des revêtements hybrides par voie sol-gel. Les revêtements hybrides sont élaborés à partir de sols de MAPTMS et de sols binaires MAPTMS/TEOS (TEOS=*tétraéthoxysilane*). Nous avons réalisé une analyse structurale en phase liquide et en phase solide, l'objectif étant de comprendre les mécanismes de polymérisation mis en jeu et de proposer une ou des microstructure(s) schématique(s) en fonction de la composition initiale du sol. Nous porterons un intérêt particulier sur le rôle joué par le TEOS.

Le **Chapitre III** sera dédié à la caractérisation mécanique des revêtements hybrides élaborés. Dans la *Partie A*, nous réaliserons quelques rappels bibliographiques sur les techniques de caractérisation sélectionnées : la nanoindentation et l'essai de rayure. Les résultats expérimentaux, présentés dans la *Partie B*, nous ont permis d'étudier les propriétés mécaniques (module élastique, dureté, comportement à la rayure) des différents revêtements hybrides et de les corrélés à leur microstructure. La corrélation « *structure – propriétés* » de ce type de films est encore mal connue et constitue un enjeu important de nos travaux. La tenue à la rayure des films hybrides sera également comparée à celle d'une référence industrielle réputée performante. Nous compléterons ce chapitre par la *Partie C* dédiée à la simulation numérique des essais de rayure. Nous avons modélisé ces essais par la méthode des éléments finis, notre objectif étant de comprendre l'origine des endommagements observés.

Enfin, le **Chapitre IV** sera consacré à des résultats davantage tournés vers l'aspect industriel de nos travaux. Nous présenterons une étude menée sur la stabilité dans le temps des finitions sol-gel, ainsi que des résultats de caractérisations macroscopiques obtenus par abrasion TABER.

Chapitre I :

Etat de l'art sur la protection du bois par des systèmes de vitrification organiques-inorganiques et sur l'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel – Contexte et objectifs de notre étude

Partie A : Etat de l'art sur la protection du bois par des systèmes de vitrification organiques-inorganiques	7
I. La protection du bois par les vitrificateurs de parquets	7
I.1 Le matériau bois	7
I.1.a) Structure du tronc d'arbre	7
I.1.b) Constitution chimique du bois	9
i) Les substances macromoléculaires	10
ii) Les substances de faible masse moléculaire	11
I.1.c) Constitution chimique du Pin maritime	11
I.2 Les vitrificateurs de parquets	12
I.3 Conclusion	14
II. Développement des revêtements composites pour la protection de parquets	15
II.1 Définition des matériaux <i>hybrides</i> ou <i>nanocomposites</i>	15
II.2 Utilisation de matériaux composites pour la protection du bois	16
II.2.a) Fonctionnalisation des charges avec le MAPTMS	16
II.2.b) Utilisation d'autres molécules hybrides organique/inorganique	21
II.3 Conclusion	24

Partie B : Rappels bibliographiques sur le procédé sol-gel et les revêtements hybrides	25
I. Le procédé sol-gel	25
I.1 Les mécanismes réactionnels : hydrolyse et condensation	25
I.1.a) Mécanisme d'hydrolyse	25
I.1.b) Mécanisme de condensation	26
I.2 Influence de divers paramètres sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation	27
I.2.a) Influence de substituants organiques	27
I.2.b) Influence du pH	28
i) <i>En catalyse acide</i>	28
ii) <i>En catalyse basique</i>	29
iii) <i>Morphologie des gels</i>	30
I.2.c) Influence du taux d'hydrolyse et du solvant	31
II. Les revêtements hybrides utilisant le MAPTMS	32
II.1 Etat de l'art sur la condensation hydrolytique du MAPTMS	33
II.1.a) Les différents états de condensation du MAPTMS	33
II.1.b) Le phénomène général de cyclisation des alcoxydes de silicium	35
II.1.c) Phénomène d'auto-organisation durant la polymérisation inorganique du MAPTMS	36
II.2 Elaboration et propriétés mécaniques des revêtements hybrides méthacrylate-silice	41
III. Résumé bibliographique de la <i>Partie B</i>	45
Partie C : Contexte industriel et scientifique	47
I. Le projet <i>Smart Wood Coating</i>	47
II. Application de la technologie sol-gel au matériau bois	48
III. Cahier des charges, essais préliminaires et objectifs	49
IV. Conclusion	52
<i>Références bibliographiques</i>	53

Partie A : Etat de l'art sur la protection du bois par des systèmes de vitrification organiques-inorganiques

Les essences de bois sont classées suivant deux groupes bien distincts : les résineux (ou conifères) et les feuillus. Dans le cadre de ce travail de thèse, les travaux seront uniquement menés sur une essence de résineux : le pin maritime. Cette essence, très implantée dans la région Aquitaine, représente un élément moteur de l'activité forestière régionale.

Dans cette *Partie A*, nous donnons dans un premier temps une présentation générale de la structure du matériau bois. Même si le « matériau bois » ne représente pas le cœur de ce travail, il nous a paru important de donner des éléments sur sa microstructure étant donné qu'il constitue l'élément ciblé dans l'application finale.

Nous décrivons ensuite les finitions utilisées pour la protection des parquets, qui constitue l'application finale de ce travail. Dans une seconde partie, nous présentons un état de l'art sur l'utilisation de finitions composites pour la protection de parquets en bois. Ces finitions constituent une solution possible pour améliorer les performances des produits industriels existants.

I. La protection du bois par les vitrificateurs de parquets

I.1 Le matériau bois

I.1.a) Structure du tronc d'arbre

Le tronc d'arbre est composé par plusieurs éléments détaillés sur la figure I-1. On y trouve *le cambium* qui est une couche de cellules de largeur variable assurant la croissance en épaisseur du tronc. Ces cellules s'orientent selon deux directions [1] :

- en direction de l'écorce : cette région est appelée *le liber*,
- en direction du cœur : la maturation cellulaire permet la formation d'un premier tissu ligneux qui constitue *l'aubier*.

Enfin, on trouve, entre l'aubier et la moelle, le bois parfait qui se différenciera en *duramen*.

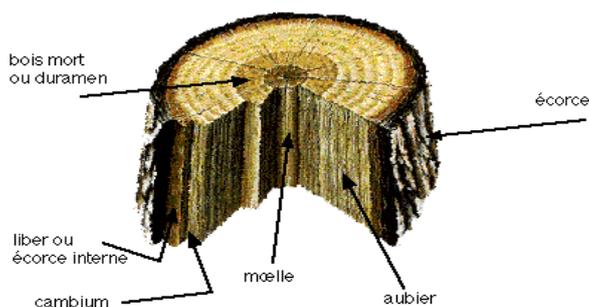


Figure I-1 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre

Le *cambium* est le siège de la croissance cellulaire du bois. Des cellules à parois minces et à grande cavité (appelée *lumière*) sont formées au début du printemps. L'ensemble forme un tissu tendre et clair appelé *bois initial* ou *bois de printemps*. A la fin de l'été, un tissu plus dense apparaît, formé de cellules à parois épaisses et à petite cavité : c'est le *bois final* ou *bois d'été*. Le *bois initial* et le *bois final* constituent le bois formé par le *cambium* en une année, et forme une entité appelée *cerne annuel* (figure I-2).

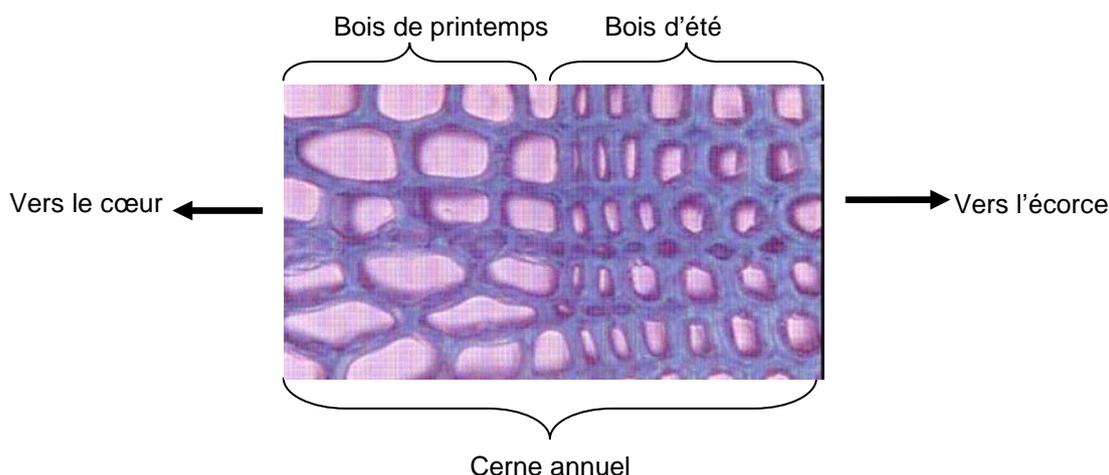


Figure I-2 : Coupe transversale de bois de printemps et de bois d'été dans un accroissement annuel de Pin maritime [2]

Chaque essence de bois est caractérisée par son *plan ligneux*. Le *plan ligneux* est l'ensemble des caractères de structure du bois liés à la nature, à la forme et au groupement des cellules constitutives. Il correspond à « l'anatomie » du bois et reste constant pour une essence donnée.

Le bois des résineux est principalement constitué de deux types de cellules :

- les parenchymes : ce sont des cellules vivantes qui assurent un rôle de stockage et de déstockage des réserves, et d'élaboration des substances.
- les trachéides : ces cellules, inactives, assurent un rôle de conduction et de soutien mécanique.

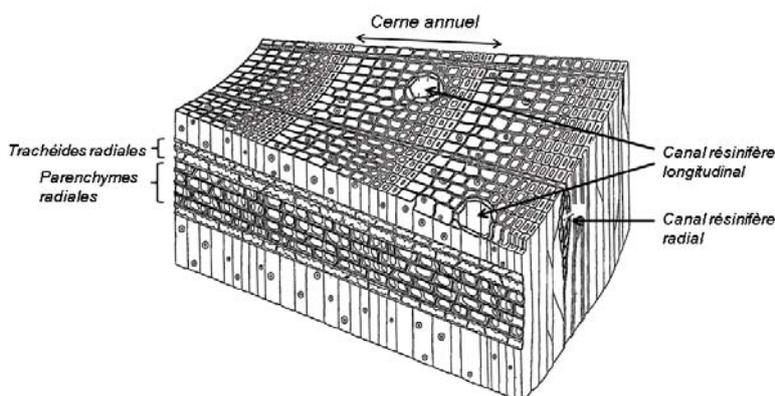


Figure I-3 : Exemple d'un plan ligneux de résineux (pin sylvestre) [3]

Ces caractéristiques font du bois un matériau anisotrope et poreux possédant une imprégnabilité propre à chaque essence. Trois plans de référence sont à considérer et correspondent à trois coupes différentes (figure I-4) :

- *Le plan transversal* : il s'agit du plan perpendiculaire à l'axe de l'arbre (plan TR) et est appelé « *bois de bout* ».
- *Le plan radial* : il s'agit du plan parallèle à l'axe passant par le centre structural du bois (plan LR) et est appelé « *débit sur quartier* ».
- *Le plan tangentiel* : c'est la plan tangent aux cernes de croissance (plan LT) et est appelé « *débit sur dosse* ».

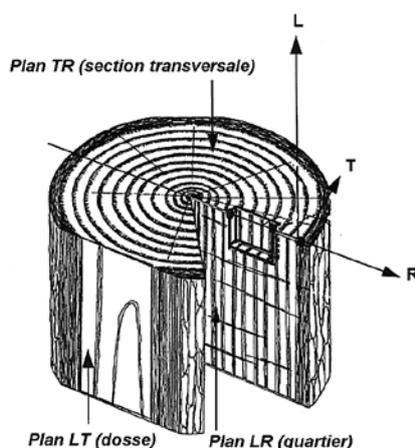


Figure I-4 : Les plans de référence du bois [3]

I.1.b) Constitution chimique du bois

Le bois est majoritairement constitué de substances macromoléculaires. Il faut cependant noter que des composés de faible poids moléculaire sont aussi présents dans une moindre mesure.

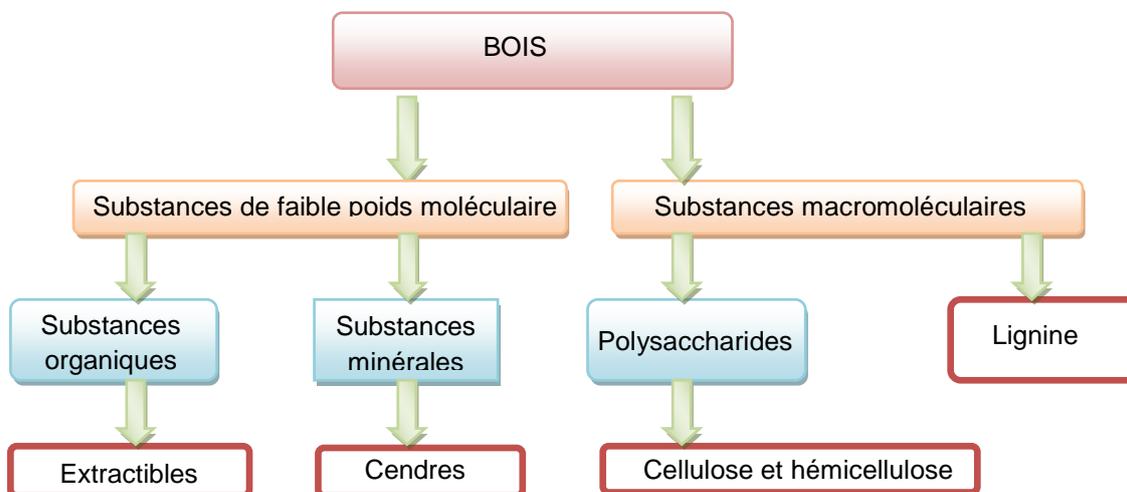


Figure I-5 : Représentation schématique des constituants chimiques du bois [4]

i) Les substances macromoléculaires

▪ **La cellulose**, principal constituant du bois (entre 40% et 60% en masse), contrôle les propriétés mécaniques, les propriétés physiques et chimiques du bois, mais aussi son pouvoir hygroscopique. C'est un polysaccharide dont l'unité monomère est le cellobiose (figure I-6). Chaque segment de cellobiose est constitué de deux motifs de glucose.

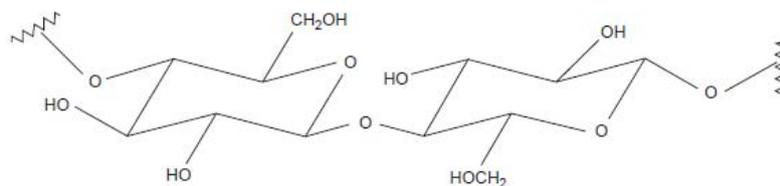


Figure I-6 : Unité de répétition de la cellulose : le cellobiose [5]

Les motifs de cellulose développent des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires via les groupements hydroxyles (figure I-7). Ces interactions mènent à la formation de microfibrilles majoritairement organisées en région cristalline (environ 70%).

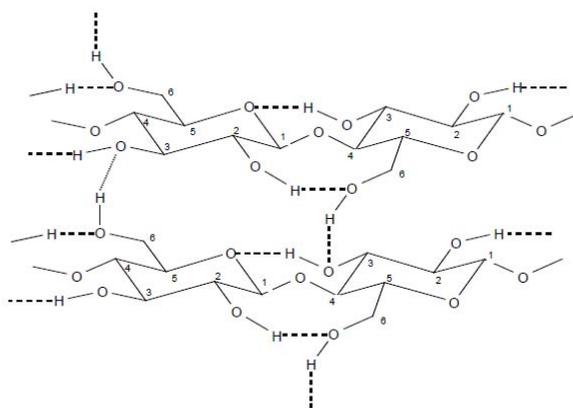


Figure I-7 : Liaisons hydrogène (en pointillés) entre deux chaînes de celluloses [6]

▪ **Les hémicelluloses** sont également des polysaccharides constitués de motifs pentoses, hexoses, acides uroniques et désoxyoses [7]. Elles sont caractérisées par la présence de chaînes courtes souvent ramifiées. Les hémicelluloses jouent un rôle structural en liant les microfibrilles de cellulose dans une matrice commune. Du fait de leur diversité, il est difficile de donner une structure exacte de ces espèces.

▪ **La lignine** est un polymère tridimensionnel amorphe dont l'unité de base est le phénylpropane (figure I-8).

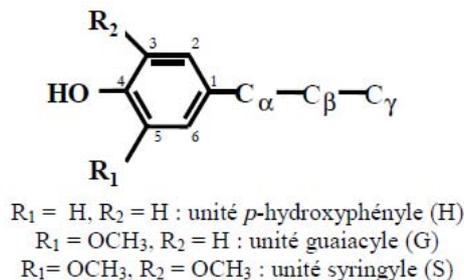


Figure I-8 : Unité structurale de la lignine [6]

Adler *et al.* [8] ont proposé une structure 3D macromoléculaire obtenue à partir de la polymérisation de ces trois monomères (figure I-9).

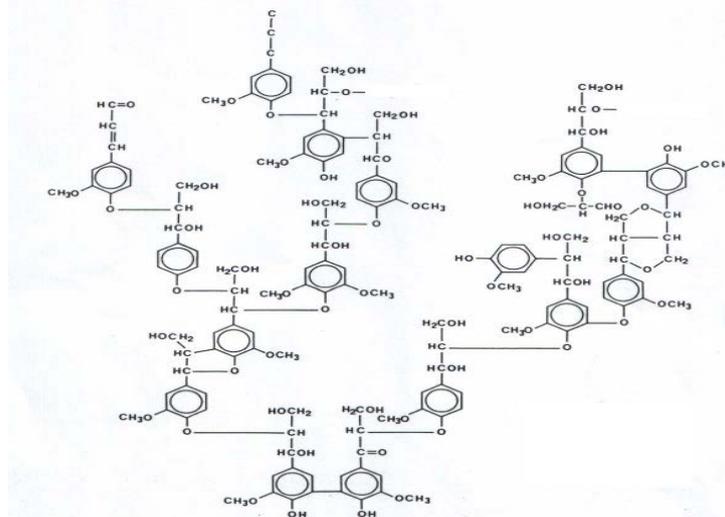


Figure I-9 : Structure macromoléculaire de la lignine chez le sapin [8]

ii) Les substances de faible masse moléculaire

Les *extractibles* constituent la matière organique pouvant être extraite du bois à l'aide de solvants polaires ou apolaires. La teneur en extractibles varie d'une espèce à une autre : elle passe de 1,2% de la masse sèche pour un feuillu, à 3,5% voire 10% pour un résineux [6]. Ces composés ont une influence sur les propriétés du bois telles que l'odeur, la couleur ou encore la résistance aux agents de dégradation.

On trouve également des composés minéraux qui n'excèdent en général pas 1% de la masse du bois, mais qui sont indispensables à la croissance de l'arbre. Les principaux éléments minéraux sont le phosphore, le calcium, le potassium et le magnésium.

I.1.c) Constitution chimique du Pin maritime

L'essence de pin maritime sera uniquement utilisée dans ce travail de thèse. La composition chimique de cette essence, inspirée de la référence [6], est donnée dans le tableau I-1 :

Constituants	% (masse sèche)
Cellulose	47,1
Hémicelluloses	25,2
Lignine	25,6
Résine	2-4
Tannins et gommes	1,3
Protéines	1,0
Cendres	0,3

Tableau I-1 : Composition chimique du pin maritime [6]

I.2 Les vitrificateurs de parquets

Le bois présente des avantages techniques indéniables (faible densité, propriétés isolantes, résistance mécanique, faible coût, esthétique...) qui font de lui un matériau très utilisé dans la construction et l'habitat.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à une application de revêtement de sols. Le parquet constitue, avec l'ameublement et la menuiserie, une composante du bois pouvant être mis en œuvre en intérieur. Comme tous les matériaux, le bois subit des dégradations physiques et chimiques au cours de son utilisation. Plusieurs facteurs sont responsables de son altération, les deux principaux étant l'humidité et les rayons ultraviolets.

Cependant, ce sont les agressions d'origine mécanique qui sont prépondérantes dans ce genre de structures. L'action de sollicitations telles que le frottement d'une chaise, l'abrasion causée par des chaussures, des rayures causées par des objets pointus, des phénomènes de frottement... sont autant de facteurs de détérioration mécanique des parquets.

Des finitions spécifiques, communément appelées vitrificateurs de parquets, sont appliquées pour protéger le bois des agressions mécaniques. Ces finitions sont « filmogènes », c'est-à-dire qu'elles forment un revêtement sur la surface du bois.

Des finitions photopolymérisables, couramment appelées « finitions UV », sont largement utilisées de nos jours dans l'industrie parquetière française. En plus de donner des produits aux performances mécaniques intéressantes, l'utilisation de produits photopolymérisables constitue un gain de productivité non négligeable. Par ailleurs, les « finitions UV » utilisées sont à 100% d'extrait sec. Ce point constitue également un avantage considérable d'un point de vue environnemental.

Ces finitions photopolymérisables sont généralement basées sur l'emploi d'une résine acrylique dont une formulation typique est la suivante [9] :

- un oligomère acrylique
- un monomère acrylique multifonctionnel
- des additifs
- un photoamorceur (de la famille des benzophénones par exemple)

Le monomère a la particularité de présenter le double rôle de diluant réactif : il permet d'ajuster la viscosité du produit et il participe à la réticulation de la résine en copolymérisant avec les oligomères. Les principaux oligomères utilisés sont des [9,10] :

- Uréthanes acrylates
- Epoxy acrylates
- Polyester acrylates

Un système de vitrification de parquet conventionnel photopolymérisable est composé de [11] :

- Trois couches inférieures appelées « *basecoat* » (à 20-25 g/m²) : le « *basecoat* » est un polymère souple permettant une bonne adhésion au bois et conférant une bonne résistance à l'abrasion à l'ensemble du système.
- Une couche supérieure ou « *topcoat* » (10-15 g/m²) : le « *topcoat* » va conférer les propriétés de surface et notamment, la résistance à la rayure nécessaire au système.

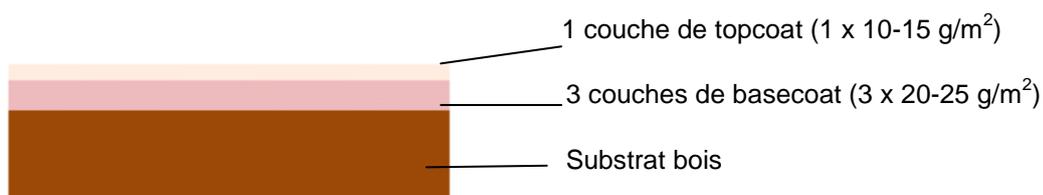


Figure I-10 : Représentation schématique d'un système de vitrification de parquet

Sur une chaîne de fabrication industrielle, le dépôt des finitions peut se faire par dépôt cylindre ou rideau. Une étape d'égrenage (ponçage) est réalisée après dépôt des trois couches de basecoat ou entre chaque couche de basecoat. La figure I-11, inspirée de la référence [11], présente une chaîne de dépôt de vitrificateur parquet.

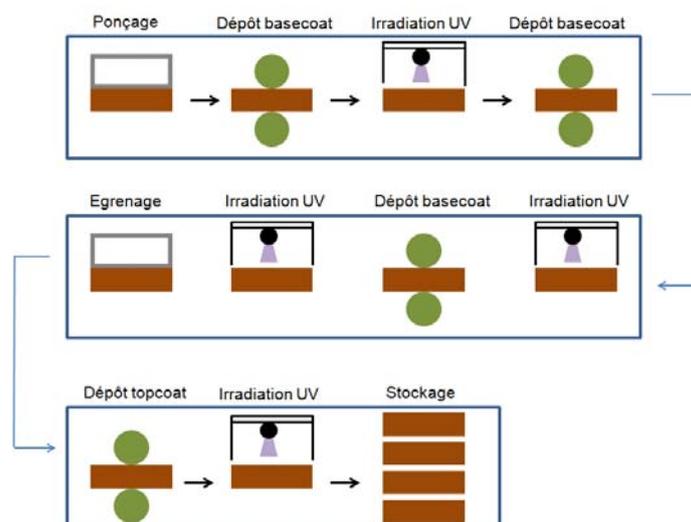


Figure I-11 : Représentation schématique d'une chaîne de dépôt au cylindre de vitrificateur parquet industriel [11]

Nous n'avons trouvé que très peu de travaux dans la littérature scientifique traitant de la protection des parquets par des vitrificateurs. Nous avons donc présenté dans ce paragraphe la structure d'un vitrificateur en se basant sur les trois références traitant de ce sujet.

I.3 Conclusion

L'objectif de ce paragraphe I était de dresser une description rapide macroscopique et microscopique du bois. Celui-ci est un composite naturel lignocellulosique constitué de trois polymères différents : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. La nature, la structure et l'agencement de ces polymères dans la paroi cellulaire confèrent au matériau des propriétés intéressantes (résistance mécanique en traction, propriétés isolantes, esthétique...) mais aussi une sensibilité importante à l'humidité et aux rayons ultraviolets.

Cependant, pour certaines applications comme celle de la protection de parquets traitée dans ce travail, ces deux facteurs de dégradations ne sont pas prépondérants. Notre intérêt se portera sur les agressions d'origine mécanique que subissent ces structures lors de leur durée de vie. Des finitions, appelées vitrificateurs, sont utilisées pour protéger les parquets. Ce sont majoritairement des résines photopolymérisables (finitions UV) de type acryliques sans solvant (haut extrait sec).

La première couche de basecoat est la seule véritablement en contact avec le bois et a pour rôle de conférer au système multicouche une bonne adhésion au substrat. L'adhésion d'une couche polymère sur le bois est un sujet de recherche à part entière et peut s'expliquer par :

- un ancrage mécanique important (*théorie mécanique*) [12] : la pénétration du revêtement via les cellules ouvertes de la surface conduit à une forte adhésion du film [13]. Cependant, l'opération de ponçage engendre un écrasement des cellules en surface et limite la pénétration du vernis [14]. Concernant la topographie, plusieurs auteurs associent cette adhésion à une rugosité de surface élevée [15,16].

- d'autres théories de l'adhésion telles que *la théorie de la diffusion* (création d'une interphase), *la théorie de l'adhésion spécifique* (forces moléculaires et atomiques type Van der Waals, ponts hydrogène...) ou *la théorie des liaisons covalentes* [17] peuvent également entrer en jeu selon certains auteurs.

Les autres couches sont déposées sur la « sous-couche » acrylique et réticulée sous irradiation UV. Classiquement, nous sommes donc dans une configuration « revêtement polymère acrylique sur substrat polymère acrylique ».

Enfin, les propriétés de résistance à l'abrasion et à la rayure sont primordiales pour des revêtements intérieurs. L'amélioration de la résistance mécanique de ces revêtements constitue donc un axe de travail intéressant et non encore totalement résolu.

II. Développement des revêtements composites pour la protection de parquets

Dans le but d'améliorer la résistance mécanique (abrasion, rayure) des vitrificateurs de parquets, la voie de recherche privilégiée a été de combiner une entité inorganique à la matrice acrylique. Les travaux sur des revêtements composites, qui présentent souvent des propriétés mécaniques intéressantes, sont de plus en plus nombreux.

II.1 Définition des matériaux hybrides ou nanocomposites

Les revêtements composites, élaborés par l'association d'une matrice acrylique et d'une entité inorganique, sont caractérisés par la nature et la taille de cette dernière. L'utilisation de charges minérales de dimension de plus en plus faible a mené la communauté scientifique à définir un nouveau type de matériaux composites : *les nanocomposites*.

Un nanocomposite, également appelé « **matériau hybride** », est défini par Sanchez [18] comme étant un « *système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans le domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres* ». Les matériaux hybrides peuvent être classés selon la composition chimique relative des composantes organiques et minérales ou par la nature des interactions mises en jeu entre les deux entités.

Il est ainsi possible de mettre au point des « *systèmes organiques ou inorganiques dopés* », c'est-à-dire des systèmes contenant une composante majoritaire, ou des « *systèmes hybrides organiques-inorganiques* » où les proportions massiques des deux composantes sont du même ordre de grandeur.

Sanchez [18] propose aussi une classification selon la nature des interactions ou des liaisons qui associent les composantes organiques et inorganiques :

- **Les matériaux de classe I** sont des matériaux dont les parties organique et inorganique sont imbriquées à l'échelle moléculaire, sans pour autant qu'il y ait des liaisons covalentes entre elles. Les interactions entre les deux réseaux sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou électrostatique.
- **Les matériaux de classe II** sont des matériaux dans lesquels les parties organiques et inorganiques présentent des liaisons ionocovalentes, voire covalentes.

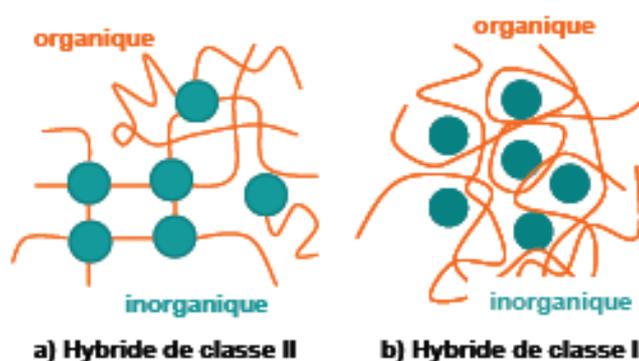


Figure I-12 : Représentation schématique des matériaux hybrides de classe I et II [19]

II.2 Utilisation de matériaux composites pour la protection du bois

Dans la totalité des références bibliographiques étudiées [20-30], les finitions composites sont réalisées par dispersion de charges inorganiques (silice, alumine, dioxyde de titane...) au sein d'une matrice acrylique. Le point critique lors de l'élaboration de ce type de produit se trouve dans la dispersion et la compatibilité des phases organique et inorganique. En effet, ces matériaux chargés sont hétérogènes, souvent accompagnés d'une perte de transparence et ont des propriétés qui dépendent de la qualité de la dispersion et des interactions charge/matrice polymère.

II.2.a) Fonctionnalisation des charges avec le MAPTMS

Afin de s'affranchir de tout problème lié à une mauvaise compatibilité entre phases organique et inorganique, les charges minérales sont souvent fonctionnalisées. Une molécule organique-inorganique (appelée *agent de couplage*) est greffée sur la surface des particules inorganiques et assure une meilleure affinité chimique avec la matrice polymère.

Par exemple, Glasel *et al.* [20] ont adopté une telle stratégie de fonctionnalisation de nanoparticules de silice par un trialkoxysilane : γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS). Les trialkoxysilanes sont couramment utilisés comme agent de couplage puisque la condensation entre leurs fonctions méthoxy (O-CH₃) et les fonctions silanols (SiOH) des particules de silice permet un greffage efficace sur celles-ci.

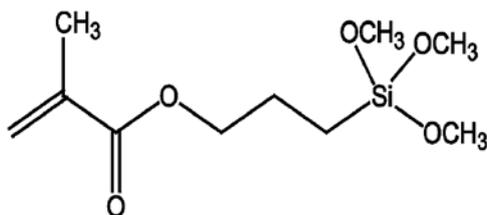


Figure I-13 : Formule chimique du MAPTMS

Utiliser le MAPTMS comme agent de couplage permet de fonctionnaliser les particules minérales par des fonctions méthacrylates. Lorsque ces particules sont introduites dans une matrice acrylate, ces fonctions peuvent copolymériser avec celle-ci, menant à la formation de matériaux hybrides de classe II (figure I-43).

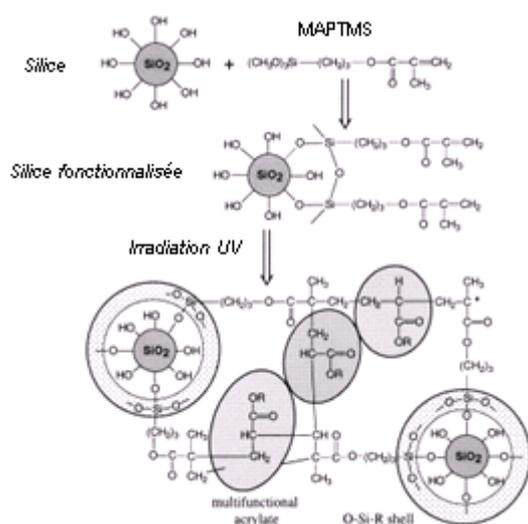


Figure I-14 : Structure schématique du réseau hybride obtenu par greffage de nano-charges de silice selon [20]

La modification de la surface des nanoparticules de silice a été mise en évidence par Bauer *et al.* [21] grâce à l'emploi de techniques spectroscopiques. Des analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{13}C réalisées sur les nanoparticules de silice modifiées ont révélé la présence de MAPTMS ne présentant pas de groupements méthoxy (O-CH_3). Cette absence (figure I-15) traduit la condensation avec les groupements silanols de la silice. Il existe également un autre type d'interaction : il s'agit de l'établissement de liaisons H entre les groupements silanols et le groupement carbonyle (C=O) du MAPTMS.

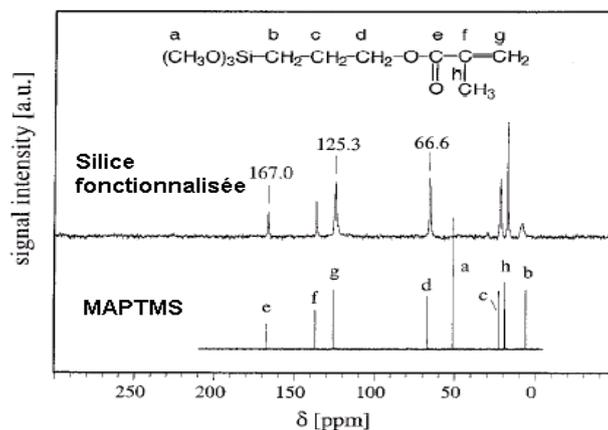


Figure I-15 : Spectres RMN ^{13}C du MAPTMS et des nanoparticules de silice modifiées par le MAPTMS [21]

Glasel *et al.* [20] ont utilisé le tétrahydrofurane (THF) comme solvant d'extraction afin de mettre en évidence la formation de liaisons covalentes entre le MAPTMS et les nanoparticules de silice. Aucune espèce trialkoxysilane n'a été détectée par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, ce qui confirme un greffage efficace de l'agent de couplage sur la silice.

Grâce à cette modification, Glasel *et al.* [20] ont introduit jusqu'à 35 % de silice en masse dans un monomère tétraacrylate (SR 494, Cray Valley), sans altérer la transparence de la finition. Des films d'une épaisseur de 100 μm ont été préparés sur divers substrats (bois, papier, verre), la polymérisation étant amorcée par une irradiation UV. Notons que les dépôts sont réalisés directement sur les substrats, sans l'utilisation d'une sous-couche (basecoat). Des essais de rayure réalisés manuellement avec de la paille de fer montrent une nette amélioration de la résistance à la rayure du film (figure I-16). Le revêtement organique (à gauche) est en effet endommagé après essai, alors que le film nanocomposite semble intact.



Figure I-16 : Observation par microscopie optique (x30) du film SR 494 pur (à gauche) et du film SR 494 avec 35% de silice modifiée par le MAPTMS après 60 cycles de rayure à la paille de fer déposés sur un substrat en verre [20]

Des essais macroscopiques d'abrasion circulaire TABER ont également été mis en œuvre sur ces mêmes revêtements [22,23]. 500 cycles d'abrasion sont effectués sur les films en utilisant des meules abrasives (de type CS-10). Les résultats montrent une amélioration significative de la résistance à l'abrasion lorsque les nanoparticules de silice fonctionnalisées sont introduites (figure I-17).

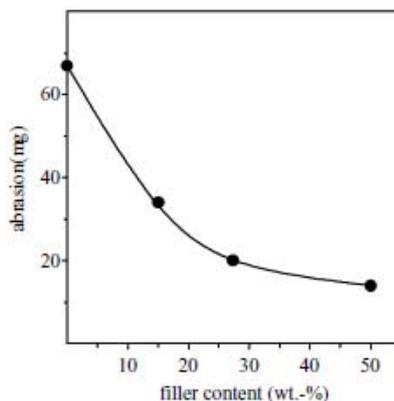


Figure I-17 : Perte de masse de films hybrides en fonction du taux de silice fonctionnalisée par MAPTMS lors des essais d'abrasion TABER [22]

Finalement, Glasel *et al.* [20] ont mis en évidence l'intérêt de fonctionnaliser les nanoparticules puisque sans fonctionnalisation, la perte de masse constatée devient plus importante lors d'un essai d'abrasion sur les films hybrides. Grâce à une interface renforcée (de nature covalente), les revêtements composites présentent des propriétés mécaniques supérieures. Bauer *et al.* [23] ont ainsi montré une augmentation de la microdureté du film nanocomposite (figure I-18) par ajout de nanoparticules de silice fonctionnalisées.

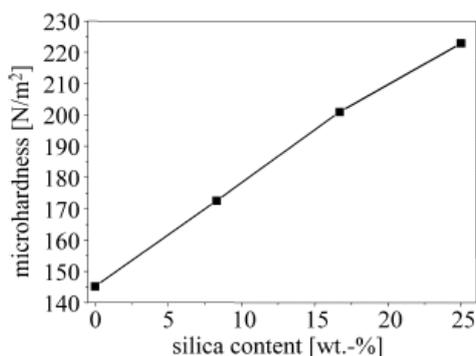


Figure I-18 : Microdureté d'un film hybride en fonction du taux de silice fonctionnalisée par le MAPTMS [23]

Par ailleurs, il est possible d'utiliser une charge minérale autre que la silice. Les particules d'alumine présentent notamment une dureté intéressante susceptible d'améliorer la résistance à l'usure des matériaux polymères.

Dans des travaux plus récents, Bauer *et al.* [24,25] ont ainsi utilisé des nano- et micro-particules d'alumine fonctionnalisées par le MAPTMS pour renforcer une finition UV acrylate pour la vitrification de parquets. La finition, composée d'un oligomère uréthane acrylate (EB 264, CYTEC) et du 1,6-hexandiol diacrylate comme monomère, est déposée sur du parquet avec une épaisseur de 100 μm . Ici aussi, les dépôts sont réalisés directement sur bois. Il s'agit donc d'un système monocouche différent d'un système de vitrification classique.

Les essais d'abrasion TABER montrent que la combinaison de nanoparticules de silice et de microparticules de corindon (alumine) entraîne une augmentation exceptionnelle de la résistance à l'abrasion du revêtement (figure I-19) avec un effet important de la taille des particules d'alumine sur la tenue mécanique du film [25].

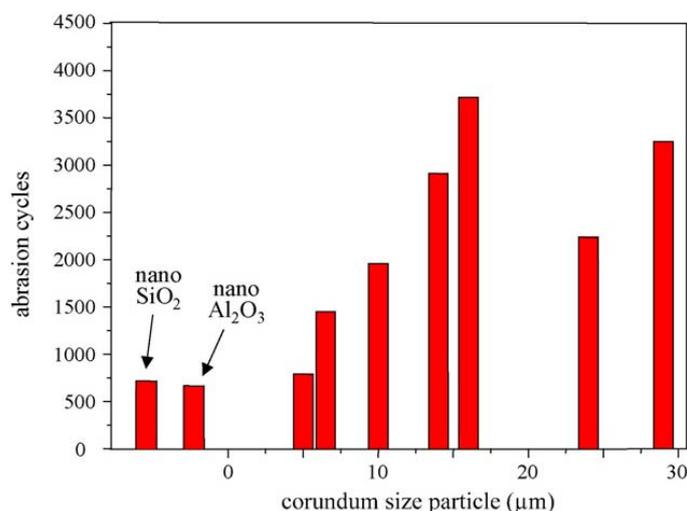
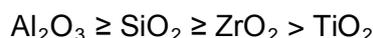


Figure I-19 : Résistance à l'abrasion de finitions acrylates avec 18% de nano-silice et 15% de micro-corindon en fonction de la taille du corindon [25]

Il existe donc un effet de synergie lorsque les deux types de charges minérales sont combinés, ce qui permet de conférer aux finitions UV une excellente résistance à l'usure. Il faut toutefois noter que cette résistance mécanique dépend fortement de la taille de particules de corindon utilisées, le diamètre optimum étant compris entre 10 et 20μm.

Bauer *et al.* [26] ont également étudié l'intérêt d'ajouter des nanoparticules de zircon et de titane fonctionnalisées par le MAPTMS dans des finitions UV pour parquets. Les essais d'abrasion réalisés sur les différents types de revêtements ont permis de classer l'efficacité de différentes charges inorganiques de la manière suivante :



Les nanoparticules d'alumine, de silice et de zircon confèrent donc une meilleure résistance à l'abrasion que les nanoparticules de titane. Pour des raisons économiques, le choix va s'orienter vers la silice ou l'alumine pour des applications industrielles.

Citons enfin l'utilisation d'argile, plus précisément de montmorillonite, dans le but de renforcer des vitrificateurs de parquets. Landry *et al.* [27] ont incorporé de l'argile fonctionnalisée par le MAPTMS dans des formulations uréthane acrylate et époxy acrylate classiquement utilisées dans l'industrie parquetière. Leurs travaux, davantage axés sur l'influence du procédé de fabrication, donnent tout de même des informations intéressantes sur l'influence de l'ajout d'argile dans une finition UV.

Parmi les travaux recensés, il s'agit de la seule référence ayant appliqué une structure multicouches de vitrification sur les substrats en bois. En effet, les auteurs ont déposé sur une essence nord-américaine (l'érable à sucre) préalablement poncée, quatre couches de basecoat (trois couches dans un système classique) à 20g/m². Un égrenage au papier abrasif fin (aluminium de grain 320) des couches de basecoat a été réalisé, avant de déposer deux couches de topcoat (une couche dans un système classique) à 8 g/m².

Les formulations nanocomposites sont uniquement utilisées en topcoat, afin de renforcer la tenue mécanique des couches supérieures.

La figure I-20 révèle ainsi la perte de masse durant les essais d'abrasion TABER (100 cycles, meules S-42) menés sur des formulations contenant 1, 3 et 10% en masse d'argile et préparées selon différentes techniques de dispersion (broyeur à bille, mélangeur, broyeur à trois cylindres...). Les résultats montrent une amélioration de la résistance à l'abrasion lorsque l'argile est ajoutée à la matrice acrylique, mais celle-ci dépend fortement du procédé de dispersion.

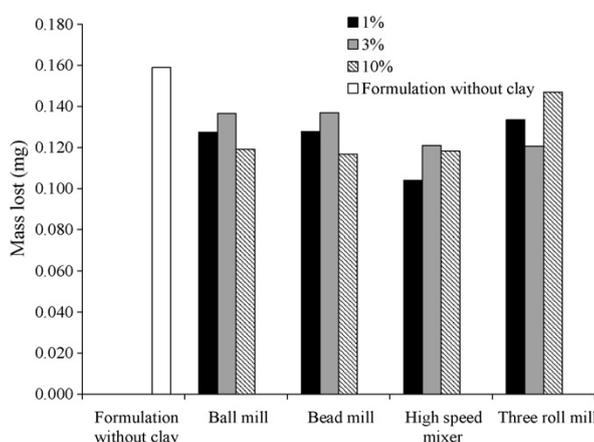


Figure I-20 : Perte de masse par abrasion TABER des formulations contenant 1, 3 et 10% en masse d'argile préparées par différents procédés de dispersion [27]

II.2.b) Utilisation d'autres molécules hybrides organique/inorganique

Les références étudiées dans le paragraphe précédent ont montré l'intérêt d'utiliser des charges inorganiques afin d'améliorer la tenue mécanique des vitrificateurs de parquets. La fonctionnalisation de ces particules est un élément clé puisqu'il permet de renforcer l'interface entre phases organiques et inorganiques, et d'éviter ainsi une séparation de phases macroscopique.

S'il est possible d'utiliser différents types de charges, il est également possible de les fonctionnaliser avec divers agents de couplage. Bauer *et al.* [26] ont étudié l'influence de la nature de l'agent de couplage sur les propriétés de finitions acrylates. Des nanoparticules de silice ont été fonctionnalisées avec le MAPTMS, mais aussi le vinyltriméthoxysilane (VTMS) et le propyltriméthoxysilane (PTMS).



Figure I-21 : Formules chimiques (a) du VTMS et (b) du PTMS

Des revêtements de 50 µm d'épaisseur ont été déposés sur bois, papier, métal et plastique. Pour la caractérisation mécanique, ces films ont été déposés sur un substrat en PVC. Des essais d'abrasion TABER ont permis de comparer l'influence de l'agent de couplage en suivant la perte de masse et la turbidité, exprimée par le flou (« haze » en anglais) ($\text{flou} = 1 - \frac{I_{\text{transmise}}}{I_{\text{incident}}}$).

	<i>Non modifié</i>	<i>MAPTMS</i>	<i>VTMS</i>	<i>PTMS</i>
Abrasion (mg)	53,1	21,1	16,4	19,8
Flou (%)	85	14,4	3,2	8,5

Tableau I-2 : Perte de masse et flou mesurés après abrasion du revêtement acrylate pur et des composites [26]

Comme le MAPTMS, le trialkoxysilane VTMS présente l'avantage de pouvoir copolymériser avec une matrice acrylique via la fonction vinyle. C'est l'utilisation de ce dernier qui confère au film composite la meilleure résistance à l'abrasion.

De plus, les auteurs ont observé une tenue mécanique proche lorsque le MAPTMS et le PTMS sont utilisés comme agent fonctionnalisant les particules de silice (tableau I-2). Ce point semble surprenant d'un premier abord, puisque le PTMS ne peut copolymériser avec la matrice acrylique. Les interactions entre la silice et la matrice devraient donc être moins fortes dans ce cas-là.

Or, les essais d'abrasion contredisent cette hypothèse. Dans ce cas, rendre les charges inorganiques organophiles constitue le point clé dans leur fonctionnalisation en vue de les incorporer dans une matrice polymère. L'établissement de liaisons fortes (de nature covalente) ne semble pas ici indispensable pour améliorer la tenue mécanique des films composites.

Nous pouvons citer d'autres exemples d'agents de couplage utilisés dans la littérature pour élaborer des finitions composites à matrice acrylate pour la protection des parquets. Citons les travaux de Rodriguez *et al.* [28,29] qui ont fonctionnalisé des nanoparticules de silice avec le dichlorodiméthylsilane.

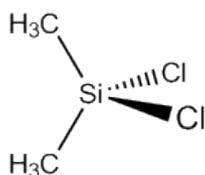


Figure I-22 : Formule chimique du dichlorodiméthylsilane

Les auteurs ont incorporé jusqu'à 30% de silice fonctionnalisée dans du polyméthacrylate de méthyle [28]. Un primaire bouche-pore (non mentionné) est déposé d'abord sur les substrats bois. Les finitions hybrides sont ensuite déposées avec une épaisseur d'environ 50 µm. Les performances en abrasion d'une telle finition se sont avérées être bien supérieures que celles d'un produit commercial (non précisé par les auteurs) pris comme référence (figure I-23). Les auteurs ont mesuré la perte de masse au cours d'un essai d'abrasion réalisé avec du papier à poncer (type F-120), essai non comparable à un essai TABER.

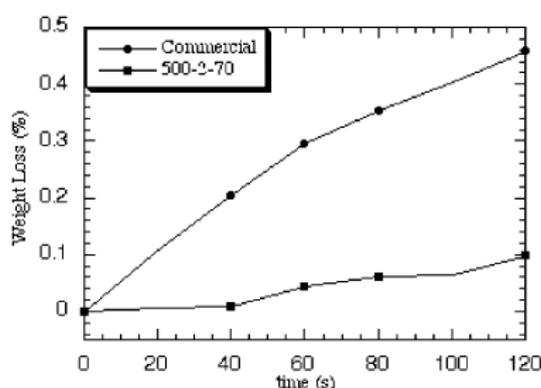


Figure I-23 : Comparaison de la perte de masse d'une référence commerciale (non mentionnée) et d'un film composite à 30% de silice (500-2-70) en fonction du temps d'abrasion [28]

Les organosilanes ne sont pas les seuls agents de couplage pouvant servir à la fonctionnalisation des charges inorganiques. Landry *et al.* [30] ont mené une étude dont le but était de comparer l'influence du greffage du MAPTMS et d'un agent de couplage zirconate d'allyle (NZ39) (figure I-24) sur la photopolymérisation du revêtement acrylate hybride. Les charges fonctionnalisées sont des nanoparticules de zircone.

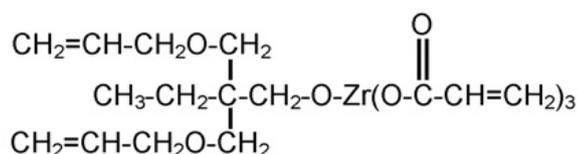


Figure I-24 : Formule chimique du neopentyl(diallyl)oxytriacrylatezirconate NZ39 (Kenrich Petrochemicals)

Les auteurs ont réalisé des mesures par enthalpie différentielle sous rayonnement UV pour comparer la polymérisation des groupements acrylates de différents revêtements hybrides. La figure I-25 correspond aux thermogrammes obtenus pour les revêtements composites acrylique – zircone. L'intensité du pic exothermique montre que l'agent de couplage a une

influence importante sur la polymérisation organique, celle-ci étant la plus complète lorsque le MAPTMS est utilisé pour la fonctionnalisation des charges.

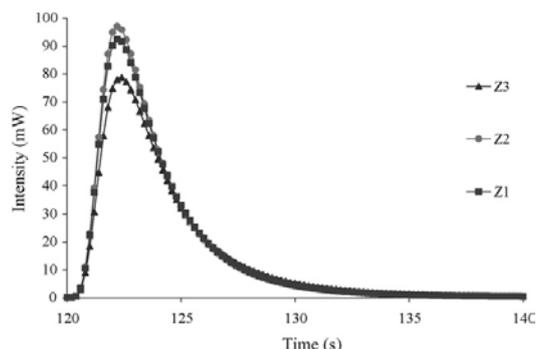


Figure I-25 : Thermogrammes des revêtements acryliques-zircone sans agent de couplage (Z1), avec MAPTMS (Z2) et avec NZ39 (Z3) [30]

II.3 Conclusion

La totalité des travaux de recherche réalisés dans le domaine de revêtements composites photopolymérisables pour bois consistent en l'incorporation de charges inorganiques (nanoparticules, microparticules...) dans une matrice polymère. Il s'agit de résines acryliques photopolymérisables les plus utilisées dans le secteur de la vitrification de parquets.

Ces charges sont en général fonctionnalisées par un agent de couplage (souvent un organosilane) pour améliorer leur compatibilité avec la résine. Leur incorporation dans la résine permet une amélioration des résistances à l'abrasion et à la rayure. Les nanoparticules de silice constituent notamment une solution efficace et viable pour améliorer les performances mécaniques de surface des vitrificateurs de parquets.

La majorité des références [20-26] utilisent ces finitions en monocouche sur le bois avec une épaisseur élevée (100 μm), non caractéristique d'un système de vitrification industriel. Nous avons trouvé dans toute la littérature seulement deux références [27,30] utilisant ces finitions composites dans une configuration « vitrificateur industriel ». Dans ce dernier cas, la finition composite est utilisée uniquement en topcoat, la formulation du basecoat restant inchangée.

Il faut également noter que les essais mécaniques (abrasion, rayure) menés sur ces films sont principalement des essais macroscopiques classiquement utilisés en industrie (abrasion TABER par exemple). Mis à part des essais de microdureté [23], peu de résultats sont disponibles sur les propriétés mécaniques microscopiques de ces revêtements. Des données issues d'essais microscopiques (indentation, rayure) permettraient de mieux comprendre l'influence des micro- ou nano-charges sur le comportement mécanique de ces revêtements composites.

Partie B : Rappels bibliographiques sur le procédé sol-gel et les revêtements hybrides

L'objectif de la *Partie B* est de réaliser dans un premier temps une présentation générale de la chimie du procédé sol-gel : les mécanismes mis en jeu et les paramètres importants. Deuxièmement, nous dresserons un état de l'art sur la condensation hydrolytique du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS), alcoxyde de silicium trifonctionnel qui sera retenu pour nos travaux. Nous présenterons également une étude bibliographique sur l'utilisation du MAPTMS pour l'élaboration de revêtements hybrides par procédé sol-gel. Nous nous intéressons plus particulièrement aux propriétés mécaniques (dureté, module élastique) développées par ces films hybrides organiques-inorganiques.

I. Le procédé sol-gel

I.1 Les mécanismes réactionnels : hydrolyse et condensation

Le procédé sol-gel, contraction des termes « solution-gélification », repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ ($M=Si, Ti, Zr, V\dots$) en solution (sol) permettant d'aboutir à un réseau de viscosité infinie (gel) [31]. Il est ainsi possible de synthétiser une grande variété de matériaux de type polymère minéral sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Habituellement, la synthèse de tels matériaux se fait par un apport énergétique conséquent. Or, le procédé sol-gel permet de les réaliser à température modérée (voire ambiante), d'où la qualification de « chimie douce ».

Les précurseurs les plus souvent mis en jeu pour ce type d'application sont des alcoxydes de silicium tétrafonctionnels de formule $Si(OR)_4$. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes uniquement intéressés à cette famille de précurseurs. Il existe aussi des alcoxydes de silicium dans lesquels un ou plusieurs groupes ne sont pas hydrolysables (par exemple $R'Si(OR)_3$). R' peut aussi être une fonction réactive par une autre chimie.

I.1.a) Mécanisme d'hydrolyse

L'hydrolyse constitue la première étape du procédé sol-gel. Il s'agit de la réaction de l'eau avec un précurseur (figure I-26).

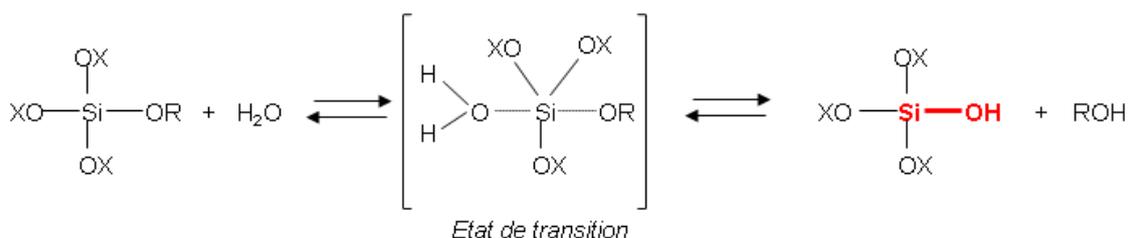


Figure I-26 : Mécanisme général de l'hydrolyse d'un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel (X=R ou H)

Cette réaction, réversible, se déroule suivant un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (S_N2) [31]. L'attaque nucléophile de l'eau sur le noyau de silicium conduit à un état de transition pentavalent. Un transfert de proton de la molécule d'eau à un groupement alcoxo, puis l'élimination de la molécule d'alcool donne naissance à des espèces hydrolysées caractérisées par la présence de groupements silanols Si(OH). Lorsqu'un catalyseur est utilisé, la cinétique d'hydrolyse est rapide et les réactions totales [32].

I.1.b) Mécanisme de condensation

La condensation intervient suivant deux modes : l'alcoxolation et l'oxolation qui se déroulent suivant un mécanisme S_N2 également [31].

- *L'alcoxolation [31]* : cette réaction intervient entre une fonction alcoxyde d'un précurseur et une fonction hydroxyle d'un autre précurseur. La figure I-27 représente cette réaction, avec X = R ou H.

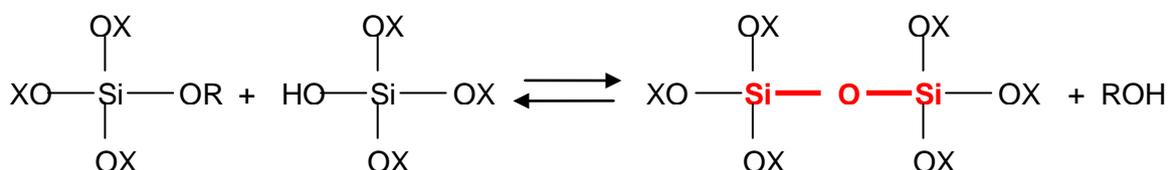


Figure I-27 : Réaction de condensation par alcoxolation d'un précurseur partiellement hydrolysé (X=R ou H)

La réaction d'alcoxolation conduit à la formation d'une liaison siloxane (Si-O-Si) accompagnée d'un dégagement d'alcool.

- *L'oxolation [31]* : le mécanisme d'oxolation intervient entre deux précurseurs partiellement ou complètement hydrolysés.

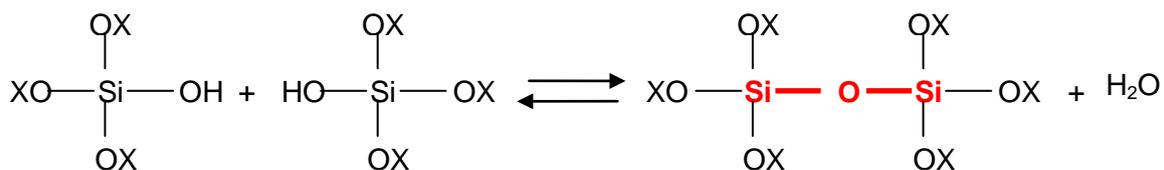


Figure I-28 : Réaction de condensation par oxolation d'un précurseur partiellement hydrolysé (X=R ou H)

Une réaction d'oxolation mène également à la formation d'une liaison siloxane (Si-O-Si) et s'accompagne d'un dégagement d'eau. Ces deux types de réaction se déroulent suivant des mécanismes similaires à ceux de l'hydrolyse.

Sous la plupart des conditions expérimentales (pH, concentration des réactifs, température...), les réactions de condensation débutent avant l'hydrolyse complète des précurseurs [31]. Ainsi, une fois le mécanisme d'hydrolyse initié, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées et en compétition.

Un *sol* est donc une solution dans laquelle les monomères d'alcoxydes métalliques (liquides) sont mis en présence d'eau et d'un alcool éventuellement. Le *sol* est un système vivant dans lequel les différents oligomères en formation évoluent vers des structures de plus en plus condensées. La viscosité du milieu augmente durant ce processus jusqu'à atteindre une valeur infinie, qui caractérise l'état de « gel » du système. Les réactions sont conduites soit en solution plus ou moins diluée (par ajout d'un solvant), soit en masse. Selon la dilution, la gélification n'est pas observée aux mêmes temps ou à la même conversion.

I.2 Influence de divers paramètres sur les cinétiques d'hydrolyse et de condensation

Plusieurs paramètres influent sur le procédé sol-gel. En effet, les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dépendent de plusieurs facteurs.

I.2.a) Influence de substituants organiques

La nature des substituants R du silicium a une influence importante sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation et joue sur la réactivité du précurseur selon deux effets : électronique et stérique [31].

L'*effet stérique* est lié à la taille du substituant et donc à l'encombrement qu'il engendre au sein du système réactionnel. Selon Livage *et al.* [32], il s'agit du facteur le plus influent sur le mécanisme hydrolytique des alcoxydes de silicium. Le tableau I-3, issu de la référence [31], montre l'effet de la longueur et du degré de ramification de la chaîne alkyle R sur la constante de vitesse de réaction k de l'hydrolyse acide de différents alcoxydes de silicium.

R	k (L.mol⁻¹.s⁻¹)
C ₂ H ₅	5,1
C ₄ H ₉	1,9
C ₆ H ₁₃	0,83
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂	0,30

Tableau I-3 : Constante de vitesse pour l'hydrolyse acide d'alcoxydes de silicium tétrafonctionnels Si(OR)₄ [31]

La gêne stérique induite par les groupements R a donc une influence considérable sur la vitesse de réaction d'hydrolyse : plus R est encombrant, plus la vitesse de réaction diminue. Cet effet est déjà notable pour les courtes chaînes alkyles, puisque le remplacement d'un éthyle par un butyle divise par trois la valeur de la constante k . Bien que moins de données soient disponibles, l'influence est la même pour les réactions de condensation [31].

L'effet électronique du substituant dépend de la différence d'électronégativité entre le substituant et le silicium. Cette différence provoque l'apparition d'un effet inductif donneur ou attracteur d'électrons [31].

Un groupement organique peut avoir un effet inductif donneur ou un effet attracteur d'électrons, ce qui va contribuer à enrichir ou appauvrir la densité électronique du silicium. En considérant les substituants suivants [R, OR, OH, OSi] présents lors des réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium, la densité électronique du silicium décroît dans l'ordre suivant des substituants :

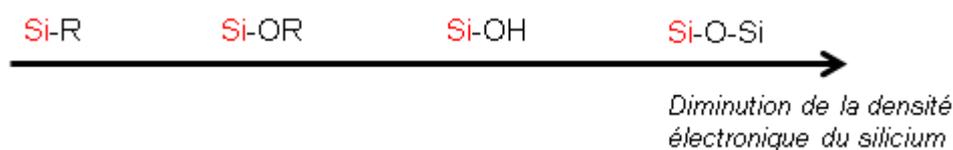


Figure I-29 : Influence du substituant du silicium sur sa densité électronique

Ainsi, la densité électronique de chaque noyau de silicium évolue au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, ce qui va influencer les cinétiques des deux types de réaction. Les réactions d'hydrolyse et de condensation, qui entraînent le passage d'un sol à un gel, se déroulent en même temps et c'est le type de catalyse (acide, basique) qui va favoriser la vitesse de réaction de l'une par rapport à l'autre.

1.2.b) Influence du pH

Le pH a un rôle prépondérant dans le procédé sol-gel. Le type de catalyse, acide ou basique, définit la morphologie finale du matériau.

i) En catalyse acide

Nous présentons, sur la figure I-30, les mécanismes d'hydrolyse et de condensation par alcoxylation en catalyse acide, pour un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel. Concernant le mécanisme d'hydrolyse (figure I-30.a), l'alcoxyde de silicium est rapidement protoné (réaction rapide), ce qui va favoriser l'attaque nucléophile de la molécule d'eau.

Les deux types de réaction sont caractérisés par un état de transition du silicium pentavalent qui présente une charge partielle positive.

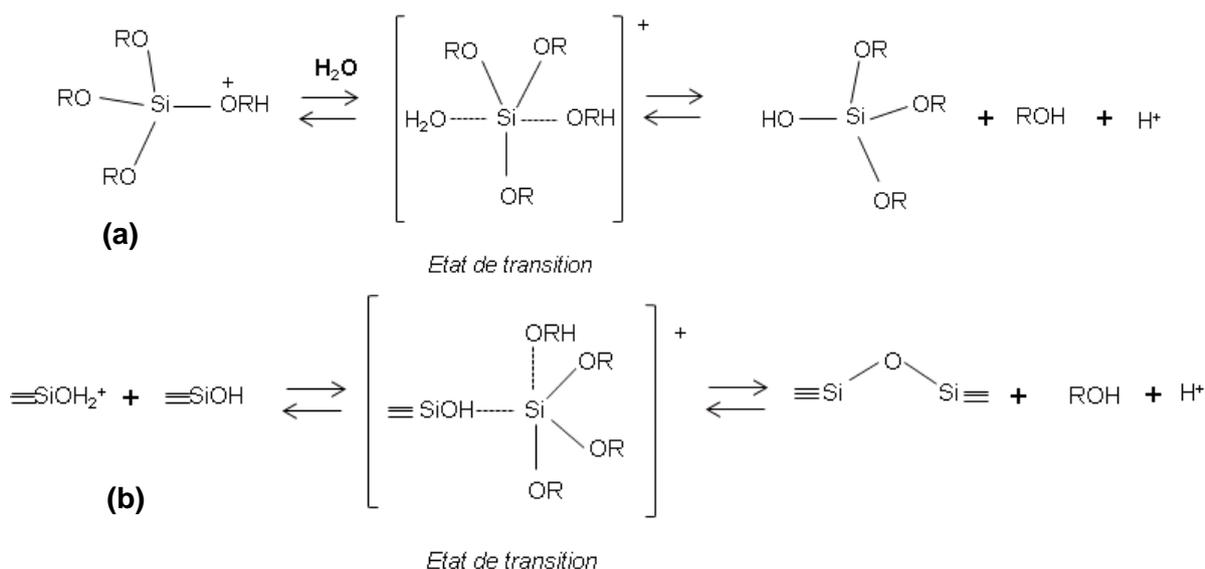


Figure I-30 : Mécanismes S_N2 (a) d'hydrolyse et (b) de condensation par alcoxylation d'un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel en catalyse acide [31]

Ainsi, l'état de transition du silicium, chargé positivement, est stabilisé par un substituant électrodonneur. La vitesse d'hydrolyse initiale est rapide si le noyau de silicium présente des liaisons –OR électrodonneurs, puis diminue avec l'apparition des groupements –OH électroattracteurs [31].

Concernant les réactions de condensation, celles-ci sont plus lentes du fait de la présence de substituants Si-O-Si électroattracteurs. A cet effet inductif s'ajoute un effet stérique croissant, menant à une diminution de la vitesse de condensation [31].

C'est la raison pour laquelle en milieu acide, les réactions d'hydrolyse des alcoxydes de silicium sont favorisées par rapport aux réactions de condensation.

ii) En catalyse basique

Nous présentons, sur la figure I-31, les mécanismes d'hydrolyse et de condensation par alcoxylation en catalyse basique, pour un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel.

En catalyse basique, l'alcoxyde de silicium subit une attaque nucléophile d'anions hydroxydes. La formation de silanols déprotonés SiO^- , très nucléophiles, est donc favorisée. Une charge négative est dans ce cas développée dans l'état de transition.

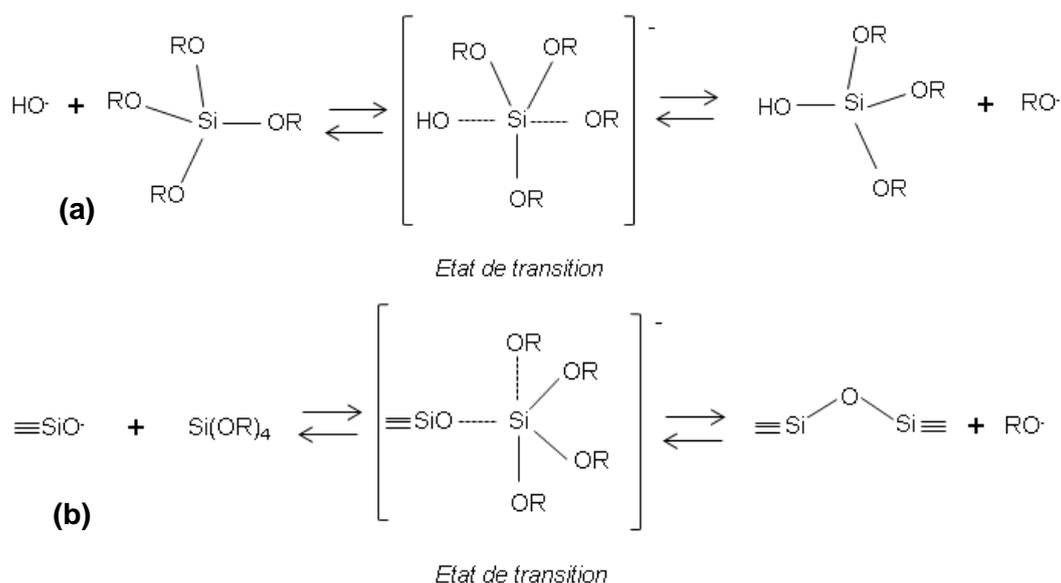


Figure I-31 : Mécanismes S_N2 (a) d'hydrolyse et (b) de condensation par alcoxylation d'un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel en catalyse basique [31]

Ainsi, l'état de transition du silicium, chargé négativement, est stabilisé par un substituant électroattracteur. La vitesse d'hydrolyse augmente lorsque les groupements $-\text{OR}$ sont remplacés par des substituants $-\text{OH}$ qui sont plus électroattracteurs [31].

Concernant les réactions de condensation, elles sont favorisées puisque les substituants $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ vont stabiliser l'état de transition. Dans ce cas, l'effet stérique et l'effet inductif s'opposent en s'annulant plus ou moins [31].

C'est la raison pour laquelle en milieu basique, les réactions de condensation des alcoxydes de silicium sont favorisées par rapport aux réactions d'hydrolyse.

iii) Morphologie des gels

En résumé, une catalyse acide, qui constitue la voie de synthèse la plus rapide, favorise la croissance de chaînes polysiloxanes et conduit à une solution de chaînes polymères plus ou moins linéaires et ramifiées. La polymérisation inorganique permet la création d'un réseau tridimensionnel et forme un gel. Dans le domaine de l'élaboration de couches minces par voie sol-gel, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont menées généralement en catalyse acide. Nous utiliserons également cette voie dans le cadre de nos travaux.

Dans le cas d'une catalyse basique, les réactions de condensation sont favorisées, ce qui empêche la création de chaînes polymères. Les structures formées, plus ramifiées et plus denses, s'apparentent davantage à des « clusters ».

La figure I-32 représente les différentes morphologies obtenues en fonction du type de catalyse employé.

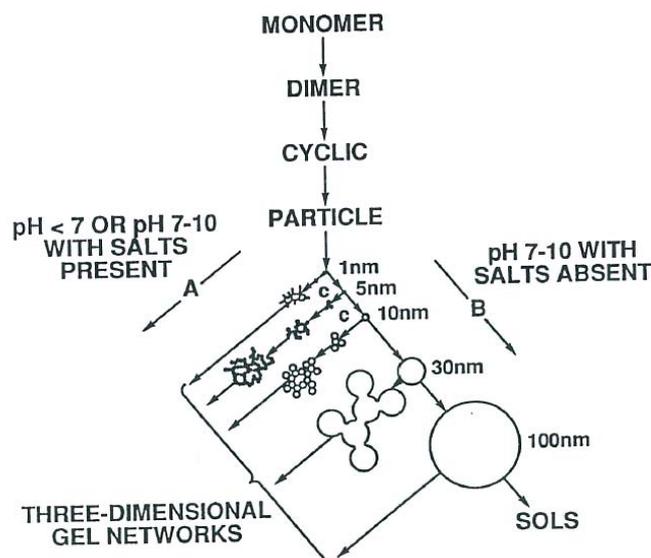


Figure I-32 : Morphologie du matériau obtenu en fonction du type de catalyse [31]

1.2.c) Influence du taux d'hydrolyse et du solvant

Le taux d'hydrolyse est défini par le rapport à l'initial :
$$r = \frac{n_{H_2O}}{n_{alcoxyde}}$$

La valeur du taux d'hydrolyse r a une influence directe sur la cinétique des réactions d'hydrolyse. Plus r est grand, plus les réactions d'hydrolyse seront favorisées et rapides. Il existe pour chaque système sol-gel, une valeur particulière de r qui correspond au temps de gel le plus court. Généralement, pour l'élaboration de revêtements par voie sol-gel, l'eau est ajoutée en quantité stœchiométrique par rapport aux fonctions alcoxydes, ce qui permet leur hydrolyse complète.

Par ailleurs, le solvant utilisé joue aussi un rôle prépondérant dans les réactions sol-gel. Un solvant peut être utilisé afin d'assurer une bonne miscibilité entre les précurseurs et l'eau. L'eau et les alcoxydes de silicium étant non miscibles (voir figure I-34 pour le cas du tétraéthoxysilane : TEOS), un solvant est utilisé (un alcool parent de l'alcoxyde généralement) pour homogénéiser le milieu réactionnel. La présence d'un solvant d'homogénéisation facilite les réactions d'hydrolyse qui n'interviennent plus en phase hétérogène, mais homogène.

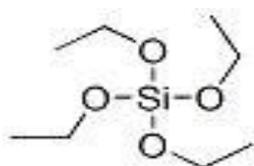


Figure I-33 : Formule chimique du tétraéthoxysilane (TEOS)

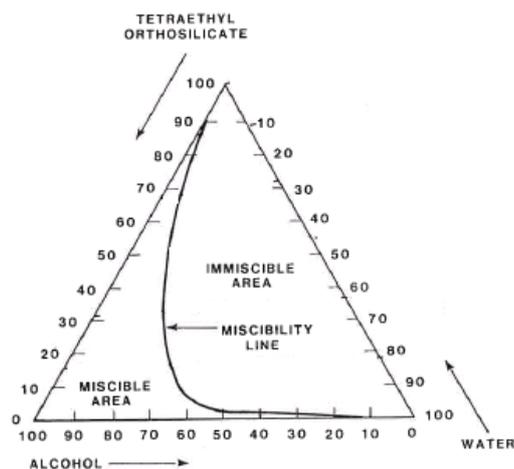


Figure I-34 : Diagramme ternaire du TEOS-H₂O-Ethanol à 25°C [31]

Cependant, il est possible de former un gel à partir d'alcoxydes de silicium sans l'ajout de solvant, la production d'alcool, suite aux réactions d'hydrolyse, étant suffisante pour homogénéiser le milieu [31]. De plus, il faut noter que l'alcool n'est pas uniquement un solvant. La réversibilité des réactions d'hydrolyse et de condensation montre qu'il peut participer à des réactions d'estérification et d'alcoololyse.

Nous dressons dans le paragraphe suivant un état de l'art sur l'hydrolyse-condensation et l'élaboration de revêtements hybrides à partir du MAPTMS, alcoxyde de silicium retenu pour notre application.

II. Les revêtements hybrides utilisant le MAPTMS

Le procédé sol-gel permet de mettre en œuvre des matériaux hybrides organiques-inorganiques combinant les propriétés des composés inorganiques (résistance mécanique, thermique et chimique...) et celles des composés organiques (facilité de mise en œuvre, souplesse, ...).

Parmi les matériaux hybrides organiques-inorganiques, nous avons sélectionné la famille des hybrides « méthacrylate-silice ». Ces matériaux mettent en jeu un précurseur organosilane : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS – figure I-13). Cet alcoxyde de silicium, est un trialkoxysilane présentant une fonction organique polymérisable (terminaison méthacrylate) et est souvent utilisé pour des revêtements.

Le caractère mixte du MAPTMS fait de ce trialkoxysilane un candidat intéressant pour diverses applications : fonctionnalisation de charges inorganiques (cf. *Partie A*), revêtements sol-gel... Le paragraphe suivant a pour objectif de dresser un état de l'art sur la réactivité et l'évolution des microstructures lors de sa polymérisation par procédé sol-gel.

II.1 Etat de l'art sur la condensation hydrolytique du MAPTMS

Dans le cadre de l'élaboration de revêtements par voie sol-gel, la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation est indispensable. En effet, cette étape, qui conduit à la formation de structures siloxanes, va déterminer la structure finale du matériau. Elle est généralement menée en milieu aqueux acide en présence ou non d'un solvant (un alcool).

II.1.a) Les différents états de condensation du MAPTMS

L'étude des réactions d'hydrolyse-condensation du MAPTMS, dans le but de connaître précisément les structures siloxanes créées avant la mise en œuvre (dépôt), est d'une importance cruciale. La spectroscopie RMN du ^{29}Si en voie liquide constitue un outil de choix pour la caractérisation structurale d'un sol. Cette technique permet en effet de différencier les atomes de silicium selon leur environnement chimique.

La figure I-35, présente l'échelle de déplacement chimique observée en RMN ^{29}Si selon la fonctionnalité de la molécule : M_i , D_i , T_i et Q_i respectivement pour un composé mono [$\text{R}'_3\text{Si}(\text{OR})$], di [$\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$], tri [$\text{R}'_1\text{Si}(\text{OR})_3$] et tétrafonctionnel $\text{Si}(\text{OR})_4$ avec i le nombre d'oxygènes impliqués dans un pont Si-O-Si [33].

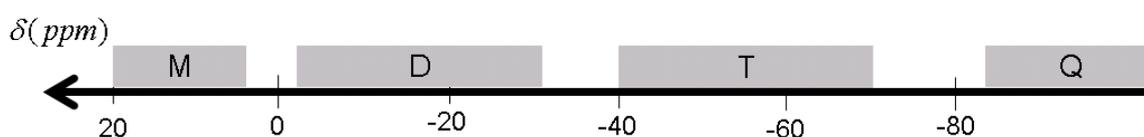


Figure I-35: Echelle de déplacement chimique en RMN ^{29}Si [33]

Le MAPTMS, alcoxy silane trifonctionnel, obéit donc à la nomenclature T_i^j avec i , le nombre de liaison Si-O-Si et j , le nombre de liaisons Si-OH. La figure I-36 présente les différents états de condensation possibles d'un trialkoxysilane, avec $X=R$ ou H .

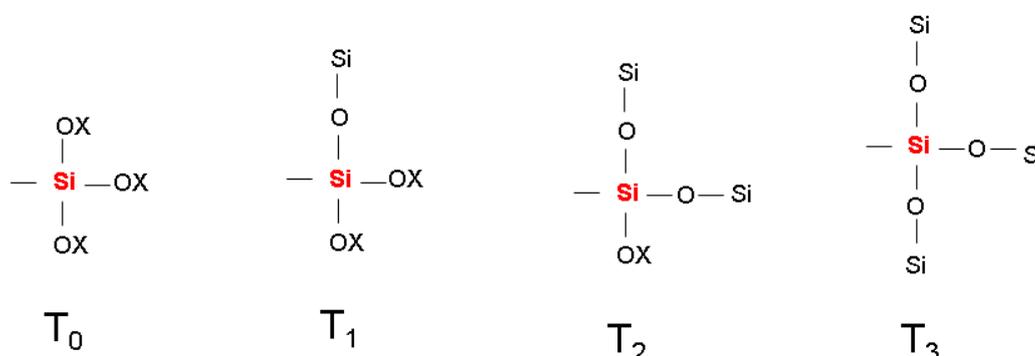


Figure I-36 : Les différents états de condensation d'un trialkoxysilane ($X=R$ ou H)

Delattre *et al.* [34] ont observé une hydrolyse rapide en milieu acide de ce précurseur. Pour leurs travaux, ces auteurs ont réalisé une hydrolyse en milieu aqueux HCl (pH=2) dilué dans le méthanol (MAPTMS/H₂O/MeOH = 1/3/2). La figure I-37 présente l'évolution du nombre de fonctions Si-O-CH₃ en fonction de la durée de réaction. Après 1h de réaction, 80% des groupements méthoxy ont disparus, d'où le caractère rapide de la réaction.

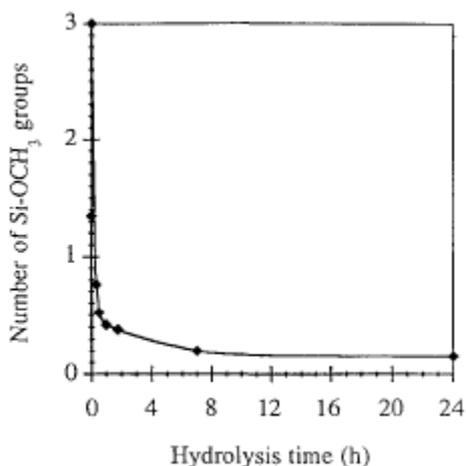


Figure I-37 : Evolution du nombre de fonctions SiOCH₃ durant l'hydrolyse en milieu acide du MAPTMS (pH=2, r=3) [34]

Les réactions de condensation sont beaucoup plus lentes. L'augmentation modérée de la concentration en espèces T₃ (figure I-38), illustre la difficulté à obtenir un taux de condensation élevé à partir de ce précurseur.

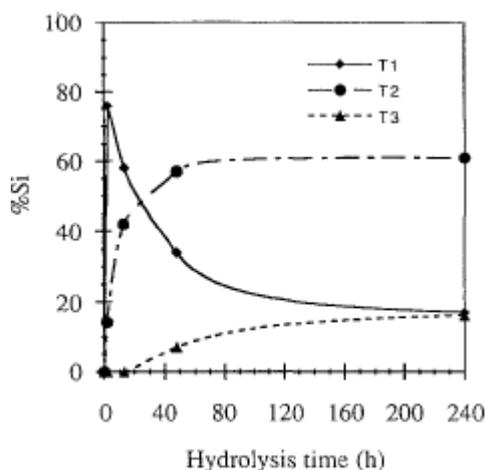


Figure I-38 : Evolution des espèces T_i durant les réactions de condensation en milieu acide du MAPTMS (pH=2, r=3) [34]

Les auteurs attribuent ce comportement à l'encombrement stérique exercé par le groupement organique qui empêche le processus de polymérisation inorganique. Ces résultats expérimentaux ont poussé les auteurs à suggérer la présence de structures cycliques dans le sol, qui limitent la condensation du système.

II.1.b) Le phénomène général de cyclisation des alcoxydes de silicium

C'est le phénomène dit de « cyclisation » qui est à l'origine de la présence de structures cycliques dans des sols de plusieurs types d'alcoxydes de silicium. Les réactions de polycondensation, au lieu de conduire à une extension ou une ramification de chaînes siloxanes, se font de manières non-aléatoires pour former des structures fermées particulières.

La cyclisation a été mise en évidence sur différents monomères d'alcoxydes de silicium, dont le TEOS, qui constitue le précurseur le plus classique dans le domaine du procédé sol-gel. Plusieurs auteurs [35,36,37,38] ont mesuré, pour la polymérisation inorganique en catalyse acide du TEOS, un taux conversion au point de gel compris entre 80% et 85%. Le taux de conversion, correspond à l'avancement des réactions de condensation, et est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{4} \sum_{i=0}^4 i[Q_i] \quad (1)$$

Pour des mécanismes de polymérisation organique, la théorie de la gélification est classiquement utilisée pour prédire le taux de conversion au point de gel ainsi que la distribution de la taille moléculaire des espèces formées [39].

Cette théorie, qui implique une polymérisation aléatoire du système étudié, définit le taux de conversion au point de gel α_c en fonction de la fonctionnalité moyenne de l'unité monomère f :

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (2)$$

Ainsi, la théorie de la gélification prévoit un taux de conversion au point de gel $\alpha_c=0,33$ pour un monomère tétrafonctionnel tel que le TEOS. Cette valeur est très inférieure à celle constatée expérimentalement dans la littérature (0,80-0,85).

Cette importante déviation est due à la « non-idéalité » des réactions de polymérisation par condensation inorganique (procédé sol-gel). En effet, ces réactions conduisent à la formation de cycles à trois ou quatre atomes de silicium, mises en évidence par RMN ^{29}Si [40] par exemple. Les différents auteurs cités attribuent le retard du temps de gel à la présence de cycles. Brunet *et al.* [40], Himmel *et al.* [41] et Devreux *et al.* [36] proposent respectivement la présence de « cages », de « polyèdres caractéristiques » ou encore « d'unités primaires hautement condensées » dans les sols de TEOS.

De plus, Voon Ng *et al.* [38] ont constaté que quelles que soient les concentrations initiales en acide HCl (10^{-5} mol.L $^{-1}$ à 10^{-1} mol.L $^{-1}$) et en eau (4 mol.L $^{-1}$ à 22 mol.L $^{-1}$), le taux de conversion au point de gel d'un sol de TEOS est toujours voisin de $\alpha_c=0,83$.

Les auteurs ont ainsi montré que la polymérisation inorganique du TEOS est caractérisée par une cyclisation non-aléatoire conduisant à la formation d'intermédiaires cycliques ayant une dimension caractéristique d'environ 1 nm. La dimension théorique de ces « particules

primaires » est en accord avec les distances caractéristiques obtenues par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et par microscopie électronique à transmission (MET) [41,42]. Ces intermédiaires se connectent ensuite de manière aléatoire pour former le gel.

La polymérisation inorganique d'alcoxydes de silicium (comme le TEOS) est donc souvent caractérisée par une cyclisation non-aléatoire, et ce, dès les premières réactions de condensation. Cette polymérisation conduit à la formation d'intermédiaires cycliques de dimension nanométrique. La cyclisation n'est plus observée aux temps longs puisque ces intermédiaires se condensent entre eux, de manière aléatoire, pour former le gel. On note que selon la dilution ou les concentrations en acide ou eau, le gel peut même être supprimé.

II.1.c) Phénomène d'auto-organisation durant la polymérisation inorganique du MAPTMS

La formation d'espèces cycliques existe également chez les alcoxydes de silicium trifonctionnels, tel que le MAPTMS. Dans ce cas, la cyclisation est encore plus marquée à cause de l'encombrement stérique exercé par le substituant organique.

Les réactions de condensation se résument à des réactions intramoléculaires, les réactions intermoléculaires étant minoritaires. La présence du substituant organique confère aux structures formées une certaine stabilité en empêchant la condensation entre les structures voisines. **On parle d'auto-organisation** (ou « *self-organization* »).

Ce phénomène a été démontré, pour le MAPTMS, dès 1984 grâce aux travaux de Miller *et al.* [43]. La détermination des masses molaires moyennes des sols de MAPTMS par chromatographie d'exclusion stérique (CES) a permis de suivre l'évolution de la taille des espèces en formation. Le tétrahydrofurane (THF) est utilisé comme solvant et les masses molaires sont calculées en équivalent polystyrène. Il s'avère qu'à faible pH, les mécanismes d'hydrolyse et de condensation mènent à la création d'oligomères de faible masse moléculaire avec une faible polydispersité, typiquement de l'ordre de 2000 g.mol⁻¹, caractéristiques d'une polycondensation sélective. Les auteurs émettent alors l'hypothèse de la formation de structures polysilsesquioxanes en « cages ».

Le terme *polysilsesquioxane* se réfère à des composés de formule (RSiO_{1,5})_n, où R peut être un hydrogène ou un substituant organique. Ces structures peuvent se présenter sous la forme de structures aléatoires, bidimensionnelles dites « échelles », ou totalement ou partiellement condensées dites « cages » [44].

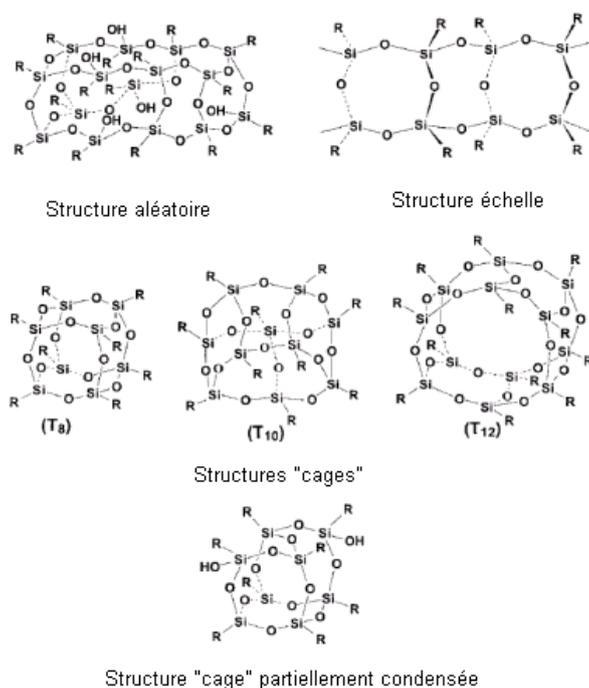


Figure I-39 : Structures possibles des polysilsesquioxanes [44]

Lorsque ces structures sont organisées en cages, avec 6 à 8 atomes de silicium, on les appelle communément POSS pour *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*. Les POSS sont constitués d'un cœur inorganique tridimensionnel, de formule $\text{SiO}_{1,5}$, les atomes de silicium occupant les sommets du polyèdre, alors que les atomes d'oxygène se trouvent au milieu de chaque arête. Ce cœur inorganique est « couvert » par des substituants organiques liés de façon covalente aux atomes de silicium.

Ainsi, dans le cas du MAPTMS, deux structures polysilsesquioxanes sont envisagées [43] : configuration « chapelet » et configuration « échelle » (figure I-40). La configuration « chapelet » correspond à un enchaînement de POSS, alors que la configuration « échelle » est une structure bidimensionnelle.

Les auteurs proposent le mécanisme de polycondensation suivant :

- formation de silanetriol suite à l'hydrolyse,
- création de structures cycliques à 4 atomes de silicium par condensation,
- formation de cages par condensation des tétramères cycliques.

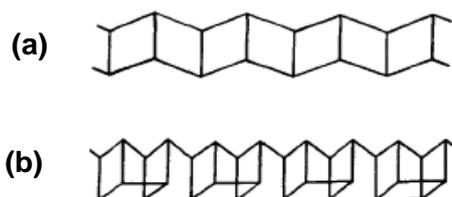


Figure I-40 : Configurations (a) en échelle et (b) en chapelet proposées pour les structures issues de la polymérisation du MAPTMS en milieu acide [43]

Bauer *et al.*, dont les travaux sur la fonctionnalisation de particules de silice préformées par le MAPTMS ont largement été cités dans la *Partie A*, mentionnent la création de structures condensées en configuration « échelle » [22,45]. Les auteurs ont montré l'existence de réactions de condensation entre monomères MAPTMS avant que ceux-ci soient greffés en surface des particules de silice préformées. Ils proposent un possible arrangement des structures condensées selon une configuration « échelle » (figure I-41).

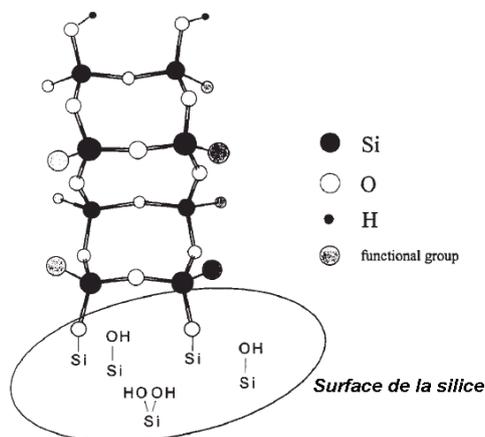


Figure I-41 : Structure polysiloxane en configuration « échelle » greffée en surface de particules de silice préformées [45]

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) a également été employée afin d'émettre des hypothèses de structures obtenues par la polycondensation du MAPTMS (solvant THF, masses molaires en équivalent polystyrène). Piana *et al.* [46] ont employé la CES afin d'étudier l'influence de la nature du catalyseur (acide ou basique) sur la distribution des masses molaires. La figure I-42, issue de cette même référence, présente la distribution des masses molaires d'un sol de MAPTMS en catalyse acide (acide méthacrylique) à 1, 4, 13 et 97 jours de temps de réaction.

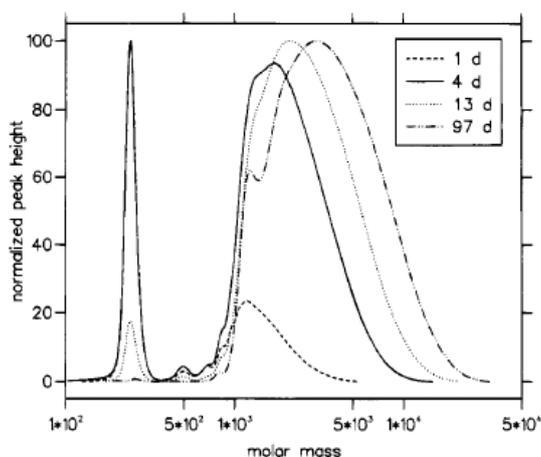


Figure I-42 : Evolution des chromatogrammes CES d'un sol de MAPTMS en présence de 0,1 équivalent d'acide méthacrylique (catalyse acide) [46]

Une distribution polymodale est observée, indiquant la présence d'oligomères silsesquioxanes de masses variables. L'évolution de la distribution de masses molaires est très lente au cours du temps de réaction, traduisant une polymérisation inorganique très limitée. Après 97 jours d'hydrolyse, la masse molaire la plus élevée observée n'est que de 4000 g/mol équivalent polystyrène.

Les conclusions émises par ces auteurs rejoignent celles de Miller *et al.* [43] : les mécanismes d'hydrolyse-condensation du MAPTMS en milieu acide mènent à la formation d'espèces cycliques de faible masse molaire.

Certains auteurs ont caractérisé des sols de trialkoxysilanes en combinant de façon originale la CES avec la spectrométrie de masse. Cette démarche a été menée sur le MAPTMS par Eisenberg *et al.* [47] afin de définir de façon plus précise le mécanisme de croissance des structures silsesquioxanes.

L'hydrolyse est menée en condition acide en présence d'acide acétique à 50°C. Les résultats de CES (figure I-43) montrent la distribution des masses molaires du sol de MAPTMS. A noter que les auteurs ont précisé au-dessus de chaque pic, le degré de polymérisation n des espèces correspondantes, défini par spectrométrie de masse.

Ces auteurs ont relié l'évolution des masses molaires à un mécanisme de croissance par cluster. En effet, l'apparition d'oligomères constitués de 8 monomères ($n = 8$), donc 8 atomes de silicium, est observé jusqu'à 3 heures de réaction. Une autre population d'espèces de plus haute masse molaire apparaît ensuite (visible à 11 heures de réaction), ces espèces étant constituées de 16 monomères ($n = 16$).

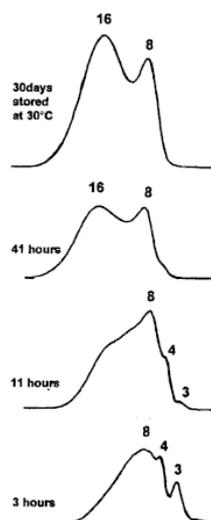


Figure I-43 : Evolution des chromatogrammes CES au cours de l'hydrolyse-condensation du MAPTMS en catalyse acide à 50°C [47]

Le 1^{er} cluster, de degré de polymérisation moyen situé à 8 motifs, a été associé à la présence de polyèdres partiellement condensés ou en configuration « échelle » (figure I-44). Il intègre des espèces présentant un degré de condensation entre 7 et 12 atomes de silicium.

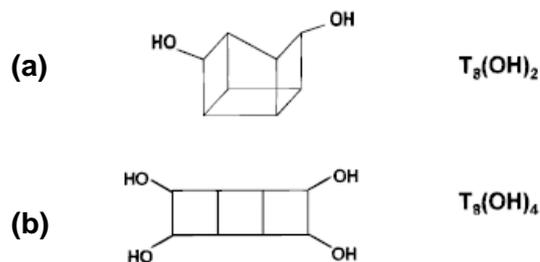


Figure I-44 : Exemples de polysilsesquioxanes à n=8 (a) cage ouverte et (b) configuration échelle [47]

L'hypothèse la plus probable concernant la formation du second cluster est la condensation entre deux oligomères appartenant au premier cluster (oligomères présentant des groupements –OH). Le second cluster correspond vraisemblablement à une combinaison de polyèdres partiellement condensés et de structures de type « échelle », et comprend des espèces présentant un degré de polymérisation $14 < n < 24$. Enfin, une troisième génération d'espèces est détectée ($n = 36$). Cette dernière résulte de la condensation entre espèces de la première et de la deuxième génération.

La spectrométrie de masse a également été utilisée par Morin *et al.* pour étudier les produits de l'hydrolyse en milieu acide (HCl, pH=1) du MAPTMS [48]. Couplée à un dispositif d'électrophorèse capillaire, les auteurs ont identifié des oligomères silsesquioxanes présentant au plus 8 unités monomères. Les auteurs proposent des structures de type « cages » se limitant à 6, 7 et 8 unités monomères.

Le mécanisme de croissance par cluster et le phénomène de cyclisation, à partir de réactions de condensation intramolécules, sont encore confirmés. Ces phénomènes ne sont pas propres à la molécule de MAPTMS, mais à l'ensemble des trialcoxysilanes présentant un groupement organique encombrant. On peut citer à titre d'exemple les travaux menés par Wallace *et al.* [49] et Matejka *et al.* [50] qui se sont attachés à étudier l'influence du substituant organique des trialcoxysilanes sur le degré de condensation intramolécule.

Ces deux références soulignent l'importance du rôle joué par l'encombrement stérique du substituant en empêchant l'attaque nucléophile de l'eau (hydrolyse), mais également les réactions de condensation. La polymérisation des trialcoxysilanes R'Si(OR)₃ dépend donc du substituant R'. En augmentant sa taille, les réactions intermoléculaires sont défavorisées à cause de l'encombrement stérique, et la cyclisation est favorisée. Les alcoxysilanes avec un long substituant ne gélifient pas. Les principaux produits de réaction de ces précurseurs sont des cages octaédriques [50]. Ainsi, même en catalyse acide, les mécanismes d'hydrolyse et de condensation de trialcoxysilanes avec un long substituant mènent à la création de structures présentant un ordre à petite échelle.

Enfin, comme évoqué en début de paragraphe, la technique de RMN ^{29}Si en voie liquide est un outil puissant pour la caractérisation structurale de systèmes sol-gel. Ainsi Feuillade *et al.* [51,52] ont prouvé par cette technique spectroscopique la présence de structures cycliques au sein de sols de MAPTMS. Les espèces T_2 par exemple, présentent des déplacements chimiques différents selon qu'elles appartiennent à une structure linéaire ou cyclique (figure I-45). De plus, des structures cycliques, très contraintes, peuvent résonner à environ 8 à 10 ppm plus bas que les structures linéaires correspondantes [53].

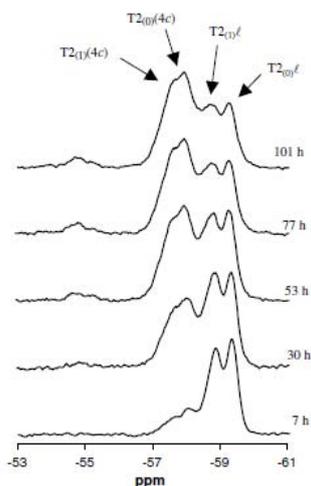


Figure I-45 : Evolution de la distribution des espèces T_2 en fonction du temps [51]

Ce paragraphe, dont l'objet était de résumer les travaux menés sur la condensation hydrolytique du MAPTMS, a permis de mettre en évidence un comportement propre aux trialkoxysilanes présentant un substituant assez long (nombre de C > 3) : **le phénomène d'auto-organisation**. Quelque soit la catalyse utilisée, acide ou basique, les réactions d'hydrolyse et de condensation mènent à la formation de structures fermées particulières, décrites comme des cages. La création de chaînes polymères habituellement obtenues par catalyse acide est donc difficile à obtenir avec ce type de précurseur.

II.2 Elaboration et propriétés mécaniques des revêtements hybrides méthacrylate-silice

Il existe différentes stratégies d'élaboration de couches minces hybrides de type méthacrylate-silice par voie sol-gel. Une entité inorganique préparée par voie sol-gel peut être mélangée ou non à une entité organique (monomère, oligomère, polymère) pour mettre au point un revêtement hybride de classe I ou II selon la nature de l'interface.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'élaboration de revêtements hybrides méthacrylate-silice à partir de précurseurs sol-gel uniquement. Ceci est possible en utilisant le MAPTMS comme seul précurseur (figure I-46).

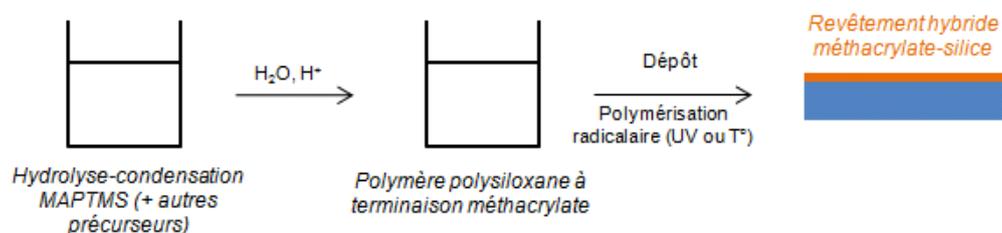


Figure I-46 : Etapes d'élaboration de couches hybrides en utilisant le MAPTMS

Les travaux menés par Delattre [54] suivent ce protocole. Une fois la polymérisation inorganique réalisée en milieu aqueux et sous catalyse acide, un photoamorceur est ajouté au sol. Après dépôt, la polymérisation organique est amorcée par un rayonnement UV et a lieu via un mécanisme radicalaire. Delattre constate, suite à des essais d'abrasion, que la couche mince ainsi obtenue présente une très faible tenue mécanique, et émet l'hypothèse que les structures silsesquioxanes particulières créées pendant le procédé sol-gel (cages, structures « échelle ») sont à l'origine de ces propriétés mécaniques médiocres.

L'émergence des techniques de caractérisations mécaniques locales, comme la nanoindentation, a sensiblement facilité la détermination des propriétés mécaniques des couches minces (module élastique et dureté). Zhang *et al.* [55] ont démontré que l'ajout d'un second précurseur tétrafonctionnel (TEOS), permet d'augmenter les propriétés mécaniques des revêtements hybrides à base de MAPTMS.

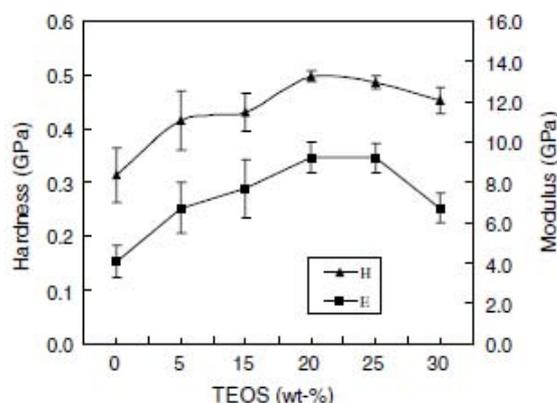


Figure I-47 : Influence de la teneur en TEOS sur le module élastique (E) et la dureté (H) des films hybrides binaires à base de MAPTMS [55]

L'ajout de TEOS provoque une augmentation significative du module élastique et de la dureté du film mince, ces valeurs atteignant un maximum pour 20% de TEOS. Les auteurs [55] attribuent cette augmentation de propriétés à la formation d'un réseau inorganique plus homogène en présence de TEOS, qui est un précurseur tétrafonctionnel générateur de silice. La chute du module et de la dureté au-delà de 20% de TEOS résulterait d'une réticulation incomplète des groupements méthacrylates. L'absence de caractérisation structurale sur les revêtements élaborés par Zhang *et al.* est toutefois regrettable, et empêche d'établir une véritable corrélation entre structure et propriétés de ces films hybrides.

Bautista *et al.* ont utilisé une démarche très voisine en associant à la caractérisation mécanique (nanoindentation) des analyses chimiques (RMN ^{29}Si et spectrométrie de masse) [56]. L'identification par ces auteurs, de nouvelles structures tétrafonctionnelles Q_i , dues à la présence du TEOS, modifie l'organisation moléculaire et l'état de condensation du revêtement sol-gel. La figure I-48 présente les différents états de condensation possibles d'un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel.

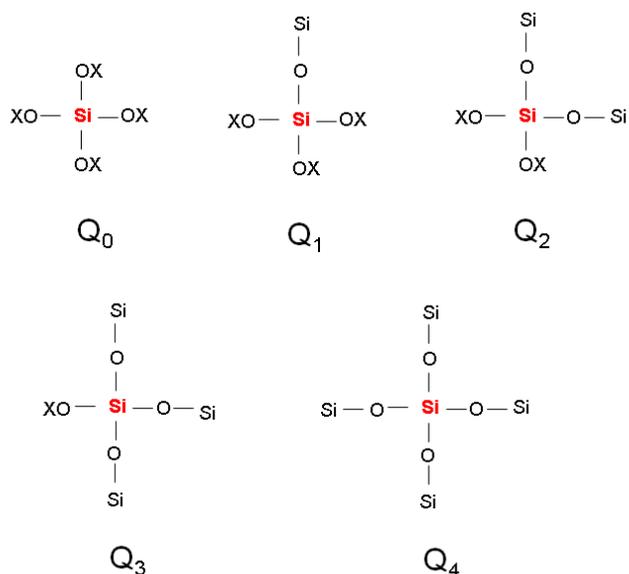


Figure I-48 : Les différents états de condensation d'un alcoxyde de silicium tétrafonctionnel

Dans le cas d'un sol à 10% de TEOS [56], la spectroscopie RMN ^{29}Si en phase liquide d'un mélange MAPTMS/TEOS avant dépôt, a montré la présence d'espèces Q_3 (figure I-49). Il a donc été conclu que le TEOS était présent dans le sol uniquement dans son état tricondensé.

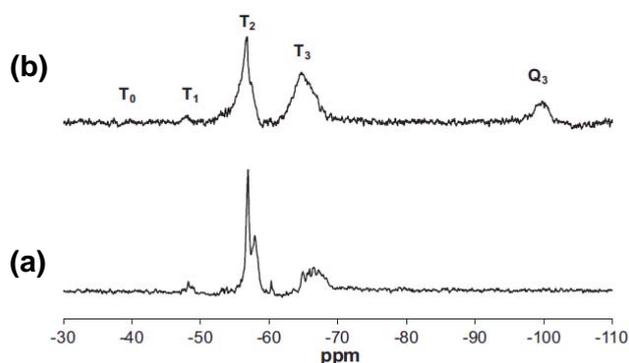


Figure I-49 : RMN ^{29}Si du sol (a) MAPTMS et (b) MAPTMS/TEOS = 90/10 [56]

L'augmentation des propriétés mécaniques observée en présence de TEOS serait liée, selon Bautista *et al.*, à un état de condensation plus élevé du sol comparativement à un sol MAPTMS seul. Peu d'informations sont toutefois disponibles sur les structures moléculaires obtenues en présence de TEOS.

Outre le TEOS, signalons que le MAPTMS a été combiné à un autre type d'alcoxyde métallique : le propoxyde de zirconium.

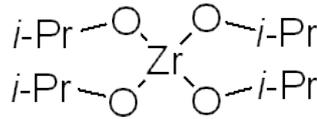


Figure I-50 : Structure chimique du propoxyde de zirconium

L'utilisation du propoxyde de zirconium complexé avec l'acide méthacrylique conduit également à l'obtention d'un revêtement hybride aux propriétés mécaniques satisfaisantes. Nous pouvons citer les travaux d'Etienne-Calas *et al.* [57] et Blanc *et al.* [58] qui ont utilisé cette approche afin d'élaborer des films hybrides mixtes à partir du MAPTMS. Ces derniers ont observé une augmentation significative du module élastique (de 3,8 GPa à 6 GPa) avec le taux de propoxyde de zirconium.

Cette voie de synthèse permet donc d'aboutir à la synthèse de revêtements hybrides méthacrylate-silice de classe II. En effet, l'utilisation du MAPTMS permet l'établissement de liaisons covalentes entre composantes organiques et inorganiques. Il est toutefois nécessaire de le combiner avec un autre précurseur tétrafonctionnel (TEOS, $Zr(OiPr)_4$) afin de conférer au revêtement des propriétés mécaniques satisfaisantes.

III. Résumé bibliographique de la Partie B

Les réactions sol-gel (hydrolyse, condensation), en catalyse acide (par exemple [HCl] entre 10^{-5} et 10^{-1} mol.L⁻¹), et en milieu semi-dilué ou concentré (présence ou non d'un tiers solvant), conduisent à la formation de structures cycliques issues de la cyclisation non aléatoires des monomères silanes et organosilanes. Dans les deux cas, silanes de fonctionnalité 4 (TEOS, TMOS) et organosilanes de fonctionnalité 3 (MAPTMS par exemple), les points de gel de ces monomères, s'ils existent, sont observés bien au-delà de ce que prévoit la théorie de la gélification [35-41]. Ceci est l'indice révélant la présence de cycles et de cages à l'échelle nanométrique.

Les réactions de condensation intramoléculaires, favorisées par rapport aux condensations intermoléculaires, et les réactions de condensation non aléatoires en sont la cause. Des structures de 3, 4 jusqu'à 8 atomes de silicium ont été proposées [38,45,47,48]. La cyclisation étant non aléatoire, des cages se forment et s'organisent, donnant lieu à des structures qui se répètent et diffusent. ***Il y a auto-organisation.***

Les allongements de chaîne (condensation intermoléculaire) sont concomitants et peuvent conduire, selon le monomère et la catalyse, à la gélification des systèmes. En effet, les structures intermédiaires cycliques ont une distribution de fonctionnalité supérieure à 3 et peuvent gélifier. Ces structures intermédiaires (cages, échelle...) sont difficiles à mettre en évidence de manière directe. Il s'agit souvent d'hypothèses de structures dont les distances caractéristiques sont cohérentes avec les mesures de diffusions des rayons X (SAXS) et de GPC. Elles sont formées très tôt dans le sol au cours des réactions de condensation et observées quasiment dans tous les organosilanes ; elles sont plus ou moins parfaites, plus ou moins ouvertes, regroupant plus ou moins d'atomes de silicium.

Ainsi, les distances caractéristiques moyennes observées varient entre à 0,8 et 8 nm et leur attribution, selon les auteurs, correspondent à la taille des objets eux-mêmes, à la distance entre deux objets diffusants selon la dilution et le gonflement par un solvant (souvent un alcool). Ces objets ont de plus une dimension fractale (entre 1 et 3) selon leur état de condensation et leur degré de « fermeture des cycles ». Les auteurs parlent de dimension de clusters ouverts ou fermés.

Lorsque les cycles formés à partir d'organosilanes trifonctionnels sont réguliers, souvent décrits comme des octamères (8 atomes de silicium), on parle de POSS. Ces objets sont isolables et de fonctionnalité variable. Les POSS s'auto-organisent facilement et sont stables, c'est-à-dire visibles en milieux dilués ou en masse. Si les parties organiques des POSS deviennent trop longues, il n'y a pas de gélification. Lors de la réaction dans le sol, l'évolution des masses molaires est caractérisable par CES (solvant THF, masses en équivalent polystyrène, détection RI) ; les masses mesurées sont mentionnées par les auteurs [33,46] proches des masses vraies (celles issues des mesures ESI-MS). Des SSQO octamères correspondent à une masse d'environ 1500 g.mol⁻¹ si la partie organique est assez courte (3 à 6 atomes de carbone). Les masses, dans tous les cas, se situent toujours dans la zone de 1000 à 4500 g.mol⁻¹ [33,46,47].

Les structures silsesquioxanes obtenues à partir d'un seul organosilane (comme le MAPTMS) ont une faible distribution de masse molaire en début de condensation (avancement <30%). Cette distribution s'élargit avec le temps de condensation dans le sol et des espèces polySSQO apparaissent. De telles espèces, à fort degré d'avancement, sont en concurrence et coexisteraient avec des espèces « moins fermées » telles que des structures échelle [33,38]. La longueur du substituant organique, notamment par effet de répulsion stérique, influence la possibilité ou non de polycondenser les SSQO : les petits ou moyens groupes organiques (3 à 6 voire 8 atomes de carbone) empêchent ces hauts polycondensats et ne gélifient pas toujours. Les petits groupes organiques (1 ou 2 atomes de carbone) conduisent toujours à une condensation rapide et intermoléculaire avec gélification. Le taux de cyclisation dans les silanes à partie organique courte est moins important et il n'y a pas d'ordre à grande distance (pas d'arrangement régulier).

En conclusion, on note toujours la possibilité de former des espèces ou structures cycliques, voire des cages régulières en début de condensation. Selon le groupe organique, des espèces macromoléculaires multifonctionnelles plus longues se forment et peuvent gélifier. Les masses molaires avant le gel, dans le sol, sont peu élevées. Les cages octaédriques, proposées comme structures modèles issues de la polycondensation d'organosilanes comme le MAPTMS, sont stables, isolables et peuvent s'organiser.

Partie C : Contexte industriel et scientifique

Lors de ses utilisations, le bois est soumis à de nombreuses contraintes et sollicitations, par exemple le vieillissement climatique (rayonnement UV, humidité), des sollicitations mécaniques (abrasion, rayure, poinçonnement...), ou encore des dégradations biologiques (insectes, champignons...). En utilisation intérieure ou extérieure, le bois nécessite souvent une protection « en masse » (traitement pas imprégnation sous vide) ou « en surface » (vernis, lasure, finition, vitrification). De très nombreux produits existent à des fins de protections diverses.

I. Le projet Smart Wood Coating

Ce travail de thèse entre dans le cadre du projet **Smart Wood Coating (SWC)**, financé par la région Aquitaine et labellisé par le pôle de compétitivité Xylofutur. L'objectif du projet **SWC** est de proposer des produits innovants à forte valeur ajoutée pour la protection et la préservation du bois, et basés sur **la technologie sol-gel**. Ceci passe par le développement de nouvelles formulations basées sur des monomères hybrides organiques-inorganiques et sur la chimie du sol-gel. Le choix de monomères hybrides organiques-inorganiques permet de cumuler sur une même molécule plusieurs fonctions ou propriétés.

Ces produits doivent aussi respecter et anticiper les normes actuelles ou à venir de respect de l'environnement et de développement durable : normes REACH, absence de solvant organique, monomères non CMR... Ainsi, la conception d'une nouvelle génération de produits de finition ou d'imprégnation (traitement en masse) est un enjeu majeur de l'industrie du bois. Le projet **SWC** est ainsi divisé en deux parties :

- Elaboration d'un revêtement filmogène par voie sol-gel
- Elaboration de produits de traitement du bois (imprégnation) par voie sol-gel.

Ces deux parties sont réalisées respectivement par un travail de doctorat CIFRE et un travail interne de la société RESCOLL en collaboration avec les partenaires du projet **SWC**. Le tableau I-4 présente le rôle de chaque partenaire au sein du consortium.

Partenaires	Rôles
Rescoll	Formulation des produits sol-gel Caractérisation
I2M (ex-LGM2B)	Encadrement thèse Modélisation numérique
Beyner-Manustock Mobilier Goisnard Frères	Fourniture bois Expertise dans le domaine du bois
SOCODIP	Expertise du marché des vernis et revêtements
Sylvadour	Expertise dans le domaine du bois Durabilité, vieillissement

Tableau I-4 : Rôle des partenaires au sein du projet SWC

Ce travail de thèse est limité au premier axe de travail, à savoir la mise au point d'une finition filmogène préparée par voie sol-gel.

II. Application de la technologie sol-gel au matériau bois

Le procédé sol-gel permet l'élaboration de matériaux hybrides organiques-inorganiques dans des conditions modérées, d'où son appellation de « chimie douce ». La phase inorganique est générée *in situ* via des mécanismes chimiques, il n'est donc plus question d'utiliser des particules minérales.

Ces dernières décennies ont vu l'émergence et le développement de la technologie sol-gel dans divers secteurs, et principalement dans l'élaboration de couches minces sur divers substrats (polymères, verres, métaux...). Cependant, l'utilisation de ce procédé pour le matériau bois est une application beaucoup plus récente. De plus, la plupart des applications du procédé sol-gel aux matériaux cellulosiques ou ligno-cellulosiques sont des traitements de préservations pour traiter le bois en masse (imprégnation), ou encore des formulations de liants ou primaires pour des composites.

Du point de vue de la propriété industrielle, plusieurs formulations sont protégées par des brevets. Elles ont vocation à servir de liants pour des composites cellulosiques [59,60,61] ou à traiter les matériaux cellulosiques pour améliorer leur durabilité [62-70]. On retrouve également plusieurs références dans la littérature scientifique utilisant des produits sol-gel pour traiter et améliorer la durabilité du bois [71-89]. Ces traitements sont majoritairement réalisés par immersion des échantillons de bois et sous un vide partiel. Il s'agit de réaliser une modification chimique du bois par des espèces moléculaires formées à partir du procédé sol-gel.

En revanche, l'élaboration de finitions filmogènes (revêtements) préparées par voie sol-gel pour la protection du bois est une thématique très peu traitée. Citons les travaux entrepris par Ciuciumis *et al.* [90] dont l'objectif était de déposer par spray une couche mince transparente et hydrophobe constituée d'un mélange de nanomatériaux et d'une résine polymère sur du bois (hêtre et cerisier). Les nano-charges sont des particules d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) préparées par voie sol-gel. Les revêtements hybrides élaborés sont des hybrides de classe I, les parties organique et inorganique ne partageant pas de liaison covalente. Selon les auteurs, la combinaison de nanoparticules d'ITO et de la résine polymère (non mentionnée) a permis de diminuer l'absorption d'eau et de vapeurs d'eau par le bois, ainsi que d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure du revêtement.

Ainsi, l'étude bibliographique a montré que la mise au point d'un revêtement sol-gel sur substrat bois constituerait une véritable innovation pour ce secteur. La seule utilisation du procédé sol-gel dans la mise au point d'une finition filmogène est l'élaboration de nano-charges, qui sont incorporées dans une matrice polymère [90]. Il n'existe aucune référence utilisant des finitions filmogènes pour bois uniquement basée sur la technologie sol-gel.

III. Cahier des charges, essais préliminaires et objectifs

La difficulté du sujet réside essentiellement dans le comportement du bois vis-à-vis d'une telle finition. Le bois étant un matériau poreux et imprégnable, ce point constitue un enjeu technique et scientifique de taille et fait du projet **SWC** un projet innovant.

Cette thèse a démarré par un travail consistant à dégager un cahier des charges consensuel en assurant la liaison entre les partenaires. Des exigences spécifiques à la finition ont été fixées dans un premier cahier des charges général :

- Application sur Pin maritime
- Mode de durcissement : température ambiante ou irradiation UV
- Produit monocomposant
- Produits garantis HSE (REACH)
- Emissions COV < 250g/L
- Adhérence validée par l'essai de quadrillage (selon NF EN ISO 2409)

Divers essais réalisés durant cette période ont conduit au cadrage et à la définition des objectifs à la fois scientifiques, nécessaires au déroulement d'une thèse, et technologiques, nécessaires au déroulement d'un projet à vocation industrielle. Cette double exigence a parfois conduit à explorer des voies de recherche qui n'ont pas abouti mais qui ont été incontournables à l'avancée de notre travail. Ainsi, il nous semble intéressant de présenter la double exigence de cette thèse par une « approche projet » et une « approche thèse », pour lesquelles nous donnons, dans le tableau I-5, les problématiques de chacune.

<i>Approche projet</i>	<i>Approche thèse</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Innovation et valeur ajoutée - Environnement, formulations vertes, toxicité - Approvisionnement facile - Adaptation à des procédés de dépôt connus - Evaluation des performances par des essais industriels 	<ul style="list-style-type: none"> - Compréhension des mécanismes de polymérisation inorganique des systèmes sol-gel choisis - Caractérisation structurale des finitions sol-gel à l'état liquide et à l'état solide - Détermination des propriétés mécaniques à l'aide de techniques locales (indentation) - Etablissement d'une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des films organiques-inorganiques - Etude des performances en rayure de systèmes de vitrification (bicouches), en intégrant les finitions sol-gel en « topcoat » - Compréhension du comportement en rayure des systèmes bicouches par simulation numérique

Tableau I-5 : Présentation de « l'approche projet » et de « l'approche thèse »

Notre choix s'est porté vers la mise au point de revêtements hybrides organiques-inorganiques à partir d'alcoxydes de silicium, monomères très utilisés dans la chimie du sol-gel. La partie organique, de nature méthacrylique, est apportée grâce à l'utilisation d'un organosilane : le MAPTMS. De plus, il présente l'avantage de pouvoir polymériser sous irradiation UV, procédé de durcissement déjà utilisé dans l'industrie des finitions pour bois.

Des essais préliminaires ont été réalisés en déposant manuellement un revêtement sol-gel à base de MAPTMS directement sur des échantillons de Pin maritime (à l'aide d'une mousse-tampon). Le Pin maritime utilisé a suivi un séchage dans des conditions industrielles et présente une humidité relative comprise entre 8 et 10%. Il a ensuite suivi une opération de ponçage en atelier avec du papier abrasif de grain 150.

Les revêtements sol-gel déposés sur le Pin maritime ont été durcis sous irradiation UV. Une observation immédiate après durcissement a révélé l'apparition systématique de fissures au sein du film lorsque la finition est déposée sur le substrat bois. Les mêmes dépôts réalisés sur d'autres substrats (polycarbonate, verre borosilicate) n'ont quant à eux révélés aucune fissuration du revêtement.

De plus, des essais de quadrillage (selon NF EN ISO 2409) ont permis d'évaluer qualitativement le niveau d'adhérence de la couche sur le bois. L'essai consiste à réaliser un quadrillage sur le vernis à l'aide d'un peigne. Les incisions, séparées d'une distance de 1 mm, permettent de traverser le revêtement pour atteindre le substrat. Suite à l'incision, un scotch (normalisé ayant une résistance au pelage de 10 N/m) est appliqué sur la zone quadrillée et pelée. Le tableau I-6 présente la méthode qualitative utilisée pour évaluer le niveau d'adhérence d'une peinture.

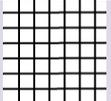
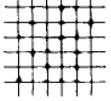
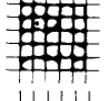
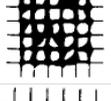
Classification	Description	Exemple
GT0	Incision parfaitement lisse. Aucun des carrés de quadrillage ne s'est détaché.	
GT1	Détachement de petites écailles qui occupent 5% de la partie quadrillée.	
GT2	Le revêtement s'est détaché le long des bords et aux extrémités des incisions affectant 5 à 15 % de la surface.	
GT3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en large bande affectant 15 à 35 % de la surface.	
GT4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en large bande affectant 35 à 65 % de la surface.	
GT5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent être classés suivant la classe 4	

Tableau I-6 : Evaluation de l'adhérence d'une peinture selon NF EN ISO 2409 [63]

Le niveau d'adhérence à été classé à GT2, quelques zones de vernis étant éliminées lors de l'essai. Une observation par microscopie optique du quadrillage (grossissement x5) a permis d'observer une élimination partielle du revêtement.

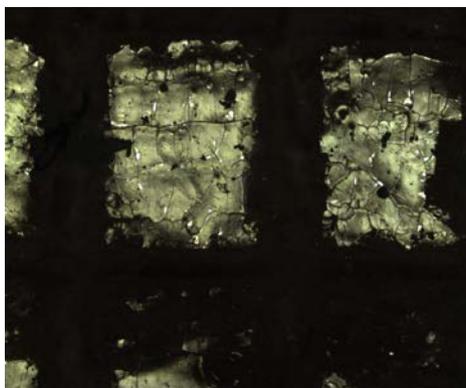


Figure I-51 : Observation par microscopie optique (grossissement x5) d'une partie du quadrillage

Le revêtement sol-gel à base de MAPTMS seul présente une rigidité trop élevée pour pouvoir être appliquée directement sur le bois. Son durcissement mène à sa fissuration et à une adhérence relativement faible sur le substrat. En effet, nous sommes dans un cas où un revêtement rigide est déposé sur un substrat souple présentant une instabilité dimensionnelle. De plus, une étape d'égrenage et un second dépôt sont nécessaires à l'obtention d'une finition acceptable d'un point de vue esthétique. Or, la nature hybride du revêtement rend son ponçage extrêmement difficile.

Tous ces paramètres nous ont conduit à utiliser une sous-couche (*basecoat*) et appliquer le revêtement sol-gel en couche supérieure uniquement (*topcoat*). Ce dernier étant photopolymérisable, nous nous sommes orientés vers une application de protection de parquets. Comme décrit dans la *Partie A*, ces systèmes utilisent une sous-couche appliquée en trois fois (*basecoat*) et une couche supérieure (*topcoat*) appliquée en une seule fois, toutes les deux durcissant sous irradiation UV.

L'objectif de nos travaux est donc de remplacer le topcoat organique (de nature acrylique) par un topcoat hybride organique-inorganique préparé par voie sol-gel. Nous nous attacherons à développer une finition sol-gel à haut extrait sec et photopolymérisable.

IV. Conclusion

Depuis plus d'une dizaine d'années, les différents acteurs travaillant dans le domaine de la protection de parquets, universitaires et industriels, cherchent des solutions pour améliorer les performances mécaniques des couches organiques. Nous avons vu dans ce **Chapitre I** que l'utilisation de revêtements composites associant une entité inorganique (micro- ou nanoparticules) à une matrice organique acrylique est une voie présentant des perspectives intéressantes.

Dans ce travail de thèse, nous nous proposons d'étudier un système de vitrification innovant mettant en jeu un topcoat hybride organique-inorganique élaboré de manière originale en utilisant **le procédé sol-gel**. L'objectif de ce travail de thèse est de mettre au point un topcoat hybride photopolymérisable préparé par voie sol-gel dans un premier temps, puis d'en étudier précisément le comportement mécanique lorsqu'il est utilisé dans un système vitrificateur. Nous nous attacherons plus particulièrement à étudier le comportement en rayure des finitions, qui constitue la propriété primordiale pour un topcoat. Une étude comparative sera également réalisée afin d'analyser les performances mécaniques des systèmes hybrides et celles d'une référence industrielle.

Références bibliographiques

- [1] Dirol D. Connaissance du matériau bois. Structure anatomique. Dans *Durabilité des bois et problèmes associés*. D. Dirol et X. Deglise (ed.). Hermès Science Publications, Paris, pp. 21-52 (2001).
- [2] Stokes, A., Marpeau, A., Salin, F. Formation et structure du bois de Pin maritime. Actes du Vème colloque ARBORA « De la forêt cultivée à l'industrie de demain. Propriétés et usages du pin maritime. » Bordeaux (France). 2-3 décembre 1999.
- [3] Trouy-Triboulot M., Triboulot P. Matériau bois : structure et caractéristiques. *Techniques de l'ingénieur* (2001).
- [4] Haluk J.P. Composition chimique du bois. Dans *Le bois : un matériau d'ingénierie*. Ed. A.R.BO.LOR. ISBN 2-907086-07-3 (1996).
- [5] O'Sullivan A. (1997) Cellulose : the structure slowly unravels. *Cellulose*. 4:173-207.
- [6] Tingaut P. Modification de la structure chimique du bois par des alcoxysilanes diversement substitués. PhD Thesis. Université de Bordeaux 1 (2006).
- [7] Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. de Gruyter (ed.), Berlin (1984).
- [8] Adler E. (1977) Lignin chemistry – Past, present and future. *Wood Science and Technology*. 11: 169-218.
- [9] Allan N., Jonhson M., Oldring P., Salim M. Reactive diluents for UV and EB curable formulations. Dans *Prepolymers and reactive diluents for UV and EB curable formulations*. Dietliker K. et Allan N., SITA Technology (éd.), Londres, pp.237-306 (1991).
- [10] Modjewski R. UV curing for wood application. Radtech report (1999).
- [11] Müller M. (2000) High performance UV parquet coatings based on unsaturated acrylics. *European Coatings Journal*. 4 : 118-122.
- [12] Boehme C., Hora G. (1996) Water absorption and contact angle measurement of native European, North American and tropical wood species to predict gluing properties. *Holzforschung*. 50 (3) : 269-276.
- [13] Vasishth R., Giltrow F., Koran Z. (1974) SEM studies of weathered varnish on wood. *Wood Science*. 6 (3) : 278-284.
- [14] de Meijer M., Thurich K., Militz H. (1998) Comparative study on penetration characteristics of modern wood coatings. *Wood Science and Technology*. 32 (5) : 347-365.

[15] Triboulot P., Sales C., Zerizer A., Martin P. (1995) Correlation of fracture toughness of bonded joints with quality (roughness) of knife planed MDF surfaces. *Holzforschung*. 49 : 465-470.

[16] Hernandez R., de Moura L. (2002) Effects of knife jointing and wear on the planed surface quality of northern red oak wood. *Wood and Fiber Science*. 34 (4) : 540-552.

[17] Pizzi A., Mittal K. Handbook of adhesive technology. M.Dekker (éd.), New York, ISBN 0-8247-8974-1, p.680.

[18] Sanchez C. Les matériaux hybrides : définition et classification. In *Matériaux hybrides*. Arago 17. Masson. Observatoire français des techniques avancées, Paris , p.27 (1996).

[19] Mammeri F. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. PhD Thesis. Université Pierre et Marie Curie (2003).

[20] Glasel H., Bauer F., Ernst H. (2000) Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting into nanoparticles. 2. Characterization of radiation-cured polymeric nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201 : 2765-2770.

[21] Bauer F., Ernst H., Decker U. (2000) Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting into nanoparticles. 1. FTIR and multi-nuclear NMR spectroscopy to the characterization of methacryl grafting. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201 : 2654-2659.

[22] Bauer F., Glasel H., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Menhert R. (2003) Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progress in Organic Coatings*. 47 : 147-153.

[23] Bauer F., Menhert R. (2005) UV-curable acrylate nanocomposites : Properties and Applications. *Journal of Polymer Research*. 12 : 483-491.

[24] Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Buchmeiser M., Langguth H., Menhert R. (2006) Nano/Micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings. *Macromolecular Materials and Engineering*. 291: 493-498.

[25] Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Langguth H., Menhert R., Schubert R., Buchmeiser M., (2007) UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progress in Organic Coatings*. 60 : 121-126.

[26] Bauer F., Sauerland V., Glasel H. (2002) Preparation of scratch and abrasion resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting into nanoparticles. 3. Effect of filler particles and grafting agent. *Macromolecular Material Engineering*. 287 : 546-552.

[27] Landry V., Blanchet P., Riedl B. (2010) Mechanical and optical properties of clay-based nanocomposites coatings for wood flooring. *Progress in organic coatings*. 67 : 381-388.

[28] Rodriguez R., Estevez M., Vargas S., Modragon A. (2003) Hybrid ceramic-polymer material for wood coating with high wearing resistance. *Material Research Innovation*. 7 : 80-84.

[29] Rodriguez R., Vargas S., Rubio E., Pacheco S., Estevez M. (2006) Abrasion properties of alkyd- and acrylic-based polymer-ceramic nano-hybrid coatings on wood surfaces. *Material Research Innovation*. 10 (2) :193-206.

[30] Landry V., Riedl B., Blanchet P. (2008) Alumina and zirconia acrylate nanocomposites coatings for wood flooring : Photocalorimetric characterization. *Progress in organic coatings*. 61 : 76-82.

[31] Brinker C.J. *Sol-gel science : The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, Inc. (ed). San Diego (1990).

[32] Livage J. dans *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), p.717.

[33] Glaser R., Wilkes G. (1989) Solid-state ^{29}Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 113 (1) : 73-87.

[34] Delattre L., Dupuy C., Babonneau F. (1994) Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2 : 185-188.

[35] Vega A., Scherer G. (1989) Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 111 : 153-166.

[36] Devreux F., Boilot J.P., Chaput F., Lecomte A. (1990) Sol-gel condensation of rapidly hydrolyzed silicon alkoxydes : A joint ^{29}Si NMR and small-angle x-ray scattering study. *Physical Review A*. 41 : 6901-6909.

[37] Malier L., Boilot J.P., Chaput F., Devreux F. (1992) Nuclear-magnetic-resonance study of silica gelation kinetics. *Physical Review A*. 46 : 959-962.

[38] Voon Ng L., Thompson P., Sanchez J., Macosko C., McCormick A. (1995) Formation of cage-like intermediates from nonrandom cyclization during acid-catalyzed sol-gel polymerization of tetraethyl orthosilicate. *Macromolecules*. 28 : 6471-6476.

[39] Dotson N., Galvan R., Laurence R., Tirrel M. *Polymerization process modeling*. VCH (ed). New York (1996).

[40] Brunet F., Cabane B. (1993) Populations of oligomers in sol-gel condensation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 163 (3) : 211-225.

[41] Himmel B., Gerber T., Bürger H. (1990) WAXS- and SAXS- investigations of structure formation in alcoholic SiO_2 solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 119 (1) : 1-13.

- [42] West J., Zhu B., Chang Y., Hench L. (1990) Quantum chemistry of sol-gel silica clusters. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 121 : 51-55.
- [43] Miller J., Hoh K., Ishida H. (1984) Studies of the simulation of silane coupling agent structures on particulate fillers; The pH effect. *Polymer composites*. 5 (1) : 18-28.
- [44] Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. (2001) Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) Polymers and copolymers : A review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 11 (3) : 123-154.
- [45] Bauer F., Sauerland V., Ernst H., Gläsel H., Naumov S., Menhert R. (2003) Preparation of scratch- and abrasion-resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. 4. Application of MALDI-TOF mass spectrometry to the characterization of surface modified nanoparticles. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204 (3) : 375-383.
- [46] Piana K., Schubert U. (1994) Catalyst influence on the molar mass distribution of hydrolyzed (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane and (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane. *Chemistry of Materials*. 6 : 1504-1508.
- [47] Eisenberg P., Erra-Balsells R. Ishikawa Y. (2000) Cage-like precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 33 : 1940-1947.
- [48] Morin C.J., Guélin L., Desbène A., Desbène P.L. (2004) Study of the acid hydrolysis of (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane by capillary electrophoresis – ion-trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1032 : 327-334.
- [49] Wallace W., Guttman C., Antonucci J. (2000) Polymeric silsesquioxanes : degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry. *Polymer*. 41 : 2219-2226.
- [50] Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. (2001) Cyclization and self-organization in polymerization of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 34 : 6904-6914.
- [51] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Investigation of inorganic network in photopatternable hybrid sol-gel films by ²⁹Si liquid NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 : 334-341.
- [52] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Photopatternable hybrid sol-gel films : A liquid ²⁹Si NMR investigation of the inorganic network formation. *Progress in Solid State Chemistry*. 34 : 87-94.
- [53] Brunet F. (1998) Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ²⁹Si NMR with polarization transfer. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 231 : 58-77.
- [54] Delattre L. Caractérisation structurale des étapes de l'élaboration par voie sol-gel de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI (1996).

[55] Zhang X., Hu L., Sun D. (2006) Nanoindentation and nanoscratch profiles of hybrid films based on (γ -methacryloxypropyl)trimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Acta Materialia*. 54 : 5469-5475.

[56] Bautista Y., Gomez M.P., Ribes C., Sanz V. (2011) Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 70 : 358-364.

[57] Etienne-Calas S., Duri A., Etienne P. (2004) Fracture study of organic-inorganic coatings using nanoindentation technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 344 : 60-65.

[58] Blanc D., Last A., Franc J., Pavan S., Loubet J. (2006) Hard UV-curable coatings for optical applications. *Thin Solid Films*. 515 : 942-946.

[59] Edelmann R., Burkhard S., Jenker P., Kharazipour A., Kloeser L., Monkiewicz J. (EVONIK DEGUSSA GmbH). Cellulose- or lignocellulose- containing composite materials base on silane-based composites as a binder. US Patent. US20080221318 (2008).

[60] Edelmann R., Burkhard S., Jenker P., Kharazipour A., Kloeser L., Monkiewicz J. (EVONIK DEGUSSA GmbH). Special aminoalkylsilane compounds as binders for composite materials. US Patent. US20080233341 (2008).

[61] Edelmann R., Burkhard S., Jenker P., Kharazipour A., Kloeser L., Monkiewicz J. (EVONIK DEGUSSA GmbH). Silane-containing binder for composite materials. US Patent. US20080206572 (2008).

[62] Thompson M., Ballwin M. Preservative compositions for wood products. US Patent. US20080047467 (2008).

[63] Lippincott T. (Tank Fab Inc.) Wood preservation method. US Patent. US20060093743 (2006).

[64] Lawton W. Complex amine/silane treated cellulosic materials. UK Patent. GB2047296 (1979).

[65] Ibach H. Mixture and method for preserving porous materials. World Patent. WO2009003594 (2009).

[66] Pühringer J. Process for impregnating cellulosic materials and products hereby obtained. US Patent. US4386134 (1983).

[67] Heaton T. (PCR Group Inc.) Water repellent silane emulsions comprising copolymers of acrylic and alkyl methacrylates. European Patent. EP0412516 (1991).

[68] Cuthbert R., Plueddemann E. (Dow Corning Corporation) Aqueous silane water repellent compositions. US Patent. US5073195 (1991).

[69] Bagley B. Method of making wood composition boards resistant to water permeation. US Patent. US6572978 (2003).

[70] Lechner U., Deschler U., Witzel M. (Degussa) Verfahren zum Imprägnieren von Holz. EP Patent. EP0377817 (1990).

[71] Saka S., Ueno T. (1997) Several SiO₂ wood-inorganic composites and their fire-resisting properties. *Wood Science and Technology*. 31: 457-466.

[72] Miyafuji H., Kokaji H., Saka S. (2004) Photostable wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process with UV absorbent. *Journal of Wood Science*. 50: 130-135.

[73] Saka S., Sasaki M., Tanahashi M. (1992) Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing I. Wood-inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi*. 38: 1043-1049.

[74] Donath S., Militz H., Mai C. (2004) Wood modification with alkoxy-silanes. *Wood Science and Technology*. 38: 556-566.

[75] Donath S., Militz H., Mai C. (2006) Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. *Holzforschung*. 60: 40-46.

[76] Donath S., Militz H., Mai C. (2007) Weathering of silane treated wood. *Holzforschung*. 65: 35-42.

[77] Sèbe G., Tingaut P., Safou-Tchiama R., Pétraud M., Grelier S., De Jéso B. (2004) Chemical reaction of maritime pine sapwood (*Pinus pinaster* Soland) with alkoxy-silane molecules : A study of chemical pathways. *Holzforschung*. 58: 511-518.

[78] Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Duarte A.P., Ben Salah A., Gandini A. (2004) Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 24: 43-54.

[79] Brochier Salon M., Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem. M.N, Gandini A. (2005) Silane adsorption onto cellulose fibers : Hydrolysis and condensation reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 289: 249-261.

[80] Castellano M., Gandini A., Fabbri P., Belgacem M.N. (2004) Modification of cellulose fibres with organosilanes : Under what conditions does coupling occur? *Journal of Colloid and Interface Science*. 273: 505-511.

[81] Panov D., Terziev N. (2009) Study on some alkoxy-silanes used for hydrophobation and protection of wood against decay. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1-6.

[82] Tingaut P., Weigenand O., Militz H., De Jéso B., Sèbe G. (2005) Functionalisation of wood by reaction with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane : Grafting and hydrolysis of the triethoxysilane end groups. *Holzforschung*. 59: 397-404.

[83] Tingaut P., Weigenant O., Mai C., Militz H., Sèbe G. (2006) Chemical reaction of alkoxy silane molecules in wood modified with silanol groups. *Holzforschung*. 60: 271-277.

[84] Thingaut P. Modification de la structure chimique du bois par des alcoxysilanes diversement substitués. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1 (2006).

[85] Hill C., Farahani M., Hale M. (2004) The use of organo alkoxy silane coupling agents for wood preservation. *Holzforschung*. 58: 316-325.

[86] Tshabalala M., Kingshott P., VanLandingham M., Plackett D. (2003) Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*. 88: 2828-2841.

[87] Tshabalala M., Gangstad J. (2003) Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxy silanes by sol-gel deposition. *Journal of coating technology*. 75 (943): 37-43.

[88] Tshabalala M. (2005) Sol-gel deposition of inorganic alkoxides on wood surfaces enhance their durability under exposure to sunlight and moisture. In *Surface life prediction: challenging the status quo*. Martin J., Rytz R., Dickie R (eds). Bluebell, PA : Federation of Societies of Coating Technology, 385-391 (2005).

[89] Tshabalala M., Sung L. (2007) Wood surface modification by in-situ sol-gel deposition of hybrid inorganic-organic thin films. *Journal of Coating Technology and Research*. 4 (4): 483-490.

[90] Ciuciumis A., Cernica I. Preparation and characterization of indium tin oxide films by sol-gel method. *Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies III*. 2007.

[91] AFNOR. Peinture et vernis. Essai de quadrillage. NF EN ISO 2409 (2007).

Chapitre II :

Etude des polymérisations et des microstructures de systèmes hybrides méthacrylate/silane

I. Sélection des systèmes sol-gel pour l'étude	63
I.1 Choix de la stratégie de synthèse	63
I.2 Choix des monomères d'alcoxydes de silicium	63
II. Procédé d'élaboration des revêtements hybrides	66
III. Etude de la polymérisation inorganique du sol « pur » MAPTMS et de « binaires » MAPTMS/TEOS	68
III.1. Polymérisation inorganique du MAPTMS seul	68
III.1.a) Evolution structurale par RMN ²⁹ Si	68
III.1.b) Analyse des masses molaires	73
III.1.c) Auto-organisation du MAPTMS	74
i) Mécanismes de polymérisation inorganique du MAPTMS	74
ii) Distances et dimensions caractéristiques moyennes du sol de MAPTMS	75
iii) Proposition de structures modèles	76
III.1.d) Conclusion	79
III.2. Polymérisation inorganique des systèmes binaires MAPTMS/TEOS	80
III.2.a) Evolution structurale	80
III.2.b) Influence de l'ajout de TEOS	84
i) Taux d'hydrolyse des précurseurs	84
ii) Analyse des noyaux T _i – Condensation du MAPTMS	85
iii) Analyse des masses molaires des systèmes binaires	88
iv) Analyse des noyaux Q _i	90
III.2.c) Organisation des sols binaires MAPTMS/TEOS	92
i) Mécanisme de polymérisation inorganique de sols binaires MAPTMS/TEOS	92
ii) Distances et dimensions caractéristiques des sols binaires MAPTMS/TEOS	93
iii) Proposition de structures modèles	94

III.3. Etude du procédé de préparation des finitions sol-gel avant dépôt sur bois	96
III.3.a) Sélection d'un temps d'hydrolyse-condensation (étape 1)	96
III.3.b) Evolution structurale durant le procédé de préparation (étapes 2-3)	97
i) <i>Influence sur la distribution des masses molaires</i>	97
ii) <i>Influence sur l'état de condensation</i>	100
III.3.c) Conclusion	103
IV. Durcissement des revêtements pas irradiation UV	105
IV.1. Effet de l'irradiation UV sur la structure des finitions sol-gel	105
IV.1.a) Mise en évidence de la polymérisation organique	105
IV.1.b) Influence du durcissement sur l'état de condensation des revêtements sol-gel	107
i) <i>Analyse des noyaux T_i</i>	107
ii) <i>Analyse des noyaux Q_i</i>	110
iii) <i>Conclusion</i>	112
IV.2. Morphologie des revêtements sol-gel durcis	113
IV.2.a) Taux de silice des revêtements sol-gel	113
IV.2.b) Organisation des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS	115
IV.2.c) Description des microstructures des revêtements hybrides	117
V. Conclusion	119
Références bibliographiques	120

I. Sélection des systèmes sol-gel pour l'étude

I.1 Choix de la stratégie de synthèse

Le choix de la stratégie de synthèse aura un impact direct sur le procédé de mise en œuvre à adopter. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous souhaitons développer un revêtement hybride photopolymérisable de classe II. L'étape de séchage du vernis correspondra donc à la polymérisation radicalaire induite par irradiation UV.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode de synthèse basée sur l'emploi de précurseurs sol-gel, sans l'ajout d'une entité organique. La plupart des références bibliographiques relatives à cette voie de synthèse sont basées sur l'emploi du MAPTMS, celui-ci étant généralement associé à un autre alcoxyde métallique. Il s'agit d'une stratégie de synthèse par double polymérisation du MAPTMS, pouvant être schématisée de la façon suivante :

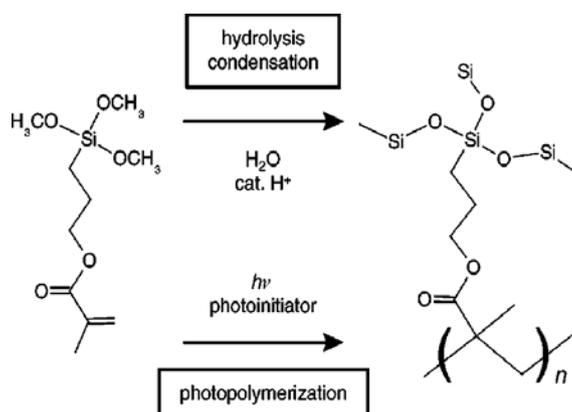


Figure II-1 : Schéma de principe de double polymérisation du MAPTMS [1]

I.2 Choix des monomères d'alcoxydes de silicium

Dans le cadre de ces travaux de thèse, deux systèmes différents ont été sélectionnés :

- Revêtement méthacrylate-silane à partir du MAPTMS seul
- Revêtements méthacrylate-silane à partir du MAPTMS et du TEOS (mélange binaire de silane)

La combinaison du TEOS au MAPTMS est motivée par les résultats de la littérature décrits dans le **Chapitre I** : le MAPTMS utilisé seul mène à la formation d'un revêtement aux propriétés mécaniques faibles. Bien que l'effet renforçant du TEOS ait été démontré, la caractérisation structurale des systèmes binaires MAPTMS/TEOS n'est pas connue, de même que la relation entre microstructure et comportement mécanique de surface.

Plusieurs types de condensation interviennent lors de la polymérisation inorganique de systèmes binaires : les réactions d'homo-condensation et les réactions de co-condensation. Les conditions de synthèse (type de catalyse, taux d'hydrolyse, solvant) et les proportions relatives de chaque composé favoriseront l'une des réactions par rapport à l'autre. Le substituant du trialkoxysilane $R-Si(OR')_3$ combiné au TEOS a également une influence sur la polymérisation inorganique du système binaire. Méndez-Vivar *et al.* [2] ont ainsi mis en évidence par RMN ^{29}Si l'existence de réactions d'homo-condensation et de co-condensation dans ce type de système avec R =méthyle, éthyle, phényle. Ils ont notamment montré que les réactions de co-condensation sont majoritaires lorsque le substituant R est un méthyle, alors que les réactions d'homo-condensation sont prépondérantes lorsque le substituant R est un éthyle.

Concernant le MAPTMS, très peu de références traitent des mécanismes d'hydrolyse-condensation de systèmes binaires MAPTMS/TEOS. Van Bommel *et al.* [3] ont étudié l'influence de la présence du MAPTMS sur le mécanisme de condensation du TEOS. L'analyse porte sur le temps de gel des systèmes binaires en catalyse acide et basique. Les auteurs ont constaté une nette augmentation du temps de gel (t_g) en condition acide lorsque le MAPTMS est ajouté au TEOS. Ils suggèrent deux phénomènes à l'origine de cette augmentation :

- l'encombrement stérique exercé par le groupement méthacryloxypropyl- qui ralentit les réactions d'hydrolyse et de condensation,
- le MAPTMS s'hydrolyse plus rapidement que le TEOS, ce qui diminue la fonctionnalité effective du sol et retarde la gélification.

Ces deux facteurs influencent directement le mécanisme de condensation du TEOS, et donc le temps de gel du système.

En restant sur un système proche, Sassi *et al.* [4] ont étudié la polymérisation inorganique de systèmes MAPTMS/TMOS (tétraméthoxysilane). Les auteurs ont montré que l'hydrolyse du TMOS est quatre fois plus rapide que celle du MAPTMS par spectroscopie Raman, FTIR et RMN (^{29}Si et ^{13}C). Ils proposent différentes structures (figure II-2) qui mettent en jeu des blocs de silice SiO_2 formés par condensation du TMOS liés entre eux par des structures cycliques obtenues à partir de la polymérisation du MAPTMS, ainsi que des structures cycliques créées par homopolymérisation du MAPTMS (T8).

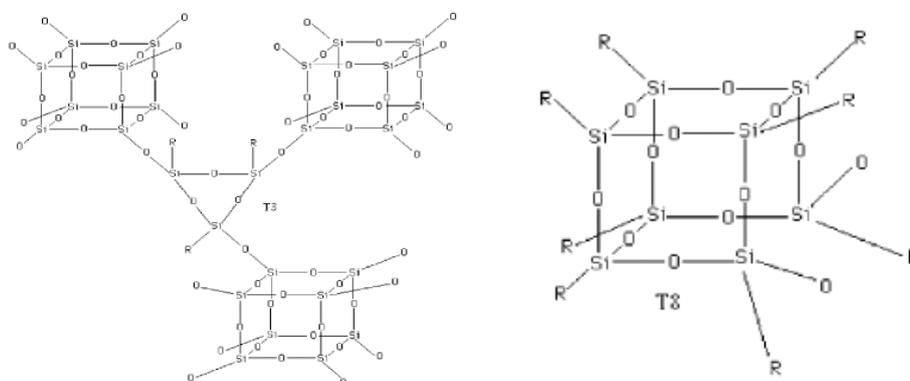


Figure II-2 : Les structures créées dans le matériau hybride (TMOS-MAPTMS-MMA) [4]

Les deux références précédentes montrent que combiner le TEOS ou le TMOS au MAPTMS mène à des structures différentes. Ceci est dû à des vitesses d'hydrolyse différentes pour les deux composés : le TMOS s'hydrolyse plus rapidement que le MAPTMS alors que le TEOS s'hydrolyse plus lentement.

Cette forte différence, qui peut paraître surprenante pour des molécules chimiquement proches, s'explique par l'encombrement stérique exercé par le groupement éthyle qui empêche l'attaque nucléophile de l'eau. Schmidt *et al.* [5] ont ainsi suivi l'hydrolyse du TEOS et du TMOS en catalyse acide (HCl) et en présence d'éthanol (Si :EtOH = 1 :1). La figure II-3 montre une rapide diminution de la concentration de TMOS, traduisant une hydrolyse beaucoup plus rapide que pour le TEOS.

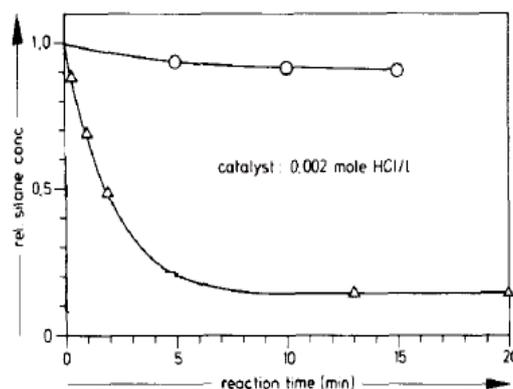


Figure II-3 : Evolution de la concentration de (o) TEOS et (Δ) de TMOS en catalyse acide [5]

L'un des objectifs de nos travaux est donc d'établir une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements binaires MAPTMS/TEOS préparés par voie sol-gel. Nous nous attacherons à étudier l'influence de l'ajout du TEOS dans la polymérisation inorganique des systèmes binaires afin de mieux comprendre son influence sur la tenue mécanique des films hybrides.

Cinq systèmes sol-gel différents seront étudiés :

	1	2	3	4	5
% massique MAPTMS	100	90	80	70	60
% massique TEOS	0	10	20	30	40

Tableau II-1 : Composition massique des systèmes binaires hybrides étudiés

II. Procédé d'élaboration des revêtements hybrides

L'objectif industriel est d'élaborer des finitions (vernis) sol-gel à haut extrait sec et photopolymérisables. Pour l'application visée, nous cherchons à disposer d'un produit qui présente une viscosité comprise entre 0,5 Pa.s et 1 Pa.s. Cet objectif a imposé de travailler en solution concentrée.

Un protocole de mise en œuvre, schématisé sur la figure II-4, a été mis au point afin de réaliser ces dépôts.

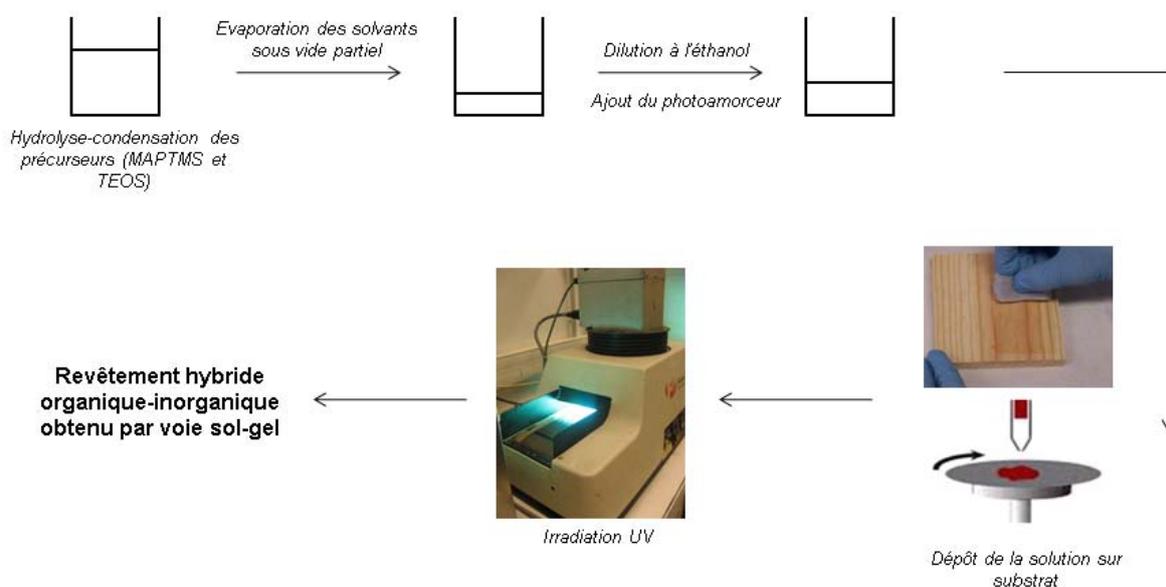


Figure II-4 : Représentation du procédé utilisé dans notre travail pour l'élaboration de revêtements hybrides

Plusieurs étapes sont nécessaires :

- **L'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium** en présence d'eau acidifiée (HCl 0,1 N) : l'eau acidifiée est ajoutée aux alcoxydes de silicium selon le rapport molaire : $n_{H_2O} = 3 \times n_{MAPTMS} + 4 \times n_{TEOS}$ afin de disposer d'un équivalent d'eau pour un équivalent d'alcoxyde. La masse et la concentration molaire de chaque espèce en début de réaction sont données dans le tableau II-2 pour chaque système sol-gel. Les sols sont laissés sous agitation magnétique (300 rpm) en milieu fermé à 23 °C pendant 48 h. L'eau acidifiée et les précurseurs (MAPTMS et TEOS) n'étant pas miscibles, l'hydrolyse se déroule en phase hétérogène en début de réaction (milieu réactionnel turbide). L'alcool dégagé (éthanol et méthanol) par les réactions d'hydrolyse permet de rendre le milieu réactionnel miscible au bout d'une à deux minutes selon les systèmes sol-gel, temps au bout duquel le milieu est homogène, transparent optiquement. Cette étape correspond à la formation de structures siloxanes en solution. Les systèmes ne gélifient pas dans les 48 h de la première étape.

	0% TEOS	10% TEOS	20% TEOS	30% TEOS	40% TEOS
m_{eau} (g)	2,17	2,30	2,43	2,56	2,69
m_{MAPTMS} (g)	10,00	9,00	8,00	7,00	6,00
m_{TEOS} (g)	-	1,00	2,00	3,00	4,00
[MAPTMS] (mol.L ⁻¹)	3,4	3,0	2,6	2,3	1,9
[TEOS] (mol.L ⁻¹)	-	0,4	0,8	1,1	1,5
[H ₂ O] (mol.L ⁻¹)	10,2	10,7	11,4	11,4	11,8
[HCl] (mol.L ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
$r = n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Si}}$	3	3,1	3,2	3,3	3,4

Tableau II-2 : Masse pesée et concentration molaire de chaque composé, et taux d'hydrolyse r en début de réaction pour les cinq systèmes sol-gel

- **L'étape d'évaporation des solvants** (alcool produit et eau résiduelle) est réalisée sous vide partiel (50 mbar) et à température ambiante pendant 2 h pour le sol MAPTMS et 1 h pour les sols mixtes MAPTMS/TEOS, à l'aide d'un appareillage d'évaporation rotatif. Les systèmes restent transparents et n'ont pas gélifié après l'évaporation.
- **L'étape de dilution à l'éthanol** (10 % massique de la solution) est réalisée afin de disposer d'un produit présentant une viscosité adaptée (0,5-1 Pa.s). Un photoamorceur (Darocur 1173) est également ajouté, à 4 % en masse par rapport au sol, lors de cette étape. Ces caractéristiques sont présentées en Annexe I.
- **Le dépôt de la finition hybride sur le substrat et le durcissement par irradiation UV** : les dépôts sont réalisés sur des éprouvettes de Pin maritime ayant préalablement été revêtues de trois couches de basecoat et égrenées. La composition du basecoat industriel sera donnée dans le **Chapitre III**. Pour les caractérisations structurales (paragraphe IV de ce chapitre), le dépôt sera réalisé par force centrifuge (spin-coating) sur des substrats en verre.

L'enjeu du **Chapitre II** est de connaître et comprendre les mécanismes de polymérisation inorganique tout au long de ce procédé de préparation du vernis. Dans *le paragraphe III*, nous étudierons l'évolution structurale des cinq systèmes sol-gel sélectionnés durant l'étape d'hydrolyse-condensation. Nous caractériserons également les sols durant les étapes d'évaporation et de dilution dans l'éthanol.

L'objectif est d'avoir une connaissance structurale précise des cinq systèmes sol-gel avant dépôt. Nous utiliserons pour cela deux techniques de caractérisation : la Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ²⁹Si en phase liquide (Annexe II).

III. Etude de la polymérisation inorganique du sol « pur » MAPTMS et de « binaires » MAPTMS/TEOS

La polymérisation inorganique des systèmes sol-gel sélectionnés est réalisée par procédé sol-gel. Les conditions de synthèse sont décrites dans le paragraphe précédent, dans l'étape nommée « *hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium* ».

Des analyses par CES (détection par réfractométrie différentielle) et par RMN ^{29}Si liquide au cours de 48 h ont permis de suivre l'évolution respectivement des masses molaires des espèces créées et de l'état de condensation des noyaux de silicium. Nous présentons dans un premier temps les résultats expérimentaux obtenus pour le système composé uniquement de MAPTMS.

III.1. Polymérisation inorganique du MAPTMS seul

III.1.a) Evolution structurale par RMN ^{29}Si

Les analyses de RMN ^{29}Si en phase liquide ont permis de suivre l'évolution des espèces T_i en fonction du degré d'avancement de la réaction de polymérisation. Le tableau II-3, issu des travaux de Feuillade *et al.* [6,7] et Oubaha *et al.* [8], donne les déplacements chimiques des différents noyaux suivant la nomenclature T_i^j .

Noyaux Si		Déplacement chimique (+/- 0,1 ppm)	Références
T_0	T_0^0	-42,3	[32]
	T_0^1	-41,4	
	T_0^2	-40,6	
	T_0^3	-40,1	
T_1	T_1^0	--50,5 / -50,5	[32] / [13]
	T_1^1	-49,9 / -49,7	
	T_1^2	-49,3 / -49,3	
T_2	$T_2^1(3c)$	-48,5	[13] [14]
	$T_2^0(3c)$	-48,9	
	$T_2^1(4c)$	-57,3	
	$T_2^0(4c)$	-58,1	
	$T_2^1(\ell)$	-58,6	
	$T_2^0(\ell)$	-59,4	
T_3	$T_3(3c)$	-55 à -56	[13] [14]
	T_3 cage	-64 à -67	
	T_3 ramifié	-67 à -72	

Tableau II-3 : Déplacements chimiques des différents noyaux de silicium présents dans un sol de MAPTMS [6-8]

Une réaction de condensation induit une diminution du déplacement chimique de 8 à 9 ppm, alors que la substitution d'un groupe –OR par un groupe –OH induit une diminution comprise entre 0,4 et 0,8 ppm vers les champs faibles. Le déplacement chimique des noyaux T_2 est influencé par son environnement (linéaires (ℓ) ou cycliques (Nc) avec N =nombre d'atomes Si impliqué dans le cycle). De même pour les noyaux T_3 , leur déplacement est différent selon qu'ils appartiennent à une structure ramifiée ou en cage (structure fermée).

Nous présentons sur la figure II-5 l'ensemble des spectres obtenus par analyse RMN ^{29}Si liquide pour le sol MAPTMS.

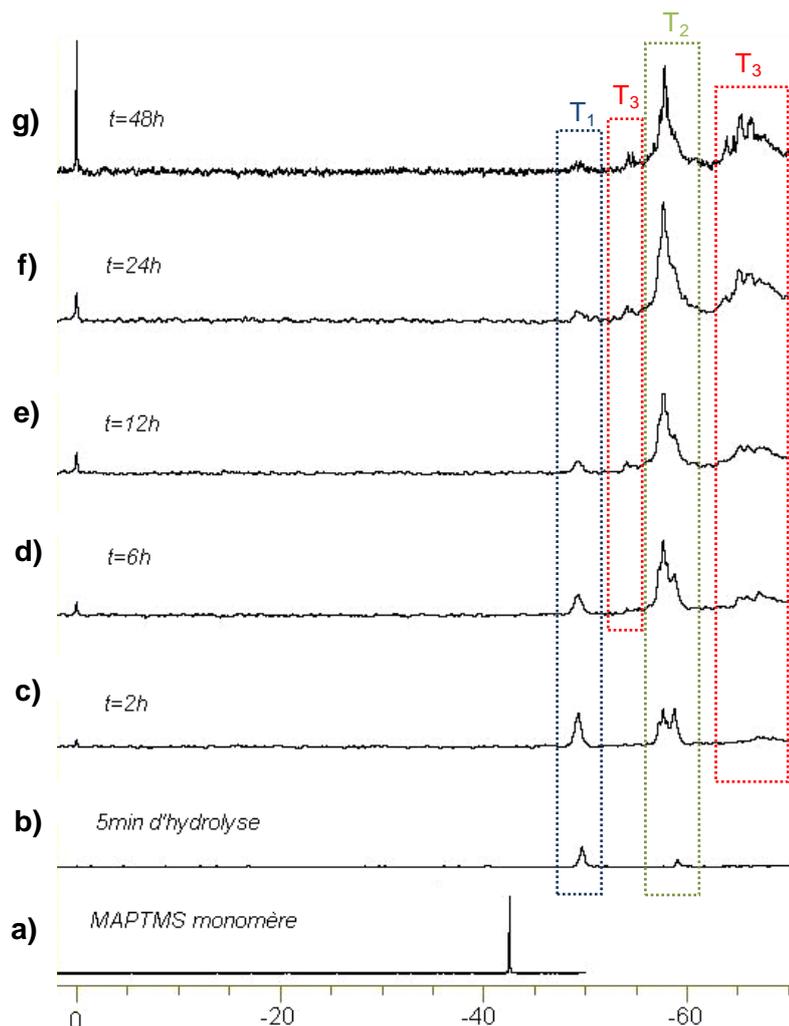


Figure II-5 : Spectres RMN ^{29}Si (a) du monomère MAPTMS et du sol MAPTMS seul à (b) $t=5$ min, (c) $t=2$ h, (d) $t=6$ h, (e) $t=12$ h, (f) $t=24$ h et (g) $t=48$ h d'hydrolyse-condensation ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$, $r=3$)

L'intégration des signaux RMN permet de déterminer les proportions relatives de chaque type de noyaux. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des noyaux mono- (T_1), di- (T_2) et tri-condensés (T_3) au cours des réactions d'hydrolyse-condensation (figure II-6).

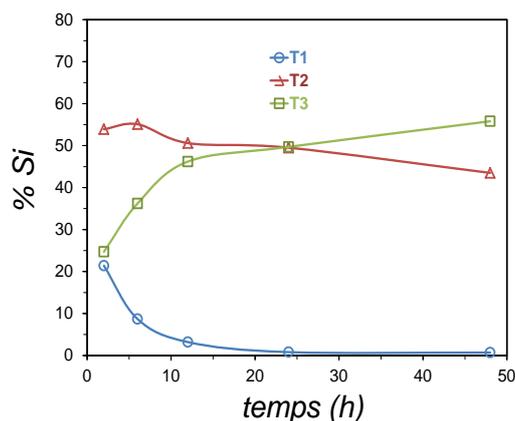


Figure II-6 : Evolution du pourcentage des noyaux T_i durant l'hydrolyse-condensation du MAPTMS ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

On remarque tout d'abord l'absence de monomère (T_0 à $-42,6\ ppm$) dès $t=2\ h$ de réaction. Comme démontré dans la littérature [9], l'hydrolyse de cet organosilane est rapide en catalyse acide. Nous avons pu constater cela expérimentalement en réalisant une analyse RMN ^{29}Si du sol après 5 minutes d'agitation (figure II-7).

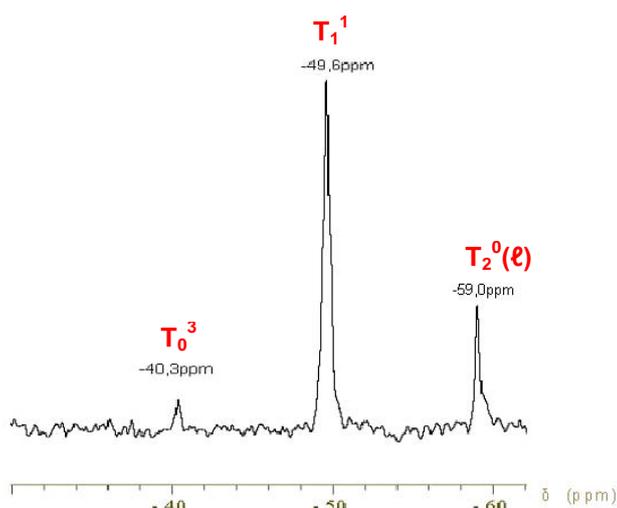


Figure II-7 : Spectre RMN ^{29}Si liquide après 5 minutes d'hydrolyse du sol MAPTMS seul ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

Dès les premières minutes de réaction, le monomère MAPTMS est minoritaire et complètement hydrolysé. On retrouve majoritairement des espèces mono-condensées T_1^1 , ainsi que des espèces di-condensées faisant partie de structures linéaires $T_2^0(l)$. Ces structures sont représentées sur la figure II-9. La condensation des noyaux T_1 en noyaux T_2 est également une réaction rapide puisqu'à 24 h de réaction, on ne détecte que 0,8 % de T_1 .

Cette disparition des noyaux T_1 (bouts de chaînes) associée à l'absence de gélification permet de supposer la formation de structures cycliques. Cette hypothèse a été confirmée par l'observation de l'évolution des pics (en RMN ^{29}Si liquide) relatifs aux noyaux T_2 au cours de l'hydrolyse-condensation du MAPTMS (figure II-8). Les noyaux T_2 se répartissent en structures linéaires ou cycliques : $T_2(l)$ ou $T_2(c)$

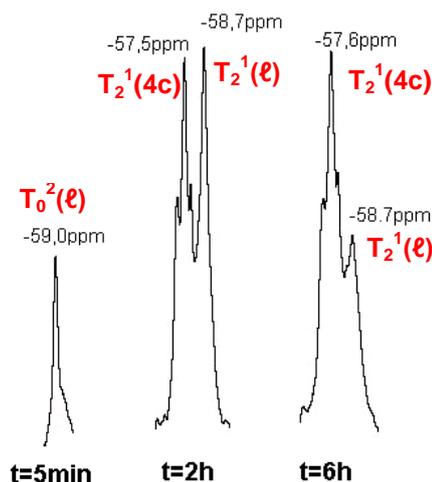


Figure II-8 : Evolution des noyaux T_2 au cours de la réaction de condensation du sol de MAPTMS seul ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

En effet, plusieurs pics apparaissent au sein du même massif autour de -57 ppm. Dès les premières minutes de réaction (5 min), les espèces dicondensées font partie de structures linéaires. A $t=2\ h$, des structures cycliques mettant en jeu 4 atomes de silicium sont identifiées. Pour des temps de réaction plus longs, les espèces cycliques $T_2^1(4c)$ deviennent largement majoritaires, traduisant ainsi une tendance très marquée à la cyclisation du MAPTMS.

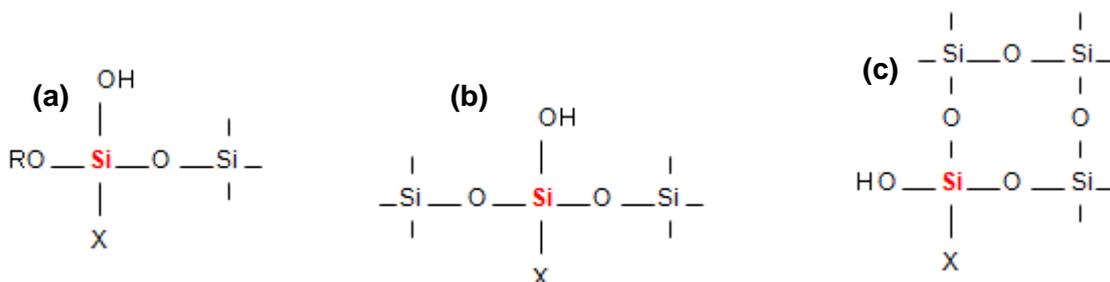


Figure II-9 : Représentation schématique des structures (a) T_1^1 , (b) $T_2^1(l)$ et (c) $T_2^1(4c)$ issues du MAPTMS avec R =méthyle et X =méthacryloxypropyl.

Concernant les noyaux T_3 , ils font partie de structures ramifiées pour $t=2\ h$ de réaction ($\delta < -67\ ppm$). En revanche, pour des temps de réaction plus importants, on note l'apparition de contributions à $\delta > -67\ ppm$, traduisant l'appartenance de ces noyaux à des structures fermées de type cage. Ces derniers deviennent majoritaires pour des temps de réaction longs (48 h ou plus).

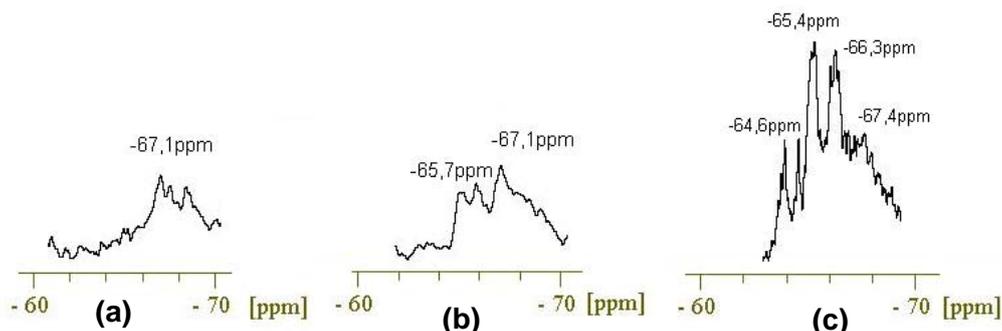


Figure II-10 : Spectre RMN ^{29}Si liquide dans la région des noyaux T_3 à (a) $t=2\text{ h}$, (b) $t=6\text{ h}$ et (c) $t=48\text{ h}$ du sol de MAPTMS seul ($\text{HCl } 10^{-1}\text{ N}$, $r=3$)

L'apparition d'un faible signal vers -54 ppm est également observée, qui, selon les données de la littérature (tableau II-3), est associée à la présence de structures cycliques à 3 atomes de silicium $T_3(3c)$.

Il est possible de quantifier, sur la base de ces données, l'avancement global des réactions de condensation grâce au degré de condensation défini par Dong *et al.* [10] de la manière suivante :

$$DC = \frac{\sum_n nT_t^n}{f} \quad \left\{ \begin{array}{l} f = \text{fonctionnalité du précurseur} \\ n = \text{nombre de ponts Si-O-Si} \\ T_t^n = \text{concentration totale d'espèces partageant } n \\ \text{ponts Si-O-Si} \end{array} \right. \quad (1)$$

Sur la figure II-11, le degré de condensation augmente de façon très rapide en fonction du temps de réaction et atteint une valeur asymptotique associée à $DC=0,85$.

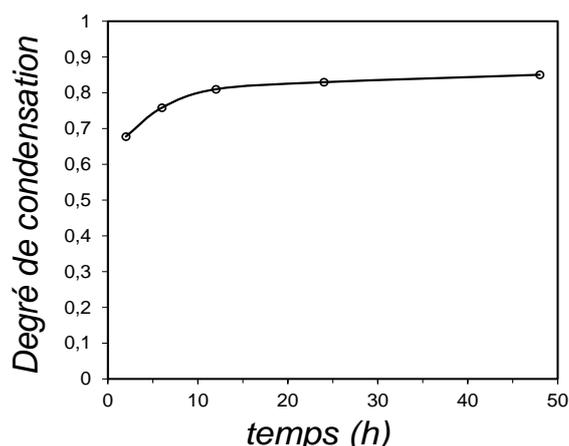


Figure II-11: Evolution du degré de condensation durant l'hydrolyse-condensation du sol de MAPTMS ($\text{HCl } 10^{-1}\text{ N}$, $r=3$)

A cet avancement ($DC=0,85$), dans nos conditions de synthèse ($\text{HCl } 10^{-1}\text{ N}$, eau, alcool produit présent), les systèmes ne sont pas gélifiés. Ils sont transparents optiquement et peuvent être utilisés pour un dépôt direct sur des substrats ou une évaporation préalable au dépôt. On note qu'un avancement de 83 % ($DC=0,83$) avait été calculé et mesuré par Voon Ng *et al.* [11] pour la conversion au point de gel d'un sol de TEOS en milieu concentré.

Le comportement asymptotique observé sur la figure II-11 traduit la stabilité de l'état de condensation du sol de MAPTMS.

III.1.b) Analyse des masses molaires

La figure II-12 présente l'évolution de la distribution des masses molaires en équivalent polystyrène en fonction du temps d'hydrolyse-condensation du MAPTMS. La différence d'indice de réfraction entre le THF (indice=1,407) et le MAPTMS (indice=1,432) est suffisamment importante pour avoir un signal. Nous avons représenté l'intensité normalisée (par rapport au maximum) des pics en fonction du temps de rétention pour différents temps d'hydrolyse-condensation. Les masses molaires les plus élevées correspondent aux temps de rétention les plus faibles, et inversement.

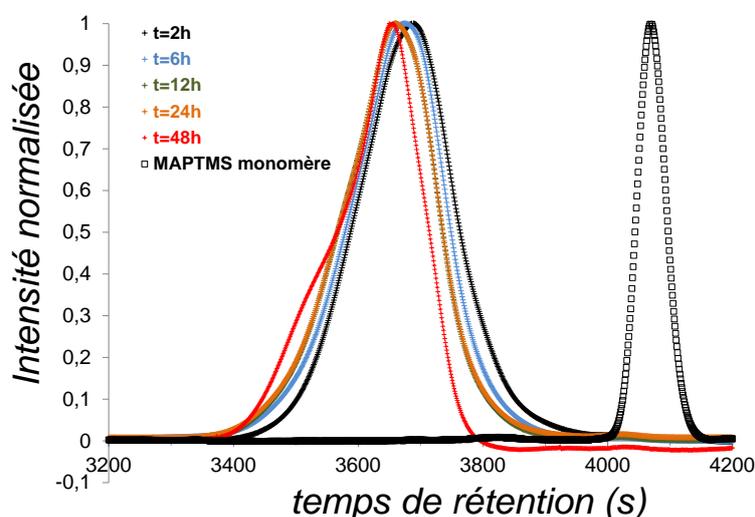


Figure II-12 : Evolution de la distribution des masses molaires (CES) en équivalents polystyrène pour un sol de MAPTMS ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

L'allure de cette distribution évolue peu au cours des réactions l'hydrolyse-condensation, les structures formées présentent donc des masses molaires stables, caractéristiques de chaînes évoluant peu, tels que des objets cycliques, non linéaires. Le pic reste peu dispersé et monomodal. Les masses molaires, calculées en équivalent polystyrène (ce ne sont pas des masses vraies), sont présentées dans le tableau II-4.

	Monomère	2 h	6 h	12 h	24 h	48 h
M_p (g/mol) éq. polystyrène	300	1000	1200	1250	1300	1350
M_n (g/mol) éq. polystyrène	300	1000	1200	1200	1300	1500
M_w (g/mol) éq. polystyrène	300	1200	1400	1450	1500	1700

Tableau II-4 : Masses molaires en équivalent polystyrène mesurées en CES au pic principal pour un sol MAPTMS à différents temps d'hydrolyse-condensation ($HCl\ 0,1N$, $r=3$)

Pour $t=2$ h, on constate un léger épaulement du pic qui traduit la présence d'espèces de faible masse molaire. Ces espèces semblent avoir disparu pour $t=6$ h de réaction. De plus, à partir de $t=6$ h, un épaulement vers les fortes masses molaires est détecté, indiquant la création d'espèces de masse molaire plus élevée. De plus, une distribution bimodale est clairement identifiée pour $t=48$ h : il s'agit d'une deuxième population d'espèces de masse molaire environ deux fois plus importante.

L'unité de répétition des structures polysilsesquioxanes présents dans le sol est représentée sur la figure II-13. Les atomes d'oxygène liés au silicium sont partagés avec les unités voisines : sa masse molaire est de 180 g.mol^{-1} .

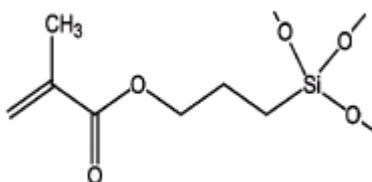


Figure II-13 : Unité de répétition des structures polysilsesquioxanes dans un sol de MAPTMS seul

La formation de structures de $n=8$, suggérée par Eisenberg [12] et Morin [13], est donc probable pour les temps de réaction les plus longs étudiés ici. En effet, le pic identifié à $1200\text{-}1500 \text{ g.mol}^{-1}$ correspondrait à des cages octamères à 8 atomes de silicium ($8 \times 180 = 1440 \text{ g.mol}^{-1}$), comme déjà observé dans la littérature. La deuxième population serait constituée de structures issues de la liaison de deux cages.

III.1.c) Auto-organisation du MAPTMS

i) Mécanismes de polymérisation inorganique du MAPTMS

La rapidité de la cinétique d'hydrolyse (S_N2) du MAPTMS est due à l'effet inductif (donneur d'électrons) du groupement méthacryloxypropyl-. L'état de transition chargé positivement est en effet stabilisé par le caractère électrodonneur du groupement organique. Les réactions de condensation permettent dans un premier temps, la création d'espèces linéaires ($T_2(l)$). Cependant, la polycondensation du sol ne permet pas la création de longues chaînes linéaires puisque des structures cycliques sont rapidement créées et constituent l'essentiel des noyaux di-condensés à $t=48$ h.

La stabilité des masses molaires et l'évolution des noyaux T_3 révèlent également la formation de structures fermées. Les noyaux T_3 font partie de structures ramifiées à $t=2$ h alors qu'ils sont principalement impliqués dans des structures fermées de type cage à partir de $t=12$ h. La cyclisation est donc prouvée lors de cette évolution.

Cette cyclisation traduit la prépondérance des réactions intramoléculaires par rapport aux réactions intermoléculaires. C'est la gêne stérique causée par le groupement organique du MAPTMS qui est à l'origine de ce phénomène cité dans la littérature [9, 14 -22]. De plus, ces structures cycliques (cages) sont capables de s'auto-organiser.

A partir des résultats de masses molaires obtenues par CES et des données de la littérature, nous pouvons comparer nos hypothèses concernant l'organisation du sol à celles de Miller *et al.* [14], Eisenberg *et al.* [18] et Morin *et al.* [19], qui suggèrent que des polyèdres sont produits par hydrolyse-condensation du MAPTMS, et éventuellement des structures « échelles ». Ils proposent un mécanisme de croissance par cluster où un premier cluster présente majoritairement des espèces silsesquioxanes de degré de polymérisation $n=8$, et un second cluster est composé principalement d'espèces de degré de polymérisation $n=16$.

L'évolution de la distribution des masses molaires obtenue dans notre cas nous mène également à formuler l'hypothèse de croissance par cluster :

- une population de masse molaire relativement stable est caractérisée par le pic principal du chromatogramme. Sa masse molaire croît légèrement par polymérisation avec des espèces de petite taille.
- une deuxième population apparaît, nettement visible à $t=48h$, et qui présente une masse molaire environ deux fois plus élevée que la première population. Nous pouvons aussi conclure que les espèces de la deuxième population sont issues de la condensation entre deux espèces de la première population.

Cependant, lorsque la condensation du sol est avancée ($t=48 h$ dans notre cas), le sol est essentiellement constitué de noyaux $T_2(4c)$ et $T_3(cages)$. Les noyaux $T_2(4c)$ peuvent faire partie de polyèdres partiellement condensés et de structures « échelle », alors que les noyaux $T_3(cages)$ sont impliqués dans des polyèdres. Nous émettons donc l'hypothèse que le sol MAPTMS, aux temps longs, est une combinaison d'espèces polysilsesquioxanes organisées en polyèdres et, pour partie, en structure « échelle ».

ii) Distances et dimensions caractéristiques moyennes du sol de MAPTMS

Une analyse de diffusion des rayons X (en milieu liquide) du sol de MAPTMS (à $t=2 h$) a permis de révéler l'existence d'une organisation à courte distance par la présence de plusieurs signaux de diffusion (figure II-14). Les détails relatifs aux mesures de diffusion des rayons X sont donnés en Annexe II.

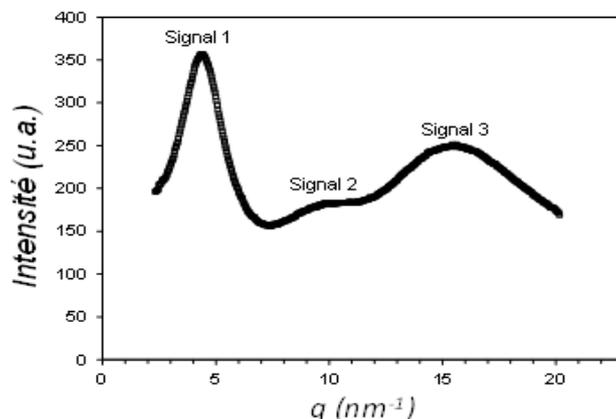


Figure II-14 : Spectre de diffusion des rayons X du sol MAPTMS à $t=2 h$ de réaction ($HCl 10^{-1} N$, $r=3$)

On note la présence de trois massifs de diffusion. La présence de ces signaux, très larges, indique qu'il existe seulement une organisation à courte distance. Une organisation de type cristalline donnerait des pics bien définis.

Ces trois signaux larges traduisent la présence de trois distances caractéristiques moyennes dans le sol de MAPTMS à t=2 h de réaction. Ces distances d sont déterminées par la relation $q_{\max} = \frac{2\pi}{d}$ et reportées dans le tableau II-5 pour chaque signal.

	Signal 1	Signal 2	Signal 3
Distance moyenne (Å)	$d_1 \sim 14$	$d_2 \sim 6-7$	$d_3 \sim 4$

Tableau II-5 : Distances moyennes caractéristiques observées dans le sol de MAPTMS seul à t=2h de réaction (HCl 10⁻¹ N, r=3)

Ces distances caractéristiques moyennes peuvent correspondre à une distance de séparation entre objets diffusants, mais également à une dimension caractéristique de ces objets. Ces objets ont été identifiés comme étant principalement des cages octaédriques.

Nous proposons une interprétation possible des distances moyennes :

- Le signal 3, correspondant à une distance $d_3 \sim 4 \text{ \AA}$, est associé à la distance séparant les substituants organiques qui fonctionnalisent les cages octaédriques. Cette distance équivaut aussi à une longueur de chaîne siloxane Si-O-Si.
- Nous associons le signal 2 ($d_2 \sim 6-7 \text{ \AA}$) à la diffusion induite par les cages octaédriques. Cette distance correspondrait au diamètre moyen des cages. Le diamètre théorique d'une cage octaédrique est de 8 Å environ.
- Enfin, nous associons le signal 1 ($d_1 \sim 14 \text{ \AA}$) à la diffusion induite par la distance séparant les cages octaédriques. Cette distance, à prendre entre le centre d'une cage et le centre d'une autre cage voisine, correspond à la longueur d'un substituant organique (7,2 Å d'après [23]) et au diamètre moyen des cages octaédriques ($d_2 \sim 6-7 \text{ \AA}$), soit $7,2 + 2 \times 1/7 \approx 14 \text{ \AA}$.

iii) Proposition de structures modèles

Nous proposons **des structures hypothétiques** sur la base de ces résultats :

Etant donné que les noyaux T₁ ont quasiment disparu en fin de réaction (0,7 % à t=48 h où DC=0,85), nous avons tracé l'évolution du ratio T₂/T₃ en fonction du temps de réaction, qui est un moyen original de caractériser globalement l'état de condensation des ces structures fermées.

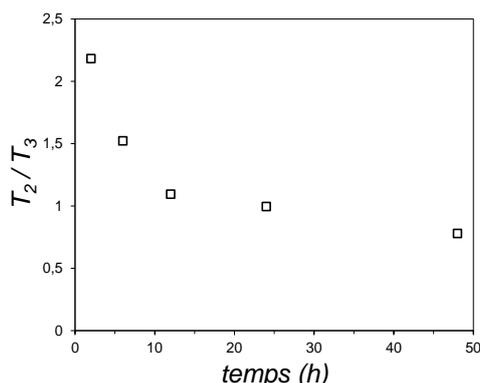


Figure II-15 : Evolution du ratio T_2/T_3 au cours de l'hydrolyse-condensation du sol de MAPTMS seul ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

Les polyèdres sont créés par condensation de tétramères cycliques. En effet, les groupements méthacryloxypropyl- exercent une gêne stérique, ce qui explique leur stabilité observée par CES. La conversion des noyaux $T_2(4c)$ en $T_3(cage)$, observée par RMN ^{29}Si (figures II-8 et II-10) indique que ces structures se ferment peu à peu via des réactions de condensation intramoléculaires. Les signaux $T_2(4c)$ sont les marqueurs de cycles tétramères alors que les signaux $T_3(cage)$ sont les marqueurs de cages octamères.

Nous proposons, sur la figure II-16, des structures cubiques à différents états de condensation. Les masses molaires calculées sont cohérentes avec la masse molaire du pic principal obtenue par CES.

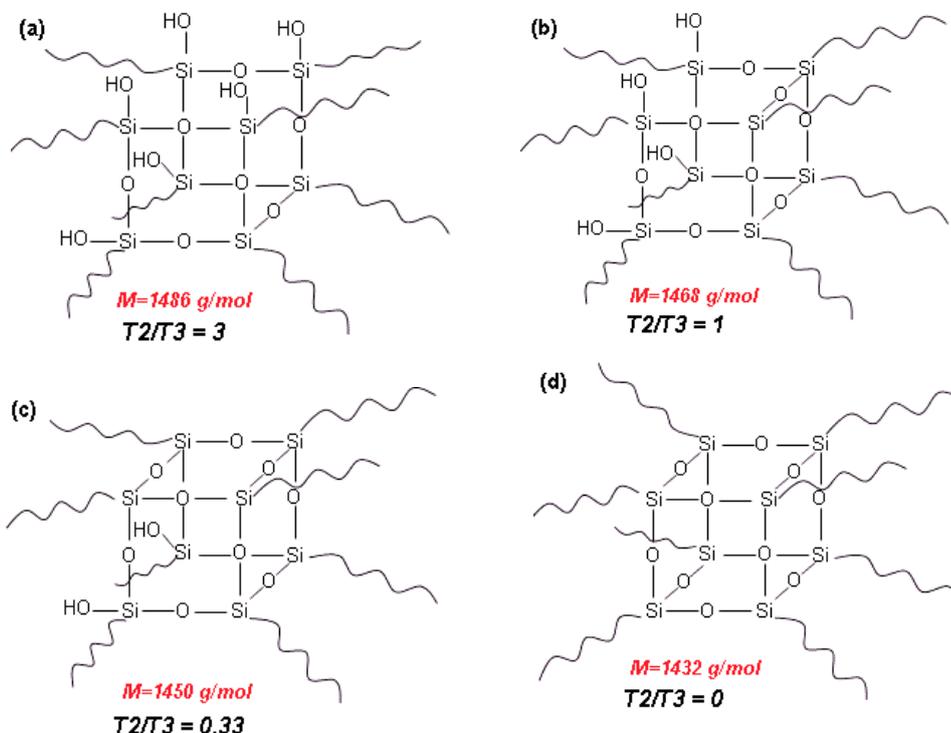


Figure II-16 : Proposition de cages octamères dans le sol de MAPTMS seul, du moins condensé (a) au plus condensé (d), résultant de la polymérisation inorganique du MAPTMS ($HCl\ 0,1\ N$, $r=3$). Les masses indiquées sont celles calculées pour chaque espèce.

Or, le ratio T_2/T_3 tend vers une valeur inférieure à 1 ($T_2/T_3=0,8$ à $t=48$ h). Nous pouvons donc supposer que la structure (b) est celle qui décrit le mieux l'organisation en polyèdres du sol en fin de réaction ($t=48$ h dans notre cas). La présence de structures (c) en plus faible proportion est également supposée étant donné que le ratio $T_2/T_3 < 1$.

A l'opposé, les réactions de condensation intermoléculaires, plus rares, permettent la création de structures formées de deux cubes liés (deuxième population observée par CES). Nous proposons sur la figure II-17 deux structures possibles qui se différencient par la présence d'un segment linéaire liant les deux cubes.

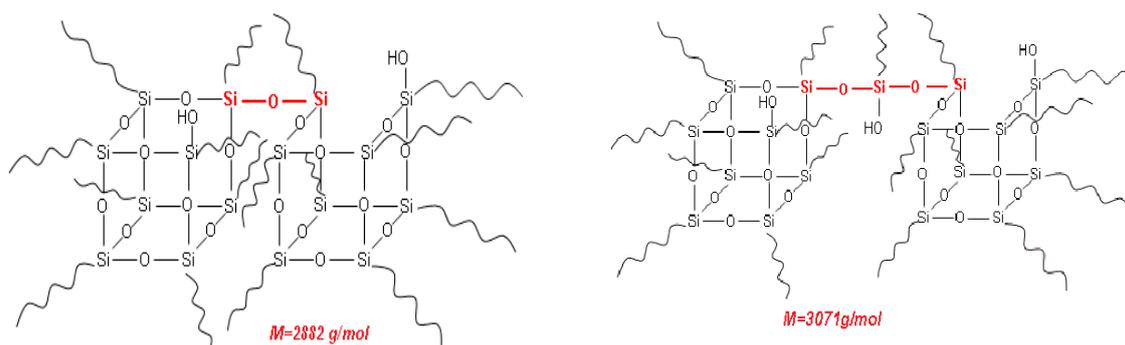


Figure II-17 : Structure supposée de la deuxième population obtenue par condensation de deux cages octamères

Pour compléter les hypothèses de structures émises précédemment, nous proposons sur la figure II-18 un schéma représentant les cages octamères créées au cours de la polymérisation inorganique, ainsi que les trois distances caractéristiques identifiées par la diffusion des rayons X.

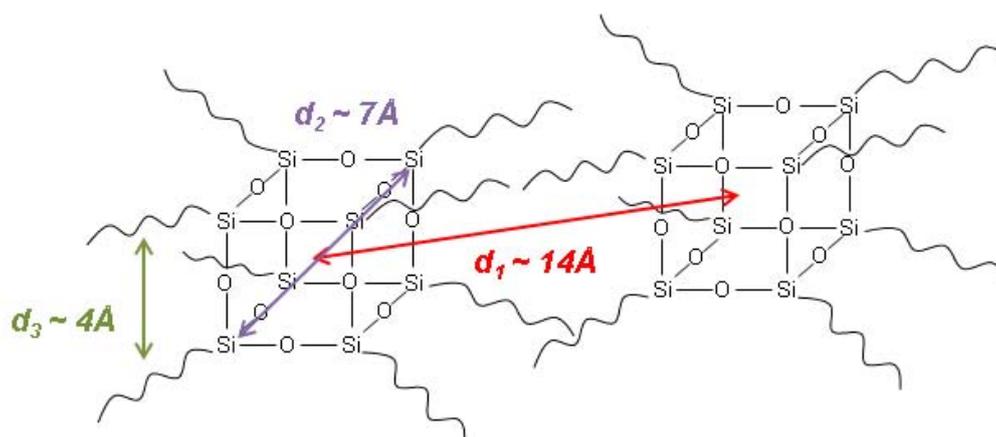


Figure II-18 : Schéma proposé à partir des mesures de diffusion des rayons X

Les structures « échelles » sont également envisageables par condensation de tétramères cycliques. Des réactions de condensation intramoléculeaires interviennent dans des segments ramifiés de petite taille, créés en début de réaction. Elles permettent la construction de ces

structures caractérisées par la présence de noyaux $T_2(4c)$ et T_3 (ramifié). Au vu de la position des déplacements chimiques des spectres RMN ^{29}Si , nous pouvons proposer une organisation similaire à celle de Eisenberg *et al.* [18]. La masse molaire calculée et le ratio $T_2/T_3 = 1$ sont également en accord avec cette structure « échelle ». Néanmoins, les intensités aux temps longs indiquent que ces structures échelles sont minoritaires.

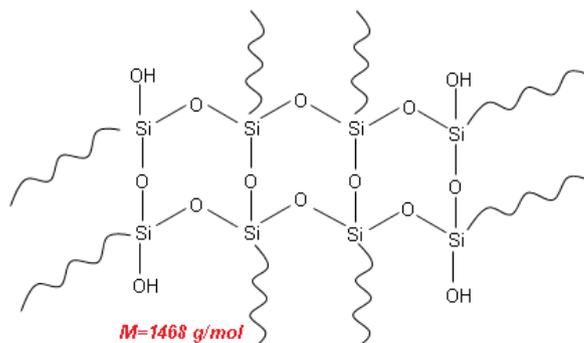


Figure II-19 : Structure « échelle » issue de la polymérisation inorganique du MAPTMS seul

L'encombrement stérique exercé par les groupements organiques empêche la condensation de ces espèces avec des espèces voisines et explique aussi la stabilité des masses molaires observée. En suivant le même raisonnement que précédemment, des réactions de condensation intermoléculaires, minoritaires, peuvent conduire à la condensation de deux structures « échelles », menant à la formation d'une structure de masse molaire deux fois plus importante.

Nous pouvons également supposer qu'une partie des espèces de la deuxième population est issue de la condensation entre un polyèdre et une structure « échelle ».

III.1.d) Conclusion

Nous avons proposé une organisation type d'espèces silsesquioxanes à partir de nos résultats et ceux de la littérature. La polymérisation inorganique du MAPTMS mène principalement à la formation de cages octaédriques. Les organisations proposées ici sont des structures types qui ne représentent pas l'ensemble des polysilsesquioxanes formés. Le sol est composé de structures de degré de polymérisation inférieur ou supérieur ($7 < n < 12$ pour la première population d'après [18]), qui forment des polyèdres partiellement condensés. Nous ne pouvons pas exclure la présence, en proportion plus faible, de structures « échelles ».

Outre les structures intéressantes développées pendant la polymérisation inorganique du MAPTMS ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$, $r=3$), le **Chapitre III** montrera que des revêtements à base d'un seul monomère hybrides organique-inorganique tel que le MAPTMS ne conduisent pas à des propriétés mécaniques suffisantes pour être potentiellement utilisables. L'intérêt du paragraphe précédent a été de démontrer la faisabilité de nanostructures inorganiques qui restent présentes durant la polymérisation. Le paragraphe suivant va étudier la polymérisation inorganique de formulations binaires entre le MAPTMS et un silane tétrafonctionnel : le tétraéthoxysilane (TEOS). Ces hybrides binaires sont destinés à moduler les propriétés mécaniques des revêtements (résistance à la rayure, à l'abrasion...).

III.2. Polymérisation inorganique des systèmes binaires MAPTMS/TEOS

Les systèmes sol-gel étudiés dans le cadre de cette thèse sont des binaires MAPTMS/TEOS à majorité MAPTMS. Les résultats de la littérature présentés dans le **Chapitre I** ont montré que l'ajout de TEOS à un sol de MAPTMS permettait un renforcement mécanique important du revêtement hybride final.

L'objectif de ce paragraphe est l'étude de la copolymérisation inorganique des ces systèmes binaires hybrides. Une démarche identique à la précédente a été adoptée afin d'analyser l'influence du TEOS sur le mécanisme polymérisation inorganique, et de valider ou non la présence du phénomène d'auto-organisation observé dans le cas du MAPTMS pur. L'étude des systèmes hybrides binaires est peu présente dans la littérature, et notamment l'étude de l'évolution des structures en cours de polymérisation.

Trois types de condensation sont en effet possibles :

- Condensation MAPTMS/MAPTMS
- Condensation TEOS/TEOS
- Condensation MAPTMS/TEOS

Quatre formulations binaires différentes ont été étudiées. Les compositions, données en pourcentage massique, sont données dans le tableau II-6.

	1	2	3	4
% massique MAPTMS	90	80	70	60
% massique TEOS	10	20	30	40

Tableau II-6 : Composition massique quatre systèmes binaires sol-gel

Les conditions de synthèse sont données précédemment dans le tableau II-2.

III.2.a) Evolution structurale

L'état de condensation des noyaux de silicium au cours de l'hydrolyse-condensation des systèmes binaires a été étudié par RMN ^{29}Si liquide. L'utilisation du TEOS induit la présence de noyaux tétrafonctionnels Q dans le sol. La figure II-20 montre l'allure typique de spectres RMN solide de silice (a) préformée et (b) obtenue par voie sol-gel à partir du TEOS [24]. Trois résonances sont distinguées : les noyaux Q_2 à -90 ppm, les noyaux Q_3 à -100 ppm et les noyaux Q_4 à -110 ppm. La silice synthétisée par voie sol-gel se caractérise par une majorité de noyaux Q_3 . Le TEOS ne se condense que très peu en noyau Q_4 .

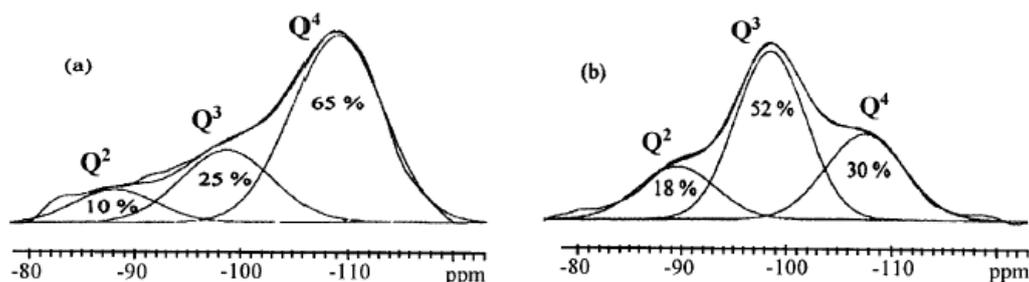


Figure II-20 : Spectre RMN ^{29}Si solide caractéristique (a) des particules de silice préformées et (b) une silice sol-gel synthétisée à partir du TEOS [24]

L'utilisation d'un tube d'analyse en verre nous a amené à utiliser une séquence d'acquisition particulière afin de soustraire les signaux résultants de la résonance des noyaux du silicium du verre (cf. Annexe II). En effet, une séquence d'acquisition classique donnerait une « bosse » entre -90 ppm et -120 ppm et cacherait totalement les noyaux Q_i relatifs au TEOS. La séquence utilisée a permis une amélioration très importante du signal, et nous a donné la possibilité d'analyser ces noyaux Q_i . Cette « bosse » n'a toutefois pas pu être totalement supprimée puisque nous avons observé sur toutes les analyses une légère élévation de la ligne de base entre -90 ppm et -120 ppm, attribuée uniquement au verre.

A titre d'exemple, le spectre RMN ^{29}Si liquide du sol présentant 40 % de TEOS, à $t=48$ h de réaction, est présenté sur la figure II-21.

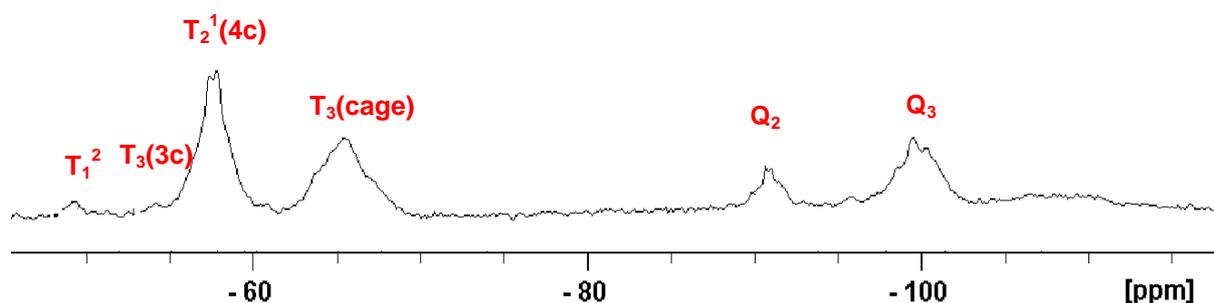


Figure II-21 : Spectre RMN ^{29}Si liquide du sol d'un binaire à 40 % TEOS à $t=48$ h ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$, $r=3,4$)

On remarque des signaux caractéristiques des espèces tri- (T_i) et tétrafonctionnelles (Q_i). Les noyaux T_i sont présents dans un état mono-, di- et tricondensés, alors que les noyaux Q_i sont présents dans un état di- et tricondensés. En comparaison du sol de MAPTMS seul à $t=48$ h de réaction, les mêmes noyaux T sont présents. Nous avons noté l'absence de noyaux Q_4 , ce qui est conforme au fait que le TEOS se condense peu en solution. La légère bosse observée entre -100 ppm et -110 ppm est attribuée au « bruit » résiduel du verre.

Par intégration des signaux obtenus par RMN ^{29}Si , nous avons évalué la concentration de chaque espèce T_i et Q_i au cours des 48 h de réaction. Il faut noter que les concentrations calculées sont relatives à chaque type de noyau, c'est-à-dire que $\sum_i T_i = 100$ et $\sum_i Q_i = 100$.

Les résultats associés à ces évolutions sont présentés sur la figure II-22.

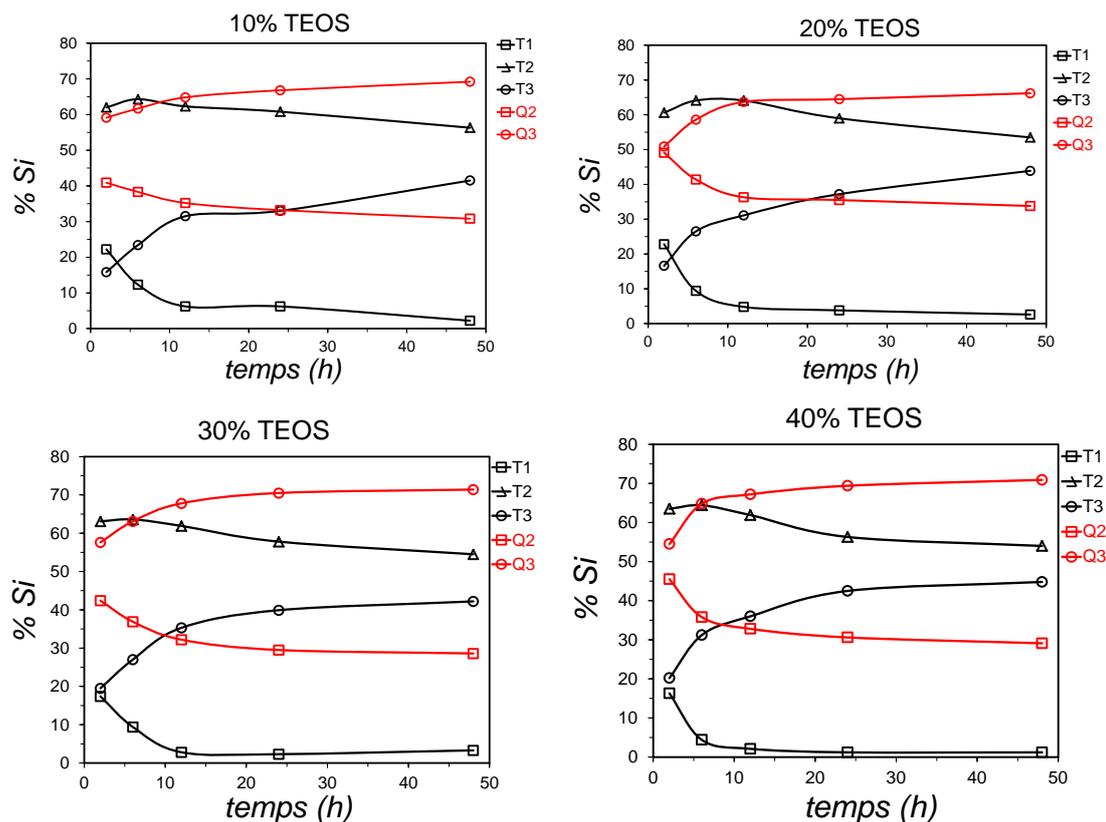


Figure II-22 : Evolution du pourcentage des noyaux T_i et Q_i en fonction du temps d'hydrolyse-condensation des sols MAPTMS/TEOS étudiés ($HCl 10^{-1} N$) sur 48 h

Notons tout d'abord que l'évolution du pourcentage des noyaux T_i observée dans le cas des sols binaires est très proche de celle observée dans le cas du sol de MAPTMS pur : diminution rapide du pourcentage des noyaux T_1 , diminution lente du pourcentage des noyaux T_2 et augmentation lente du pourcentage des noyaux T_3 en fonction de l'avancement de la réaction sur 48 h.

Les noyaux Q_i quant à eux, ne sont présents que dans leur état di- et tricondensé (Q_2 et Q_3), et ce, dès $t=2$ h de réaction. Il est donc supposé que le TEOS est hydrolysé puis rapidement condensé. Pour l'ensemble des systèmes binaires, l'évolution est similaire : les noyaux Q_2 se condensent lentement pour donner des noyaux Q_3 .

La distribution des masses molaires des quatre systèmes binaires a été également suivie par CES jusqu'à 48 h de réaction (figure II-23).

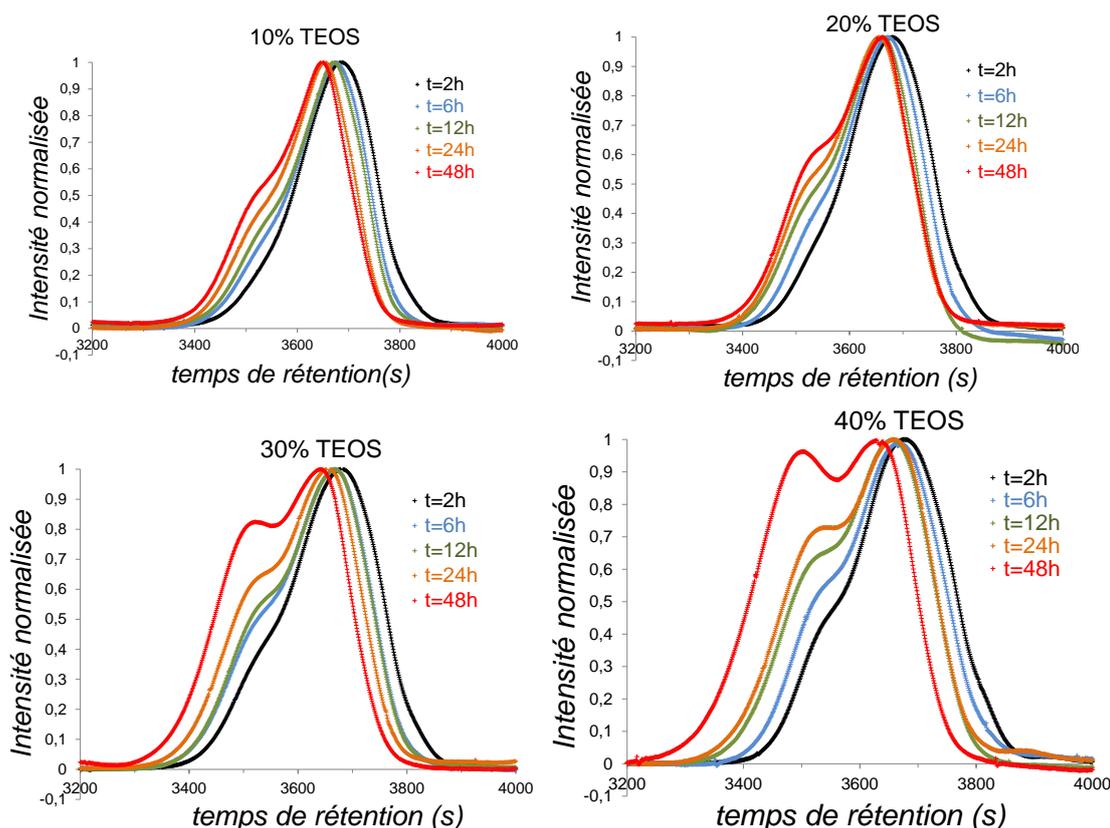


Figure II-23 : Evolution de la distribution des masses molaires en fonction du temps d'hydrolyse-condensation pour les sols binaires MAPTMS/TEOS ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

Pour l'ensemble des systèmes, les masses molaires détectées dans les sols MAPTMS/TEOS restent faibles ($1500-4000\ g.mol^{-1}$) et du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le sol de MAPTMS. Ce point est a priori surprenant puisque l'on s'attend à obtenir des oligomères ou polymères de masse molaire plus importante en raison des pontages résultant de la polymérisation du TEOS qui est tétrafonctionnel. Les solutions binaires jusqu'à 48 h sont transparents et ne gélifient pas.

De plus, une caractérisation du TEOS pur hydrolysé à $t=2\ h$, $6\ h$ et $48\ h$ ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=4$) a été réalisée et n'a permis d'identifier aucun signal. Ces résultats laissent donc supposer que les oligomères issus de l'homopolymérisation du TEOS ne sont pas identifiables par cette technique (détection RI et UV). A ce stade, nous pouvons donc dire que la CES permet de mesurer la masse molaire des espèces issues d'une polymérisation ou copolymérisation impliquant le MAPTMS.

La polymérisation du TEOS s'accompagne d'une augmentation d'indice de réfraction du sol associé (initialement de 1,382, indice d'un verre de silice $\approx 1,45$). Nous supposons donc que l'indice de réfraction du TEOS partiellement polymérisé devient très proche de celui du THF (indice=1,407) et est par conséquent indétectable par réfractométrie différentielle. Soppera *et al.* [25] ont par exemple constaté que l'indice de réfraction du MAPTMS subit une augmentation de 0,03 après hydrolyse-condensation. Cette même variation appliquée au TEOS fait monter la valeur de l'indice de réfraction du sol à 1,412, valeur très proche de celui du THF.

L'évolution de la distribution des masses molaires observée dans le cas de sols binaires est différente de celle obtenue pour le sol de MAPTMS. On observe en effet la formation d'une distribution qui est, au plus simple, bimodale. Les deux pics correspondent à des masses apparentes de 1300-1400 g.mol⁻¹ et environ 2500 g.mol⁻¹. Le pic 1 (faible masse) se décale vers de plus forte masse avec le temps de réaction. La proportion relative du pic 2 augmente nettement avec le pourcentage de TEOS et avec le temps de réaction.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les espèces formées en présence de TEOS sont différentes de celles formées avec le MAPTMS seul. Il est difficile à ce stade d'émettre des hypothèses plus poussées quant au rôle joué par le TEOS. L'objet du paragraphe suivant est d'analyser l'influence de la présence du TEOS grâce à une démarche comparative.

III.2.b) Influence de l'ajout de TEOS

i) Taux d'hydrolyse des précurseurs

L'influence de l'ajout du TEOS est d'abord expérimentalement observée en comparant simplement le temps nécessaire pour rendre le milieu réactionnel miscible. La transition entre milieu hétérogène (turbide) et homogène (transparent) est directement liée à la quantité d'alcool dégagée lors de la réaction. Nous avons reporté dans le tableau II-7 ce temps nécessaire à la miscibilisation, ainsi que les quantités théoriques d'alcool dégagées pour une hydrolyse complète des précurseurs.

		0 % TEOS	10 % TEOS	20 % TEOS	30 % TEOS	40 % TEOS
Méthanol (CH₃OH)	n (mol)	1,2.10 ⁻¹	1,1.10 ⁻¹	9,7.10 ⁻²	8,5.10 ⁻²	7,2.10 ⁻²
	m (g)	3,87	3,48	3,10	2,71	2,32
Ethanol (C₂H₅OH)	n (mol)	0	1,9.10 ⁻²	3,8.10 ⁻²	5,8.10 ⁻²	7,7.10 ⁻²
	m (g)	0	0,88	1,77	2,65	3,53
m_{alcool} (g)		3,87	4,36	4,87	5,36	5,85
temps de miscibilité (s)		65	65	80	100	110

Tableau II-7 : Quantité de matière et masse d'alcool produites pour une hydrolyse complète des précurseurs

Augmenter la proportion de TEOS entraîne l'augmentation de la quantité totale d'alcool produit dans le cas d'une hydrolyse complète des précurseurs. Or, le temps nécessaire pour miscibiliser le sol augmente avec la proportion de TEOS. Ainsi, la production d'alcool et donc la vitesse d'hydrolyse des précurseurs diminue lorsque le TEOS est ajouté.

Ce simple constat permet de confirmer que le MAPTMS s'hydrolyse plus rapidement que le TEOS [3]. De plus, l'augmentation de la proportion de TEOS entraîne l'augmentation du taux d'hydrolyse global r du sol binaire, défini par :

$$r = \frac{n_{H_2O}}{n_{précurseur}} \tag{2}$$

En considérant qu'en début de réaction (sur les premières minutes), les réactions d'hydrolyse se produisent essentiellement sur le MAPTMS, nous définissons dans le tableau II-8 le taux d'hydrolyse accessible au MAPTMS qui se définit par :

$$r_{MAPTMS} = \frac{n_{H_2O}}{n_{MAPTMS}} \tag{3}$$

	0 % TEOS	10 % TEOS	20 % TEOS	30 % TEOS	40 % TEOS
r	3,00	3,12	3,23	3,33	3,43
r (MAPTMS)	3,00	3,54	4,19	5,04	6,16

Tableau II-8 : Taux d'hydrolyse global r et r (MAPTMS) pour les systèmes sol-gel binaires

Le taux d'hydrolyse des précurseurs augmente avec la proportion de TEOS en raison de sa fonctionnalité plus élevée. Si on considère l'hydrolyse du MAPTMS uniquement en début de réaction, son taux d'hydrolyse réel augmente rapidement avec la proportion de TEOS (elle a doublé pour 40 % de TEOS), ce qui accentue la différence de réactivité avec le TEOS.

ii) Analyse des noyaux T_1 – Condensation du MAPTMS

Nous avons représenté sur le même graphique l'évolution du pourcentage des noyaux T_1 au cours de la réaction pour tous les systèmes sol-gel étudiés (figure II-24).

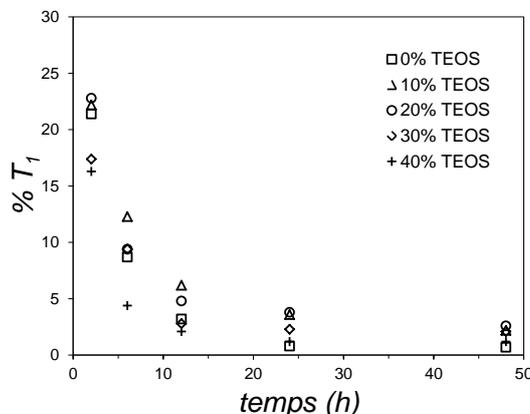


Figure II-24 : Evolution du pourcentage des noyaux T_1 en fonction du temps de réaction pour les systèmes sol-gel étudiés ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

Une évolution très proche pour tous les systèmes sol-gel est observée. Les seules différences notables sont observées pour les sols à 30 % et 40 % de TEOS pour $t=2$ h, et pour 40 % de TEOS à $t=6$ h. Pour ces derniers cas, la concentration en noyaux T_1 est légèrement inférieure à celle des autres sols.

L'évolution du pourcentage des noyaux T_1 est donc peu affectée par la présence de TEOS. Nous pouvons conclure qu'ils se condensent principalement avec des noyaux T_i . Les plus faibles concentrations en noyaux T_1 observées apparaissent pour les plus fortes concentrations de TEOS. Elles peuvent s'expliquer par une vitesse d'hydrolyse plus élevée du MAPTMS (r_{MAPTMS} augmente lorsque le pourcentage de TEOS augmente), ainsi que par la présence de réactions de co-condensation MAPTMS/TEOS qui restent minoritaires néanmoins.

L'influence du TEOS est plus marquée si l'on suit l'évolution des noyaux T_2 et T_3 (figure II-25).

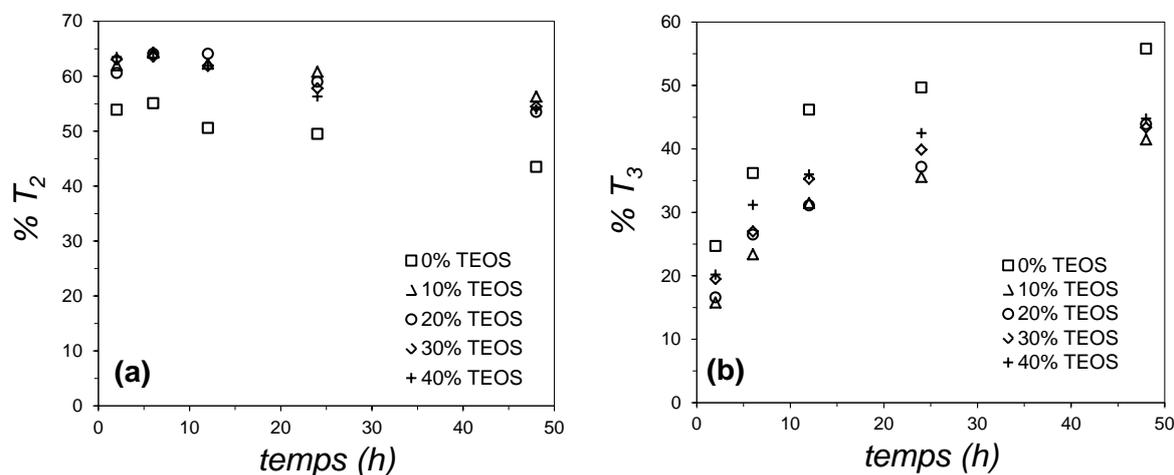


Figure II-25 : Evolution du pourcentage des noyaux (a) T_2 et (b) T_3 au cours du temps de réaction pour les sols binaires étudiés

On observe que ces évolutions présentent une tendance globalement similaire. Il existe cependant des différences entre le sol MAPTMS et les sols MAPTMS/TEOS.

En présence de TEOS, la concentration en noyaux T_2 augmente d'environ 10 % par rapport à celle observée dans le cas d'un sol MAPTMS pur. A l'inverse, la concentration en noyaux T_3 diminue d'environ 10 %. La condensation des noyaux T_2 en noyaux T_3 est donc ralentie lorsque le MAPTMS est combiné avec le TEOS.

Le degré de condensation des sols binaires sont en effet légèrement inférieurs à ceux du sol de MAPTMS seul (figure II-26).

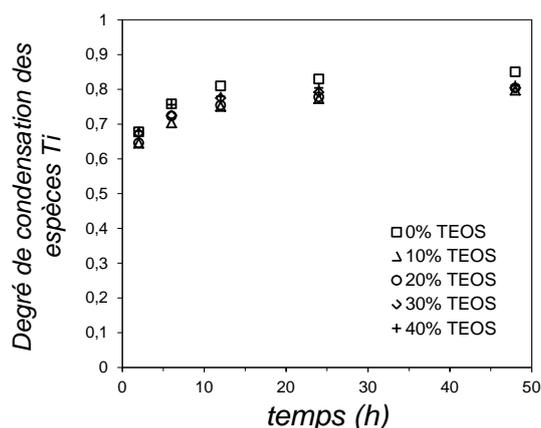


Figure II-26 : Evolution du degré de condensation des espèces T_i des sols des systèmes hybrides étudiés ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

En suivant une démarche identique à celle utilisée pour le sol MAPTMS, nous avons analysé les pics relatifs aux noyaux T_2 et T_3 sur les spectres RMN ^{29}Si à $t=2\ h$ de réaction. Les noyaux di-condensés font partie de structures linéaires ($T_2(\ell)$) ou cycliques à quatre atomes de silicium ($T_2(4c)$). Cependant, leurs proportions relatives dépendent de la quantité de TEOS. Les structures cycliques deviennent majoritaires dès $t=2\ h$ de réaction pour les systèmes binaires (figure II-27). La proportion des noyaux $T_2(4c)$ augmente avec la proportion de TEOS.

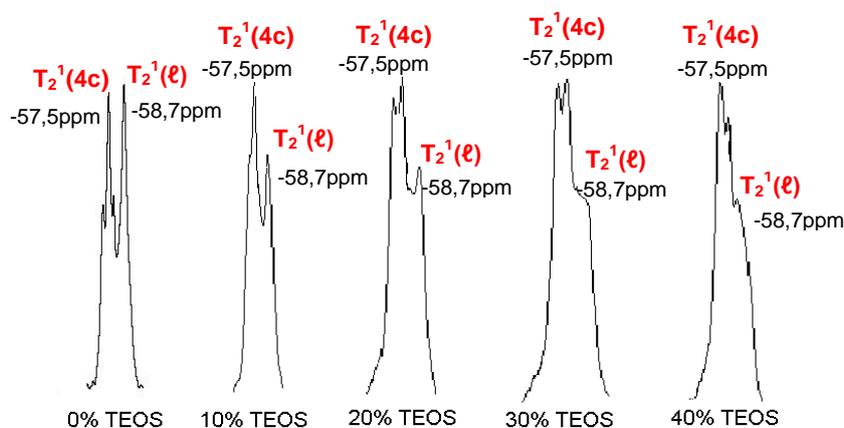


Figure II-27 : Signaux RMN ^{29}Si des noyaux T_2 à $t=2\ h$ pour les sols des systèmes binaires ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

De la même manière, l'analyse des noyaux T_3 révèle que les structures de type cages sont créées dès $t=2\ h$ de réaction en présence de TEOS alors qu'elles sont absentes pour le sol MAPTMS seul pour ce même temps de réaction (figure II-28).

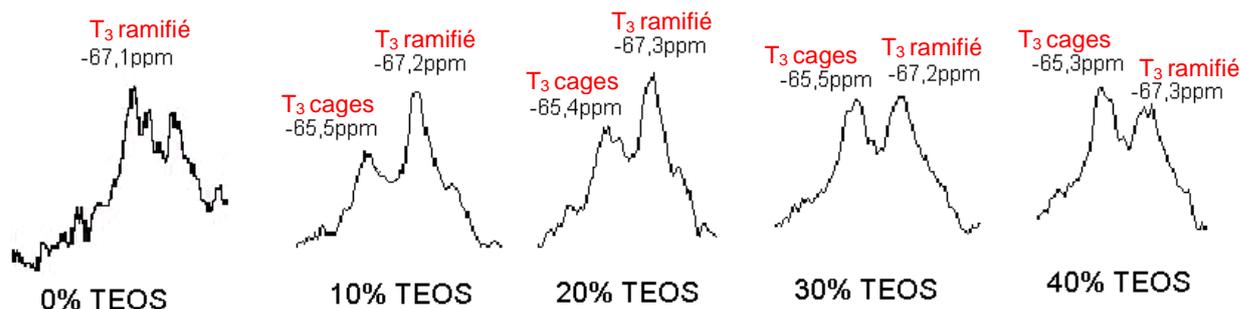


Figure II-28 : Signaux RMN ²⁹Si des noyaux T₃ à t=2 h pour les sols des systèmes binaires (HCl 10⁻¹ N)

On peut affirmer que le phénomène de cyclisation des noyaux T_i existe toujours et est même accéléré en présence de TEOS.

Il semble ainsi que le phénomène de cyclisation et de possible organisation peut persister en présence de TEOS. Cette présence a néanmoins un double effet sur l'état de condensation et la structure des noyaux T_i :

- *l'accélération du processus de cyclisation* : l'augmentation de r_{MAPTMS} entraîne l'accélération de la cinétique d'hydrolyse. La condensation du MAPTMS, et donc l'apparition des structures cycliques intervient plus tôt dans la cinétique.
- *la diminution constatée de la condensation des noyaux T₂* : parallèlement à l'homopolymérisation du MAPTMS, des réactions de co-condensation MAPTMS/TEOS interviennent de façon minoritaire, ce qui empêche la « fermeture » des structures décrites dans le *paragraphe II.1.c* (polyèdres, structures « échelle »). Les noyaux T₂ ont donc moins tendance à se condenser en noyaux T₃. Les structures obtenues sont plus « ouvertes ».

iii) Analyse des masses molaires des systèmes binaires

L'existence de réactions de co-condensation entre les structures formées à partir de l'homopolymérisation du MAPTMS et le TEOS sont mises en évidence par chromatographie CES. En effet, la proportion de TEOS a une forte influence sur la distribution des masses molaires de ces structures (figure II-29).

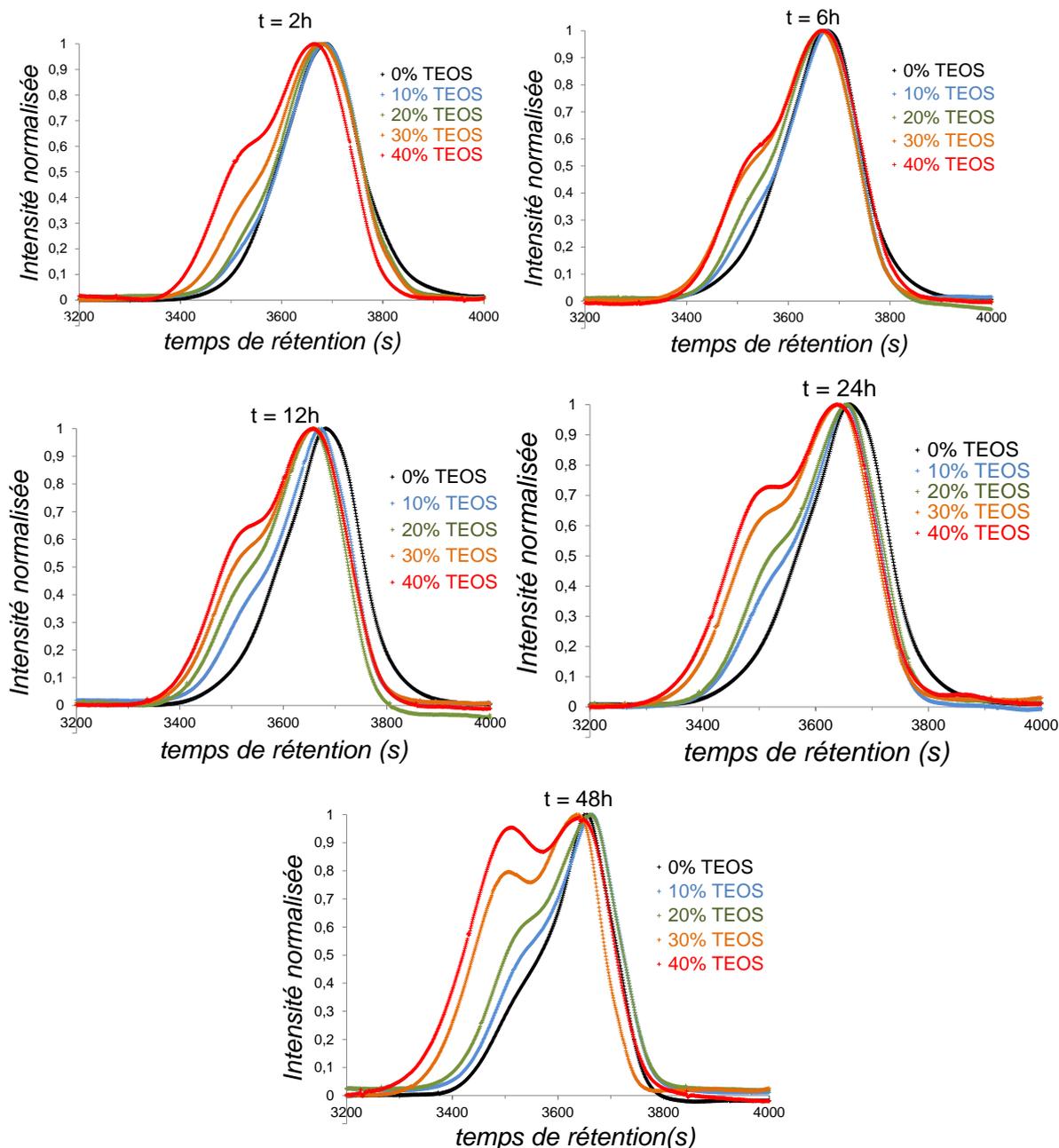


Figure II-29 : Comparaison de la distribution des masses molaires des sols à différents temps d'hydrolyse-condensation ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, l'ajout de TEOS s'accompagne de l'apparition d'une distribution bimodale des masses molaires (figure II-29). Quelque soit le temps d'hydrolyse-condensation, le pic correspondant aux masses les plus faibles est très proche pour tous les systèmes sol-gel. Cette première population correspond aux espèces méthacryloxypropyl-poly(silsesquioxanes) formées par l'homopolymérisation du MAPTMS. L'évolution de la masse au pic associée est représentée sur la figure II-30 pour l'ensemble des sols et correspond à une masse de 1300-1400 $g.mol^{-1}$.

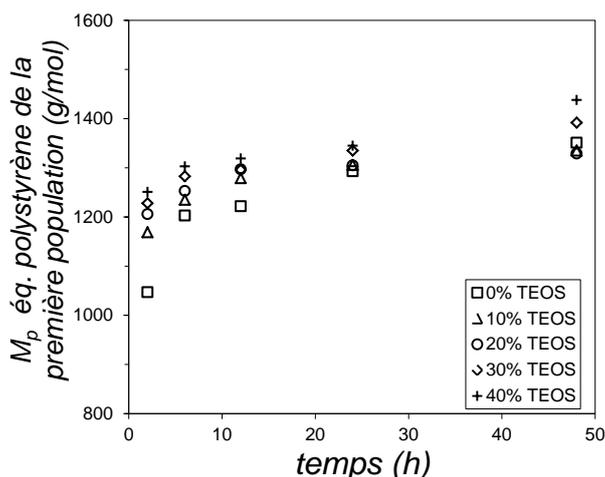


Figure II-30 : Evolution de la masse moléculaire au pic de la première population

Les masses aux pics (M_p) mesurées sont légèrement supérieures pour les systèmes binaires jusqu'à $t=12$ h ce qui confirme la présence de réactions de co-condensation entre ces espèces et le TEOS, mais peut aussi s'expliquer par une condensation plus avancée due à un taux d'hydrolyse plus élevé.

La masse molaire au pic de la deuxième population est environ deux fois plus élevée que celle de la première population. Pour le sol à 40 % de TEOS, cette masse a pu être mesurée à $t=48$ h de réaction (figure II-31).

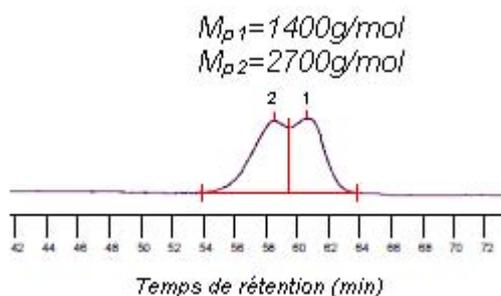


Figure II-31 : Chromatogramme du sol à 40 % de TEOS à $t=48$ h de réaction ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$, $r=3,4$)

L'ajout de TEOS favorise donc l'apparition de cette deuxième population.

iv) Analyse des noyaux Q_i

Les noyaux Q_i , qui reflètent l'état de condensation du TEOS, sont présents uniquement sous leur état di- et tri-condensés.

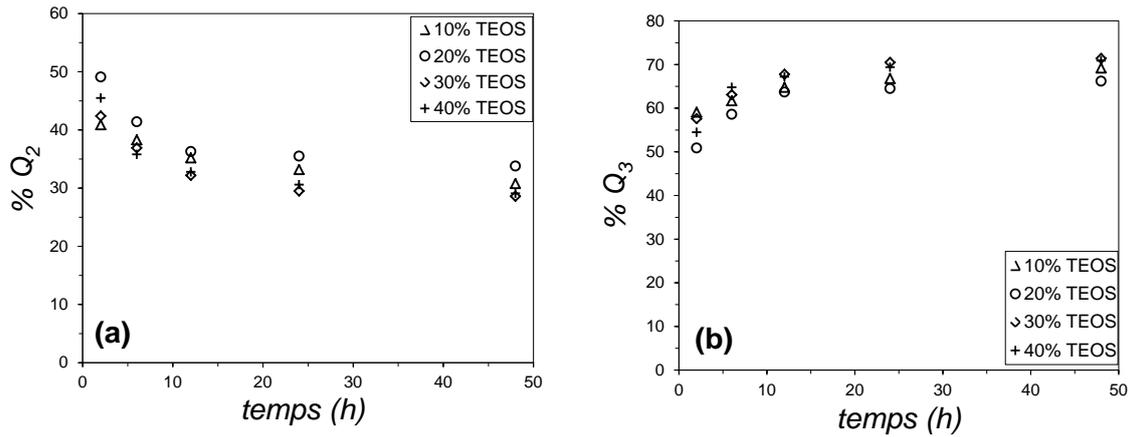


Figure II-32 : Evolution du pourcentage des noyaux (a) Q_2 et (b) Q_3 lors de l'hydrolyse-condensation des sols binaires MAPTMS/TEOS ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

L'évolution des Q_2 et Q_3 est similaire pour l'ensemble des systèmes binaires. De la même manière que pour les noyaux T_i , le degré de condensation des noyaux Q_i est défini par :

$$DC = \frac{\sum_n nQ_i^n}{f} \quad \left\{ \begin{array}{l} f = \text{fonctionnalité du précurseur}=4 \\ n = \text{nombre de ponts Si-O-Si} \\ Q_i^n = \text{concentration totale d'espèces partageant } n \\ \text{ponts Si-O-Si} \end{array} \right. \quad (4)$$

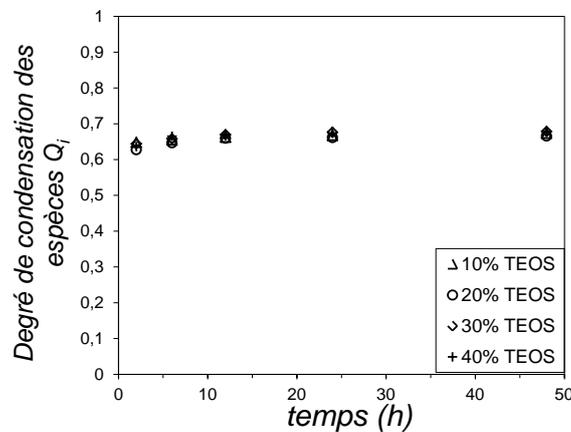


Figure II-33 : Evolution du degré de condensation des espèces Q_i pour les systèmes binaires MAPTMS/TEOS

La vitesse de condensation du TEOS est indépendante de la composition du sol. Ce constat, combiné à l'analyse des masses molaires, nous conduit à conclure que le TEOS subit principalement une homopolymérisation.

III.2.c) Organisation des sols binaires MAPTMS/TEOS

La caractérisation structurale menée sur les systèmes binaires MAPTMS/TEOS a permis de montrer que le phénomène de cyclisation, menant à une possible organisation identifiée pour le sol MAPTMS, est toujours présent.

Nous avons montré que le MAPTMS s'hydrolyse plus rapidement que le TEOS. Les réactions d'hydrolyse et de condensation se déroulent donc principalement sur le MAPTMS en début de réaction. Ce dernier subit une homopolymérisation menant à la création de structures cycliques et en cages. Ce phénomène de cyclisation est accéléré par rapport à un sol sans TEOS en raison de l'augmentation du taux d'hydrolyse.

Le phénomène de cyclisation du MAPTMS peut donc toujours exister en présence de TEOS, avec toutefois des différences. En effet, la concentration en noyaux T_2 est plus importante lorsque le TEOS est combiné au MAPTMS. Des réactions de co-condensation entre noyaux T_i et Q_i interviennent lors de la formation des structures fermées (cages, structures « échelle »), ce qui empêche leur fermeture complète. Ces réactions mènent à la formation de segments linéaires modifiant l'organisation des espèces silsesquioxanes.

i) Mécanisme de polymérisation inorganique de sols binaires MAPTMS/TEOS

A partir de l'ensemble des résultats de ce paragraphe, nous proposons le mécanisme suivant concernant la polymérisation inorganique des sols binaires MAPTMS/TEOS :

- Dans un premier temps, le MAPTMS s'hydrolyse et subit principalement une homopolymérisation conduisant à la formation de structures cycliques.
- Des réactions de condensation entre TEOS et noyaux T_i , minoritaires, modifient l'organisation des structures cycliques obtenues par homopolymérisation du MAPTMS. Ces réactions empêchent la « fermeture » de ces structures cycliques qui aurait eu lieu en absence de TEOS.
- Des structures plus ouvertes sont ainsi créées et se condensent plus facilement avec une espèce voisine pour créer les espèces de masse molaire deux fois plus importante (deuxième population observée sur la figure II-28).
- Les réactions de co-condensation MAPTMS/TEOS sont minoritaires et le TEOS subit principalement une homopolymérisation. En effet, si les réactions de co-condensation étaient majoritaires, nous aurions observé par CES la formation de masses molaires plus importantes.
- Ainsi, après la polymérisation du MAPTMS, la majorité du TEOS (n'ayant pas réagi avec des noyaux T_i) s'homopolymérise pour créer des structures siloxanes en solution. Ces structures sont caractérisées par des noyaux Q_2 et Q_3 , identifiés par RMN ^{29}Si liquide.

Un sol MAPTMS/TEOS est donc caractérisé par des structures obtenues principalement par homopolymérisation du MAPTMS et des structures siloxanes issues de l'homopolymérisation du TEOS. Les structures polysilsesquioxanes, constituées majoritairement de noyaux T_i , sont dans ce cas plus « ouvertes » que pour un sol MAPTMS seul, ce qui permet leur condensation pour former des espèces de masse molaire deux fois plus importante.

L'introduction du TEOS a donc deux effets qui entrent en compétition :

- Il conduit à l'augmentation du taux d'hydrolyse du MAPTMS, et entraîne l'accélération de la cyclisation des noyaux T_i . La création de structures de type cage est donc favorisée.
- Il rend également possible des réactions de co-condensation entre noyaux T_i et noyaux Q_i . Ces réactions empêchent la fermeture des structures fermées habituellement obtenues pour le MAPTMS seul.

ii) Distances et dimensions caractéristiques des sols binaires MAPTMS/TEOS

La diffusion des rayons X a été enregistrée sur les sols à $t=2$ h de réaction. L'intensité diffusée est reportée dans la gamme 2 à 20 nm^{-1} . En suivant la démarche adoptée pour le sol de MAPTMS pur, nous avons identifié sur la figure II-34 des signaux de diffusion associés à des distances de répétition caractéristiques des sols binaires. Il s'agit de pics larges, donc des distances moyennes, soit inter-, soit intra-objets. Il n'y a pas de distance de Bragg, donc pas de cristallisation.

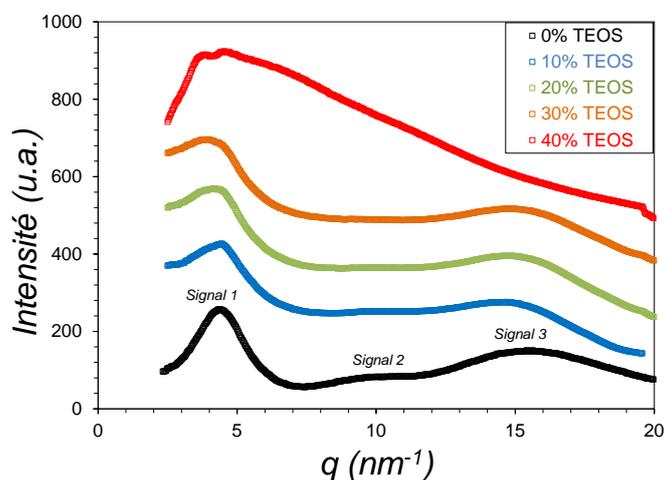


Figure II-34 : Spectre de diffusion des rayons X des différents sols binaires à $t=2$ h de réaction ($\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$)

Nous avons précédemment associé (tableau II-5) les trois signaux de diffusion présents sur le spectre du sol de MAPTMS à trois distances moyennes caractérisant les objets diffusants identifiés comme étant des cages octaédriques. Les spectres des binaires sont globalement analogues à celui du MAPTMS.

Les observations et interprétations suivantes sont proposées pour les sols binaires comprenant 10 %, 20 % et 30 % de TEOS :

- Signal 1 : il est associé à la distance de séparation entre cages octaédriques dans le sol de MAPTMS pur ($d_1 \sim 14 \text{ \AA}$). L'introduction de 10 % à 30 % de TEOS dans le sol de MAPTMS s'accompagne d'un élargissement de ce pic, traduisant une distribution plus importante de cette distance de séparation. Ceci est en accord avec les interprétations émises dans le paragraphe précédent : les structures particulières créées par l'homo-condensation du MAPTMS sont modifiées par la présence de réactions de co-condensation entre ces dernières et des oligomères issues de l'homo-condensation du TEOS. De plus, la présence de TEOS dans le sol peut provoquer une modification de la distance de séparation.
- Signal 2 : associé à la diffusion des cages octaédriques ($d_2 \sim 6-7 \text{ \AA}$), ce signal semble disparaître lorsque le TEOS est introduit dans le sol de MAPTMS. Nous supposons que la modification de l'organisation de ces espèces fermées par les réactions de co-condensation avec le TEOS modifie leur structure. Les objets créés sont moins réguliers et leurs diamètres caractéristiques sont plus diffus.
- Signal 3 : ce signal, qui correspond à une distance $d_3 \sim 4 \text{ \AA}$, est associé à la distance séparant les substituants organiques. Cette distance équivaut aussi à une longueur de chaîne siloxane Si-O-Si. Ce signal reste présent pour les sols comprenant 10 % à 30 % de TEOS, ce qui confirme la cyclisation du MAPTMS en début de réaction (les groupements organiques sont portés par des noyaux Si voisins).

Le spectre de diffusion du sol binaire comprenant 40 % de TEOS est caractérisé uniquement par la présence d'un massif de diffusion, correspondant au « signal 1 » identifié pour les autres sols. Ce signal est élargi par rapport au sol de MAPTMS seul, ce qui confirme que l'introduction de TEOS modifie l'organisation et la distance séparant les objets diffusants. De plus, les deux autres signaux de diffusion ne sont plus visibles pour ce sol binaire. A hauteur de 40 % en masse, la quantité de TEOS est suffisamment importante pour annuler l'organisation du sol à base de MAPTMS et donc la diffusion par les objets cycliques formés.

iii) Proposition de structures modèles

Sur la base des résultats précédents, nous proposons **des hypothèses de structures**. En utilisant la même démarche que celle adoptée pour le sol de MAPTMS seul, nous avons tracé l'évolution du ratio T_2/T_3 en fonction du temps de réaction, qui caractérise globalement l'état de condensation des structures fermées (figure II-35).

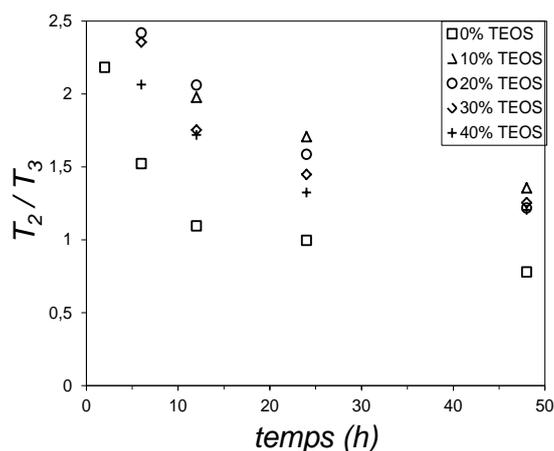


Figure II-35 : Evolution du ratio T_2/T_3 au cours de l'hydrolyse-condensation des sols de MAPTMS et binaires MAPTMS/TEOS ($HCl\ 10^{-1}\ N$, $r=3$)

Comme attendu, le ratio T_2/T_3 est supérieur pour les sols binaires MAPTMS/TEOS par rapport au sol de MAPTMS seul. Ceci implique que les structures obtenues pour les sols binaires sont plus « ouvertes ».

Des polyèdres sont créés à partir de l'homopolymérisation du MAPTMS, suivant le même mécanisme décrit dans le paragraphe III.1.c). La présence de TEOS, en plus d'accélérer le processus de cyclisation des noyaux T_i , induit des réactions de co-condensation entre noyaux T_i et Q_i . Les structures cycliques sont plus « ouvertes », et peuvent se condenser plus facilement avec les structures voisines par rapport au sol de MAPTMS seul.

Nous proposons une représentation schématique des espèces appartenant à la deuxième population identifiée par CES.

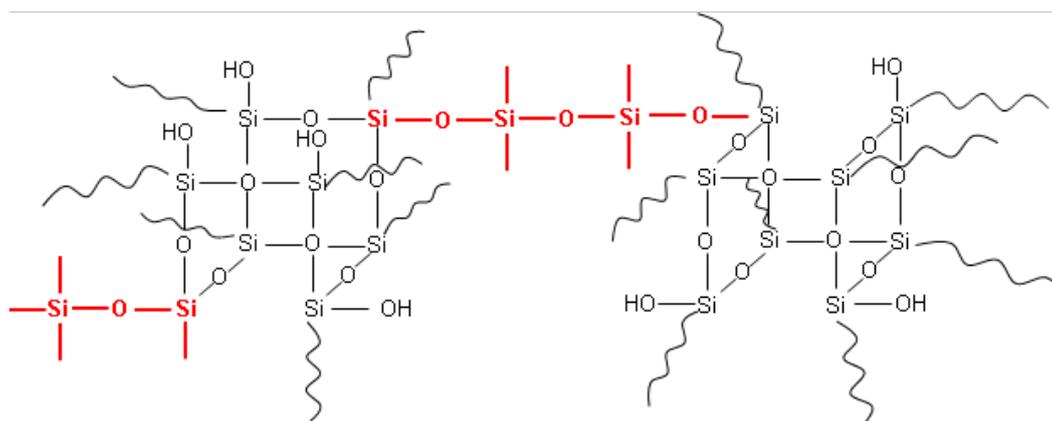


Figure II-36 : Structure supposée d'espèces de la deuxième population d'un sol MAPTMS/TEOS sous forme de structures « cages » ($HCl\ 10^{-1}\ N$)

La présence de structures « échelle » est également envisageable. A l'image des cages, ces structures peuvent se condenser avec des noyaux Q, ce qui faciliterait leur condensation avec des espèces voisines.

III.3. Etude du procédé de préparation des finitions sol-gel avant dépôt sur bois

Nous avons utilisé un procédé de préparation, schématisé sur la figure II-3, afin de mettre au point des produits sol-gel à haut extrait sec et photopolymérisables. Ce procédé présente trois étapes :

- Etape 1 : hydrolyse-condensation des précurseurs ($t \leq 48$ h)
- Etape 2 : élimination des solvants grâce à un évaporateur rotatif
- Etape 3 : dilution par de l'éthanol et ajout du photoamorceur, donnant un produit appelé « finition sol-gel »

Nous analysons dans le paragraphe suivant l'influence de chaque étape, l'objectif étant d'avoir une connaissance de la structure des produits sol-gel prêts à être déposés. Ces produits seront appelés par la suite « finitions sol-gel ».

III.3.a) Sélection d'un temps d'hydrolyse-condensation (étape 1)

Le paragraphe précédent a permis de comprendre les mécanismes de polymérisation inorganique des systèmes hybrides mixtes, et de proposer une organisation possible des espèces formées. Cette étude des sols nous a également permis de connaître de manière assez précise la structure des sols sur l'intervalle [0 h ; 48 h] de réaction.

Dans un premier temps, nous avons dû sélectionner un temps d'hydrolyse-condensation des sols. Nous avons choisi un temps de $t=2$ h de réaction pour toute notre étude. L'état de condensation des noyaux T_i pour l'ensemble des sols est décrit sur la figure II-37.

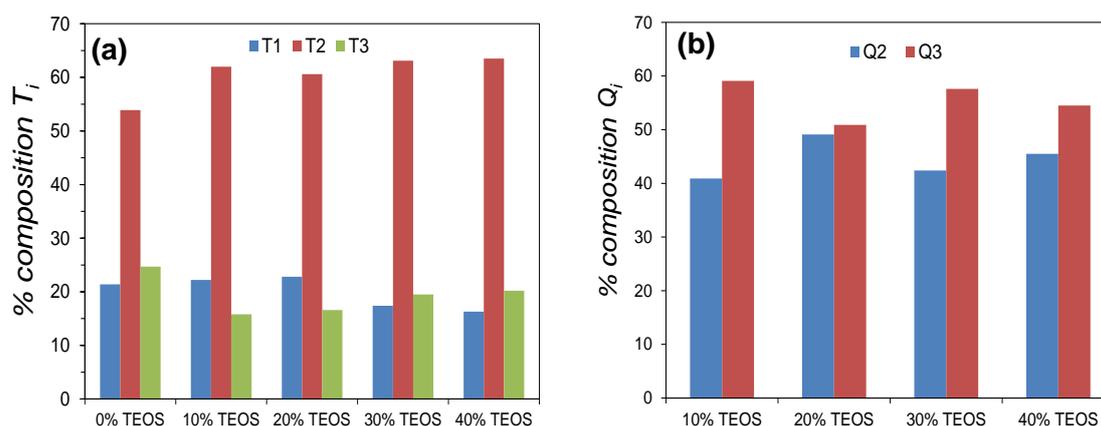


Figure II-37 : Etat de condensation des noyaux (a) T_i et (b) Q_i pour tous les systèmes à $t=2$ h de réaction ($HCl 10^{-1} N$)

Nous avons sélectionné un temps d'hydrolyse-condensation court pour deux raisons :

- à $t=2$ h, la présence de noyaux T_1 et $T_2(t)$ atteste de la présence de structures linéaires dans le sol. La cyclisation des noyaux T_i , responsable des mauvaises propriétés mécaniques des revêtements à base de MAPTMS seul [25,26], est encore peu avancée.
- nous avons constaté expérimentalement que l'étape d'évaporation entraîne une augmentation de viscosité trop importante lorsque le temps d'hydrolyse-condensation est long ($t=24$ h ou 48 h).

III.3.b) Evolution structurale durant le procédé de préparation (étapes 2-3)

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, des alcools (méthanol et éthanol) et de l'eau sont libérés. Le milieu réactionnel est donc constitué des espèces créées par polymérisation inorganique, de l'alcool et de l'eau. Notre objectif étant d'obtenir un produit sol-gel à haut extrait sec, nous avons procédé à l'élimination des solvants par évaporation dans un évaporateur rotatif.

Après 2 h d'hydrolyse-condensation, l'évaporation est réalisée à température ambiante et sous un vide primaire de 50 mbar. L'évaporation est menée durant deux heures pour le sol MAPTMS et durant une heure pour les sols MAPTMS/TEOS. Un temps d'évaporation plus important est nécessaire pour le sol de MAPTMS pour atteindre une viscosité équivalente à celle des sols binaires sans solvant (~ 3 Pa.s). Les sols évaporés sont transparents.

Après élimination des solvants, l'extrait sec des sols est mesuré grâce à une balance à chauffage infrarouge (rampe de 25 °C à 105 °C) : il est de 95-98 % pour l'ensemble des sols. Nous considérons que les sols ne contiennent plus de solvant et que la perte de masse est due aux réactions de condensation intervenant pendant le chauffage. De l'éthanol (pureté $\geq 99,8$ %) et un photoamorceur (DAROCUR 1173) sont ajoutés afin de disposer de produits à 90 % d'extrait sec et présentant une viscosité comprise entre 0,5 Pa.s et 1 Pa.s, compatible avec notre application.

i) Influence sur la distribution des masses molaires

Des analyses par chromatographie CES réalisées sur les sols évaporés et après dilution (finitions sol-gel) ont permis d'analyser l'influence de ces deux étapes sur la distribution des masses molaires des systèmes sol-gel (figure II-38).

L'étape d'évaporation mène à la création d'espèces de masse molaire plus élevée. La distribution des sols évaporés devient clairement bimodale, et même trimodale pour le sol MAPTMS. Ceci s'explique par un temps d'évaporation plus long pour ce dernier comparativement aux sols binaires.

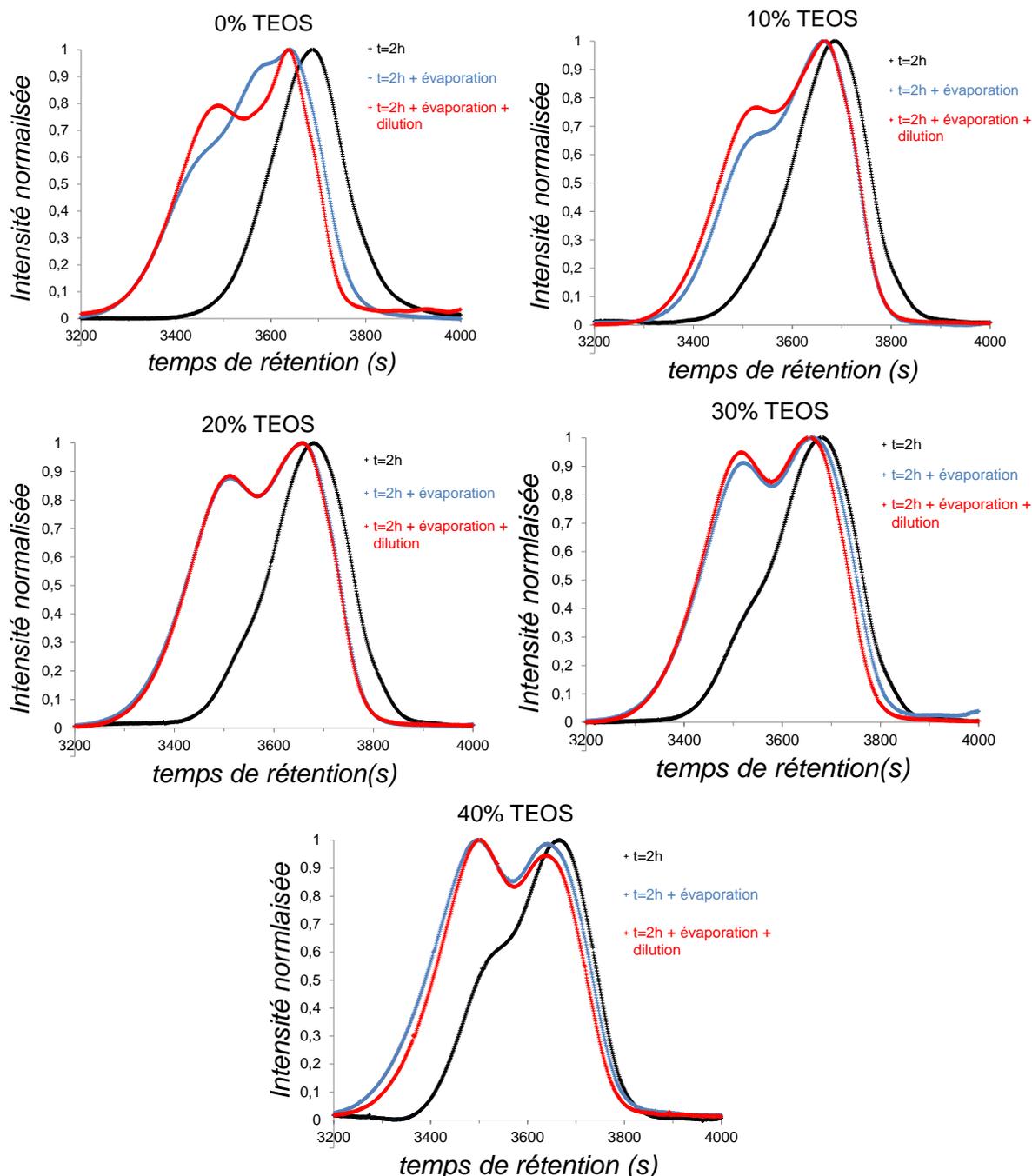


Figure II-38 : Influence de l'évaporation des solvants (après $t=2$ h de réaction) et de la dilution sur la distribution des masses molaires des systèmes sol-gel

La phase d'évaporation provoque ainsi l'apparition d'une deuxième population de masse molaire deux fois plus élevée. Cette population a été identifiée dans le paragraphe précédent comme étant majoritairement constituée de cages liées. L'évaporation permet donc une accélération considérable du processus de polymérisation inorganique, et est équivalente à une hydrolyse-condensation menée durant un temps long. Ceci peut s'expliquer par le rapprochement des oligomères, suite à l'élimination du solvant, qui favorise les réactions de condensation.

A titre de comparaison, nous présentons sur la figure II-39 la distribution des masses molaires de tous les sols étudiés à $t=2$ h, $t=48$ h et $t=2$ h + évaporation.

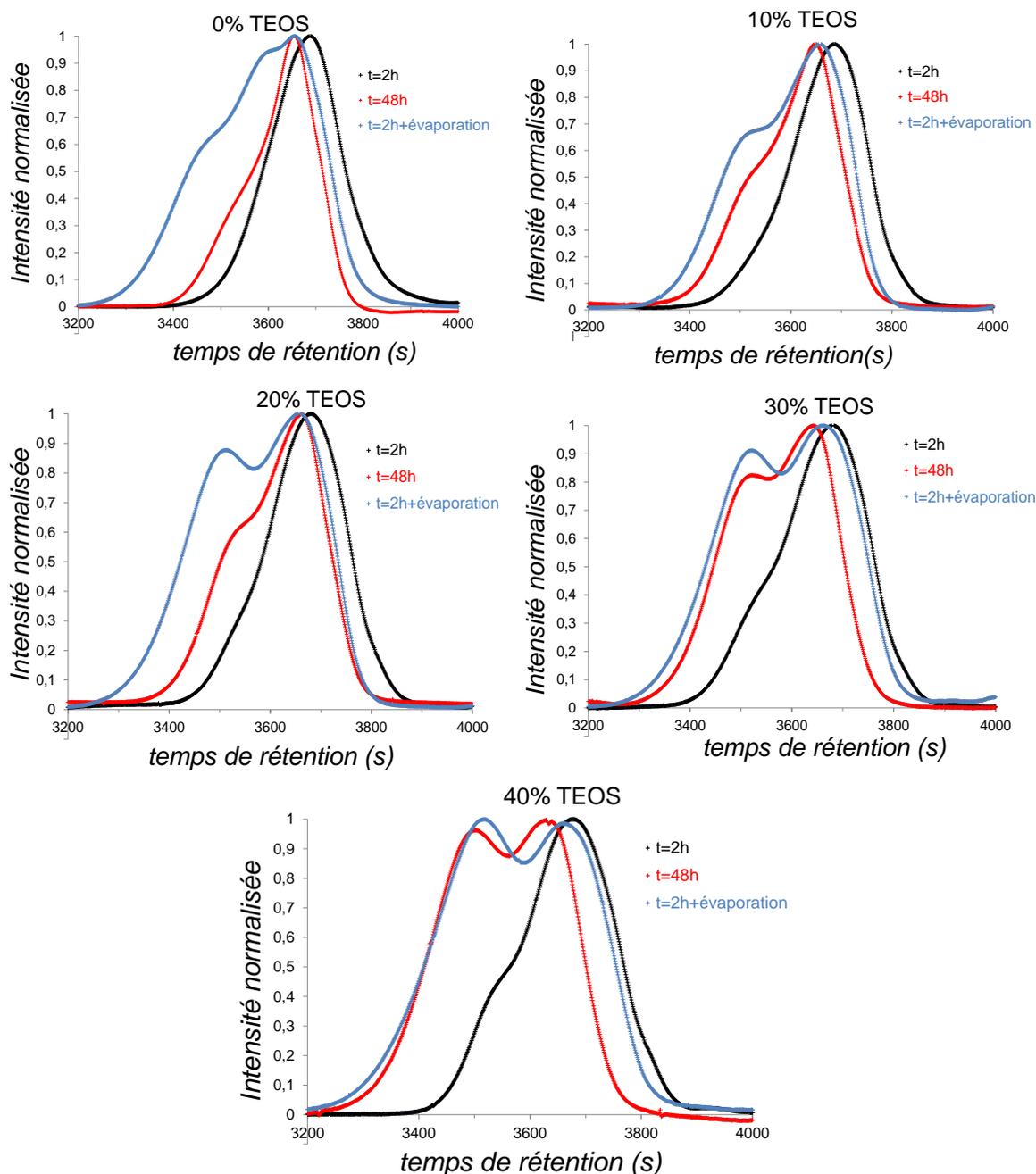


Figure II-39 : Comparaison de la distribution de masses molaires à $t=2$ h de réaction, $t=48$ h de réaction ($HCl\ 10^{-1}\ N$) et $t=2$ h + évaporation pour les sols étudiés

La figure II-39 souligne l'effet accélérateur de la condensation de l'étape d'évaporation. En effet, pour l'ensemble des sols étudiés, les espèces de la deuxième population sont majoritaires pour $t=2$ h + évaporation, alors qu'elles sont minoritaires pour $t=48$ h. Ainsi, la condensation des espèces de la première population est favorisée lors de l'évaporation des solvants.

Concernant l'étape de dilution, on constate qu'elle n'a quasiment pas d'influence sur la distribution des masses molaires (figure II-38). On note seulement un effet pour le sol MAPTMS seul, puisque ce dernier passe d'une composition trimodale à bimodale.

Ainsi, le procédé de préparation des finitions sol-gel entraîne une accélération importante du processus de polymérisation inorganique en favorisant la formation d'espèces de la deuxième population. Comme constaté sur la figure II-40, la proportion relative de cette population augmente avec le pourcentage de TEOS.

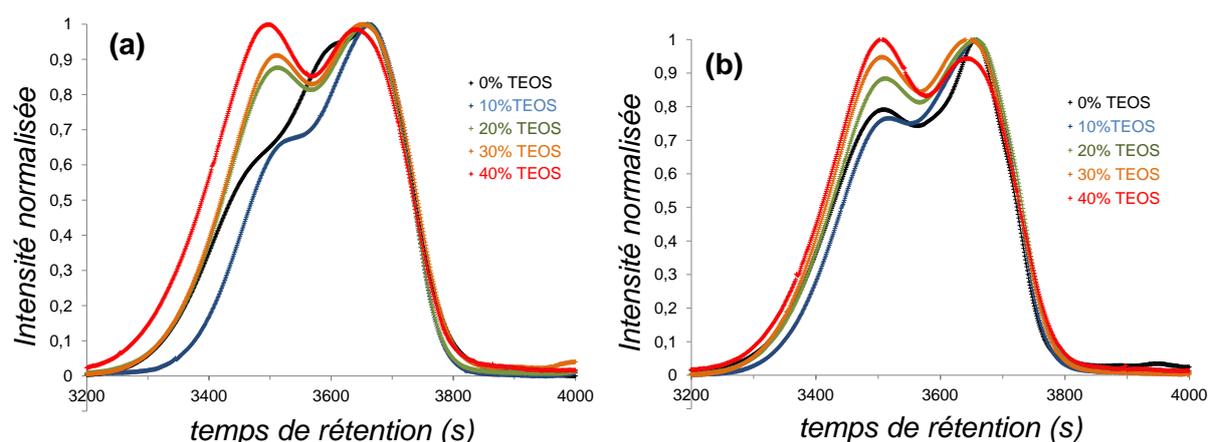


Figure II-40 : Influence du TEOS sur la distribution des masses molaires des sols (a) après évaporation et (b) après évaporation + dilution

La polymérisation inorganique des systèmes binaires est donc aussi caractérisée par le phénomène d'auto-organisation tel que nous l'avons décrit dans les paragraphes III.1. et III.2. Les noyaux T_i forment des structures fermées particulières dont l'organisation dépend de la teneur en TEOS du sol.

ii) Influence sur l'état de condensation

Des analyses RMN ^{29}Si ont été menées uniquement sur les finitions sol-gel rediluées (évaporation à $t=2$ h + dilution). En effet, les sols évaporés présentent une viscosité trop importante pour pouvoir être analysés par RMN. L'influence du procédé de préparation sur la concentration des noyaux T_i est d'abord analysée.

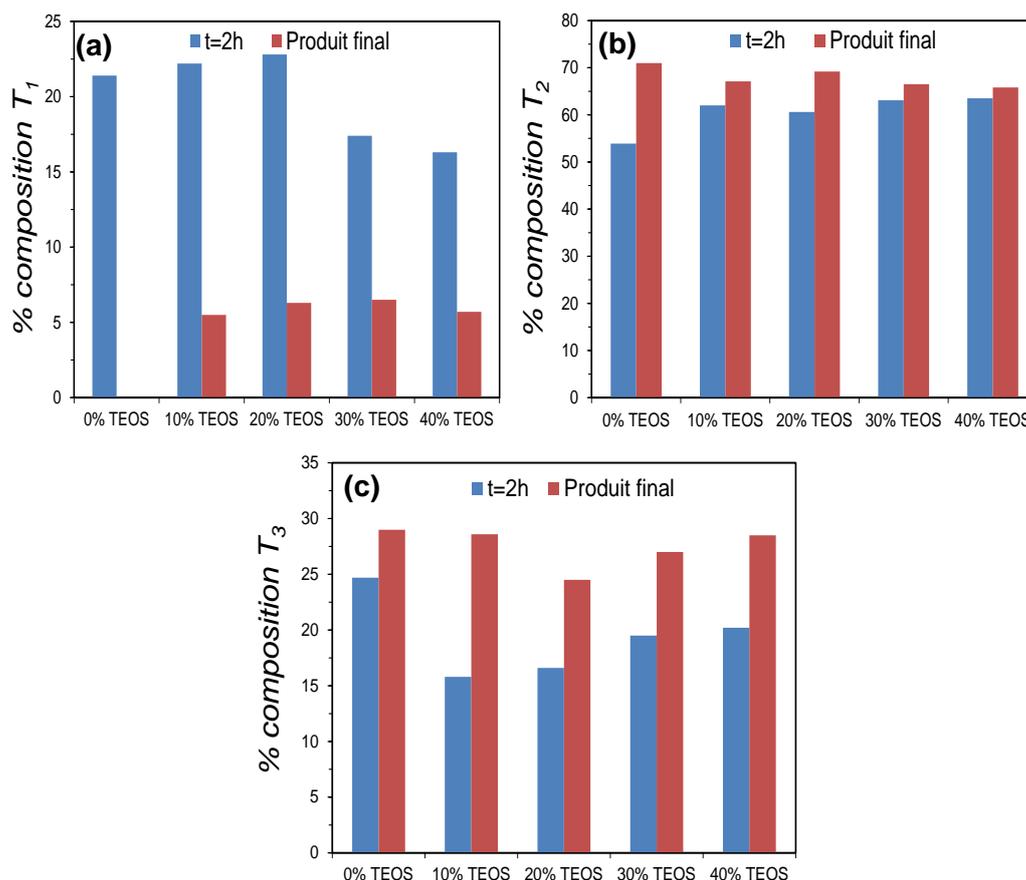


Figure II-41 : Concentration des noyaux (a) T_1 , (b) T_2 et (c) T_3 en fonction de la proportion de TEOS sur le sol à $t=2 h$ et sur le produit final (« finitions sol-gel »)

Les observations suivantes sont faites :

- **Noyaux T_1** : la concentration en noyaux T_1 diminue fortement suite aux étapes d'évaporation et de dilution. On note la disparition de ces noyaux pour la finition MAPTMS seule, alors que les finitions binaires MAPTMS/TEOS présentent une faible concentration de T_1 (environ 5 %).
- **Noyaux T_2** : la concentration en noyaux T_2 subit une augmentation pour l'ensemble des sols. On constate qu'elle est plus marquée pour le sol MAPTMS.
- **Noyaux T_3** : l'évolution des noyaux T_3 est marquée par une augmentation de leur concentration. La concentration des noyaux T_3 est proche pour l'ensemble des sols est comprise entre 25 % et 30 %.

Ainsi, les étapes d'évaporation et de dilution des sols entraînent une condensation des noyaux T_i . C'est l'étape d'évaporation qui provoque cette condensation par rapprochement des oligomères.

Les noyaux T_i sont légèrement plus condensés dans la finition MAPTMS seule. Par analogie avec les conclusions émises dans le paragraphe III.2., les finitions MAPTMS/TEOS sont caractérisées par des structures plus « ouvertes » comparativement au MAPTMS seul, mais la différence est moins marquée par rapport à l'hydrolyse-condensation sans évaporation

traitée précédemment. Le degré de condensation de la finition MAPTMS ($DC=0,76$) est en effet légèrement plus élevée que celle des finitions binaires ($DC=0,73-0,75$).

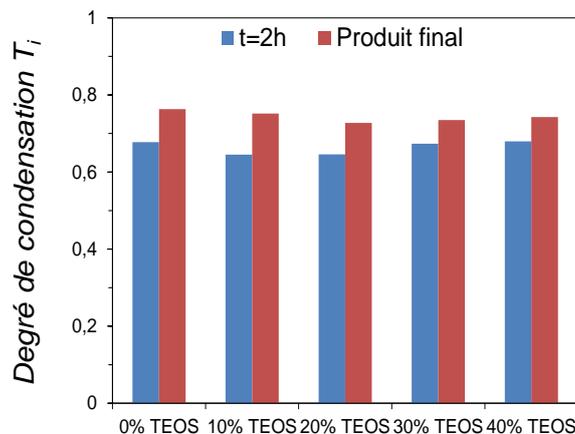


Figure II-42 : Degré de condensation des noyaux T_1 des finitions sol-gel en fonction de la proportion de TEOS à $t=2$ h et sur le produit final (« finitions sol-gel »)

De plus, la présence de noyaux T_1 résiduels dans les finitions binaires atteste de la présence de segments Si-O-Si linéaires, contrairement à la finition MAPTMS qui est uniquement constituée de structures cycliques.

Pour compléter la caractérisation structurale des finitions sol-gel, l'état de condensation des noyaux Q_i a été analysé pour les systèmes binaires.

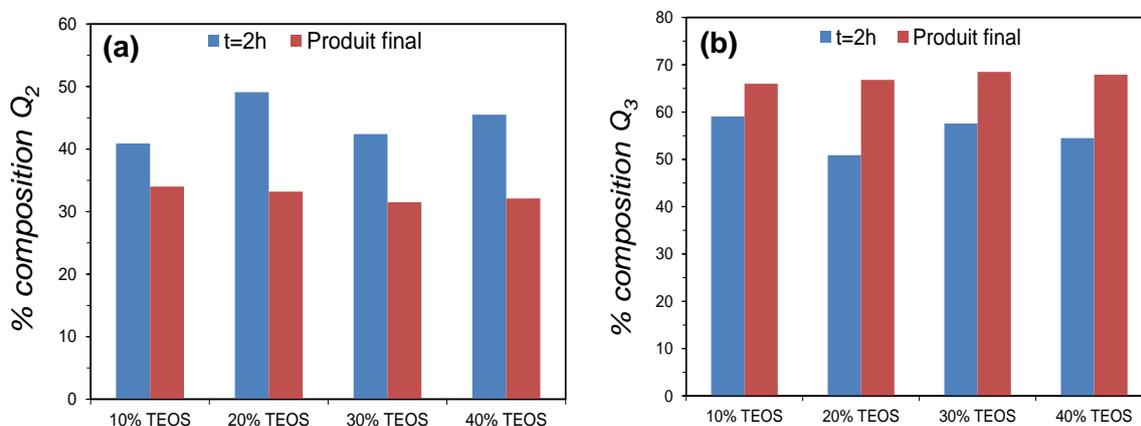


Figure II-43 : Concentration des noyaux (a) Q_2 et (b) Q_3 en fonction de la proportion de TEOS sur les sols à $t=2$ h et sur le produit final

Comme attendu, le procédé de préparation entraîne la condensation des noyaux Q_i . A l'image des résultats obtenus dans le paragraphe III.2., les noyaux Q_i n'atteignent pas leur état de condensation maximal. Leur condensation reste donc limitée, comme le montre l'évolution du degré de condensation (figure II-44).

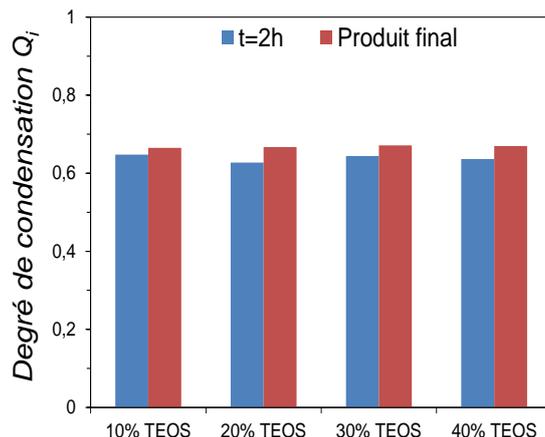


Figure II-44 : Degré de condensation des noyaux Q_i des sols binaires en fonction de la proportion de TEOS sur les sols à $t=2$ h et sur le produit final (« finitions sol-gel »)

III.3.c) Conclusion

Le procédé de préparation des finitions sol-gel a donc une influence importante sur la structure des produits sol-gel. C'est l'étape d'évaporation qui est responsable de l'accélération du processus de polymérisation inorganique, alors que la dilution n'a pas d'effet notable. Cette polymérisation est traduite par une augmentation de l'état de condensation des noyaux T_i et Q_i . L'analyse des masses molaires et de l'état de condensation des sols a permis de montrer que **l'étape d'évaporation est équivalente à un temps long d'hydrolyse-condensation ($t > 48$ h)**. Les études cinétiques menées précédemment sur le sol de MAPTMS seule et sur les sols binaires MAPTMS/TEOS sont donc transposables au procédé de préparation des finitions sol-gel. Les mécanismes de polymérisation inorganique sont similaires, ce qui permet d'émettre les mêmes hypothèses de structures que pour les sols associés à un temps long d'hydrolyse-condensation.

L'état de condensation des finitions sol-gel est présenté sur la figure II-45.

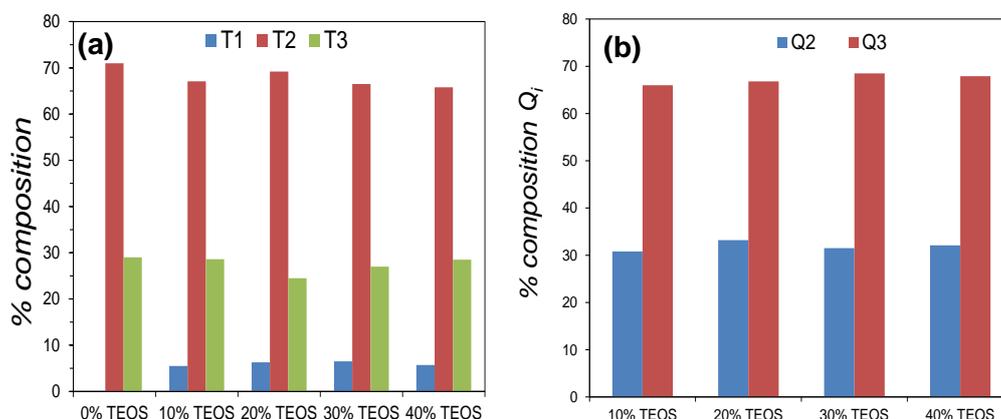


Figure II-45 : Etat de condensation des noyaux (a) T_i et (b) Q_i à pour toutes les finitions sol-gel

Nous proposons des conclusions similaires à celles émises sur l'hydrolyse-condensation des sols. L'auto-organisation des noyaux T_i existe sans ou en présence de TEOS. Elle mène à la formation de structures légèrement moins condensées (plus « ouvertes ») en présence de TEOS, mais la différence est faible.

A partir des résultats obtenus dans l'étude cinétique des systèmes sol-gel sélectionnés et dans l'analyse du procédé de préparation des finitions sol-gel, nous proposons une microstructure schématique des finitions sol-gel. Cette microstructure est schématisée de deux façons différentes : la finition MAPTMS seule d'une part, et les finitions binaires MAPTMS/TEOS de l'autre.

- Finition MAPTMS : elle est caractérisée par la présence de structures fermées de type « cage octamère » et l'absence de noyaux T_1 (pas de bout de chaîne), traduisant une cyclisation avancée du sol. Ces structures cages peuvent être liées entre elles (deuxième population observée par CES) ou non. L'état de condensation de ces noyaux T_i est de $DC=0,76$.
- Finitions binaires MAPTMS/TEOS : à l'image de la finition MAPTMS seule, les noyaux T_i au sein des finitions binaires s'organisent en structures cycliques. Ces structures sont plus « ouvertes », et tendent à se condenser plus facilement avec une structure voisine. En effet, la présence de la deuxième population observée par CES est favorisée par l'introduction de TEOS. Enfin, des structures siloxanes issues de la condensation du TEOS, et caractérisées par les noyaux Q_2 et Q_3 , sont présentes au sein des finitions binaires MAPTMS/TEOS.

Signalons que l'état de condensation est la seule information que nous possédons sur les structures siloxanes issues de la condensation du TEOS. Nous représentons ainsi une microstructure très schématique des ces deux types de finitions sur la figure II-46. Les structures issues principalement de l'homopolymérisation du MAPTMS sont appelées « structures T » alors que celles issues de l'homopolymérisation du TEOS sont appelées « structures Q ».

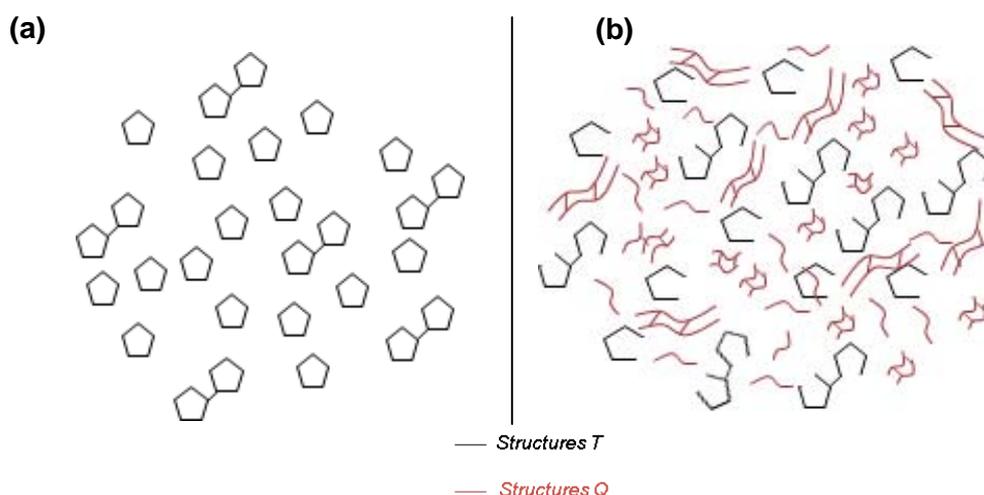


Figure II-46 : Microstructure schématique (a) de la finition MAPTMS seule et (b) des finitions binaires MAPTMS/TEOS prêtes à l'emploi

IV. Durcissement des revêtements pas irradiation UV

L'objet de ce paragraphe est de caractériser la structure finale des revêtements sol-gel et d'en étudier leur morphologie. Nous nous attacherons notamment à analyser l'influence de la présence de TEOS sur la morphologie finale du matériau.

Afin de procéder à leur caractérisation structurale, les finitions sol-gel ont été déposées sur des substrats en verre (wafers) par force centrifuge (spin-coating). La vitesse de rotation utilisée pour le dépôt est de 2000 tr/min. Les films ainsi déposés sont soumis à une irradiation UV grâce à l'utilisation d'un banc UV de type industriel (Annexe I).

IV.1. Effet de l'irradiation UV sur la structure des finitions sol-gel

IV.1.a) Mise en évidence de la polymérisation organique

L'utilisation d'un photoamorceur radicalaire et l'exposition à une irradiation UV a pour objectif d'entraîner la polymérisation des groupements méthacrylates des finitions. Celle-ci se déroule suivant un mécanisme radicalaire détaillée en Annexe IV. La photopolymérisation de matériaux hybrides préparés à partir de l'hydrolyse-condensation du MAPTMS a été étudiée ces dernières années. Il est possible d'évaluer l'avancement de cette polymérisation par spectroscopie infrarouge (IR) [27] en suivant de manière classique la diminution de l'intensité du pic associé à la fonction C=C situé à 1638 cm^{-1} . La conversion des fonctions méthacrylates est expérimentalement calculée à partir de :

$$Conversion(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{A_t}{A_0} \right)$$

où A_t et A_0 correspondent à l'aire du pic à 1638 cm^{-1} au temps t et à $t=0$ respectivement.

Aussi, plusieurs références [28-30] traitent de l'étude en temps réel de la photopolymérisation de revêtements sol-gel à base MAPTMS, ce qui implique un dispositif expérimental permettant de combiner source d'irradiation UV et analyse spectroscopique.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons réalisé pour chaque finition sol-gel une analyse spectroscopique IR en mode réflexion (ATR-FTIR). Cette méthode d'analyse étant qualitative, elle ne permet pas de quantifier le degré de conversion de la réaction de polymérisation des C=C des groupements méthacrylates. Les détails concernant l'appareillage et la méthode d'analyse sont donnés en Annexe III.

La figure II-47 présente, pour l'ensemble des systèmes sol-gel, les spectres IR des finitions liquides avant dépôt et des finitions après durcissement sous irradiation UV.

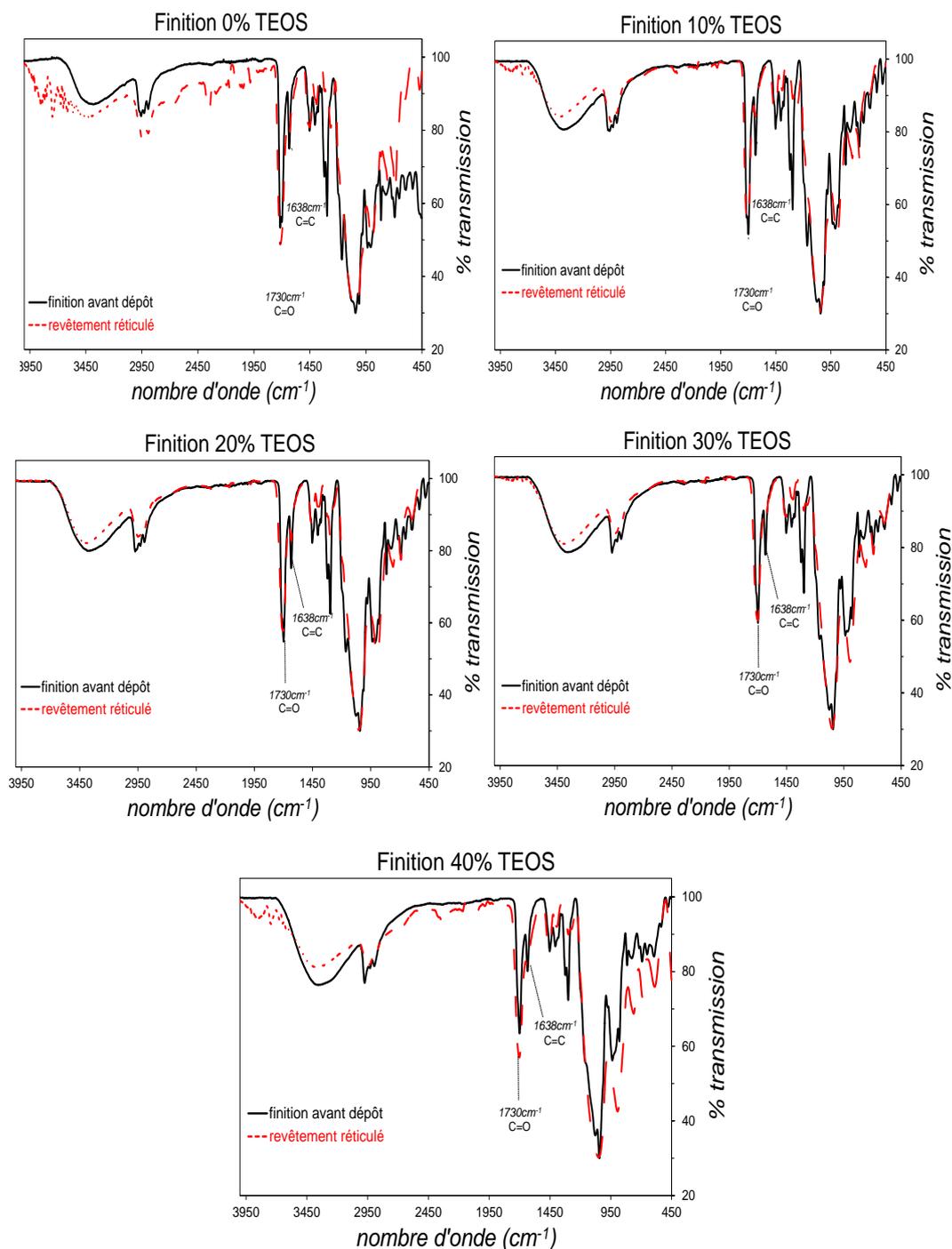


Figure II-47 : Spectres ATR-FTIR des finitions sol-gel avant dépôt et après durcissement sous irradiation UV

Une diminution de l'intensité du pic à 1638 cm⁻¹ relatif aux fonctions C=C est observée suite à l'irradiation UV, sans pour autant entraîner sa disparition. La polymérisation des fonctions méthacrylates n'est donc pas complète, mais est suffisante pour donner un « revêtement sec ».

Sur un sol de MAPTMS condensé, le taux de conversion peut atteindre 60-70 % [28,29]. La présence d'oligomères silsesquioxanes ou siloxanes a un effet positif sur la polymérisation organique. En effet, une condensation avancée entraîne une augmentation de la viscosité du sol, qui influence le mécanisme de polymérisation radicalaire en favorisant l'étape de propagation par rapport à l'étape de terminaison [29]. Une conversion totale ne peut toutefois être obtenue à cause de la réactivité modérée des fonctions méthacrylates et de l'inhibition par le dioxygène de l'air notamment.

IV.1.b) Influence du durcissement sur l'état de condensation des revêtements sol-gel

L'irradiation UV entraîne une polymérisation partielle des fonctions méthacrylates. Mais a-t-elle une influence sur l'état de condensation des structures silicées ? Nous présentons dans ce paragraphe les résultats issus d'analyses RMN ^{29}Si solide réalisées sur les revêtements sol-gel. La méthode et l'appareillage utilisés sont détaillés en Annexe III. Notre objectif est d'étudier l'influence du durcissement sous irradiation UV sur le degré de condensation des matériaux hybrides et de connaître la structure finale des revêtements sol-gel mis au point.

i) Analyse des noyaux T_i

Les analyses RMN ^{29}Si solide sont plus délicates à analyser que les analyses en phase liquide, puisqu'elles donnent plusieurs pics qui se superposent dans la région des noyaux T_i . Nous avons entrepris de déconvoluer les différents signaux identifiés sur les spectres par une distribution gaussienne.

Trois signaux différents ont été identifiés :

- Les noyaux T_3 (cages) vers -65 ppm
- Les noyaux T_2 (4c) vers -57 ppm
- Les noyaux $T_2(3c)$ vers -48 ppm

L'apparition de noyaux dicondensés faisant partie d'une structure cyclique à trois atomes de silicium ($T_2(3c)$) est notée. La déconvolution des différents signaux et leur intégration sont présentées sur la figure II-48.

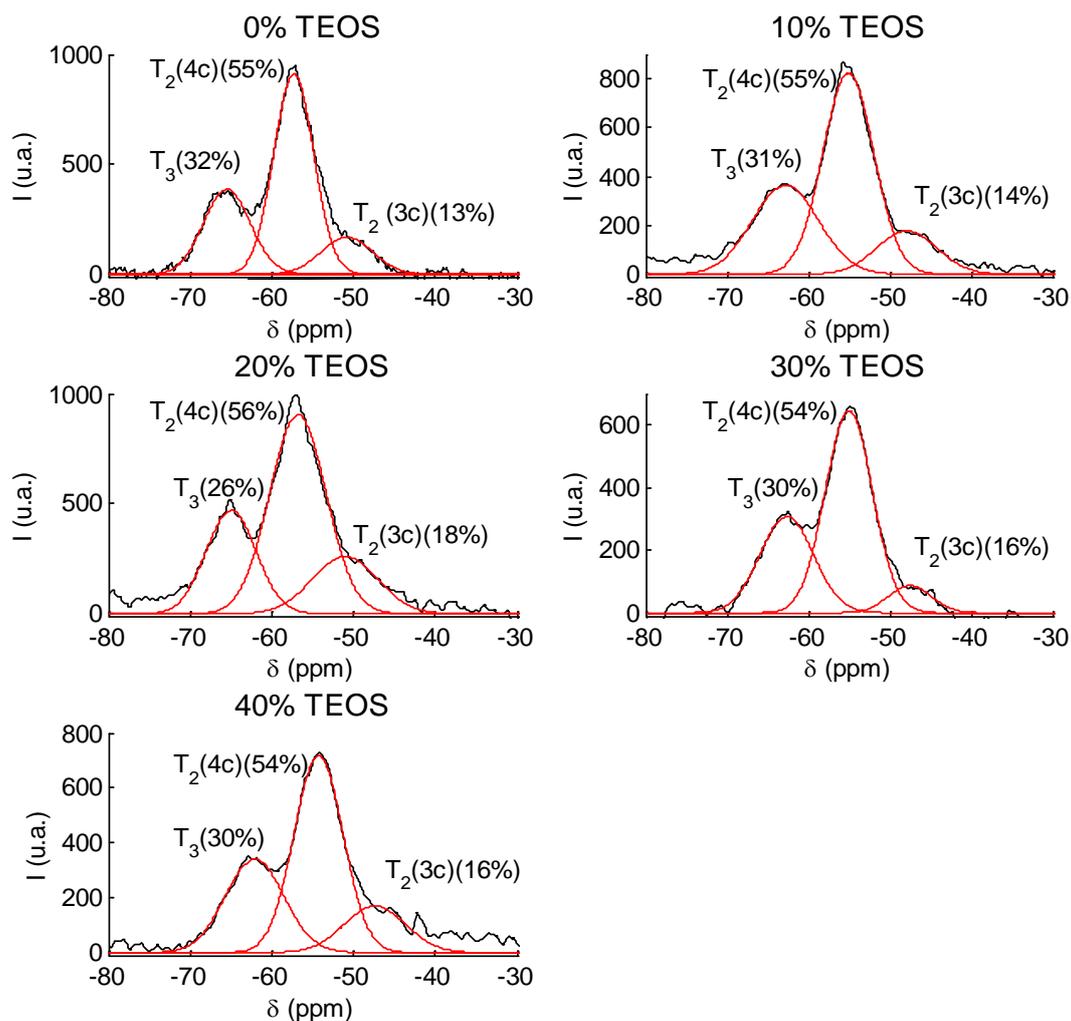


Figure II-48 : Détermination de l'aire sous les différents pics relatifs aux noyaux T_i déconvolués

Nous présentons sur la figure II-49 le pourcentage des noyaux T_i dans les finitions sol-gel et sur les revêtements hybrides après irradiation UV. Les noyaux T_1 , absents pour la finition à 0% de TEOS et minoritaires (~5%) pour les finitions MAPTMS/TEOS, ne sont plus présents sur les revêtements.

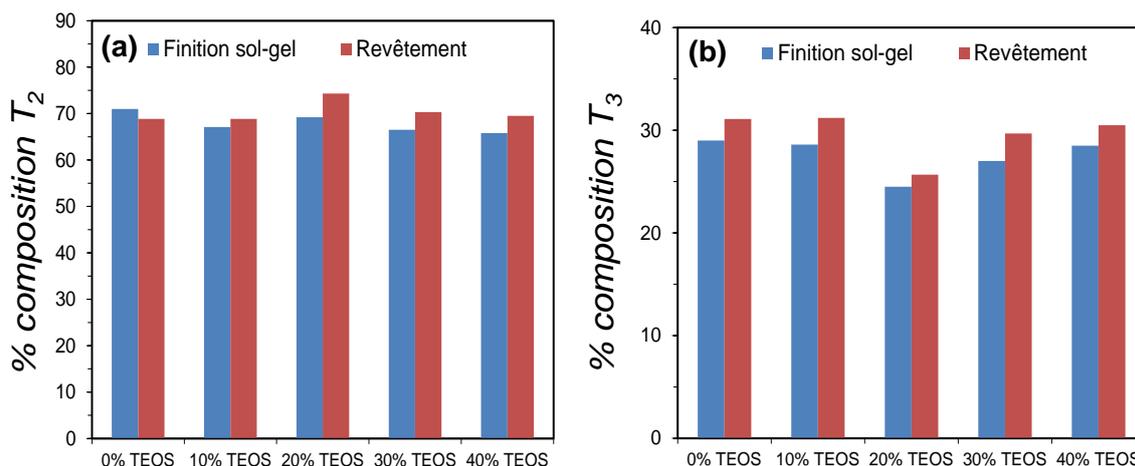


Figure II-49 : Concentration des noyaux (a) T_2 et (b) T_3 pour les finitions sol-gel et les revêtements sol-gel après irradiation UV

Le durcissement des finitions sol-gel par irradiation UV entraîne une faible condensation des noyaux T_2 en noyaux T_3 pour la finition MAPTMS. Pour les systèmes binaires, la concentration des noyaux T_2 et T_3 augmente légèrement, mais le processus de condensation reste également limité durant la phase de durcissement.

Comme représenté sur la figure II-50, le degré de condensation des noyaux T_i est très proche pour l'ensemble des revêtements hybrides ($DC=0,75-0,77$).

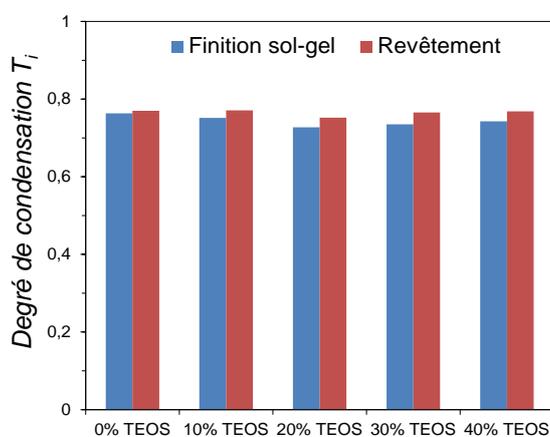


Figure II-50 : Degré de condensation des noyaux T_i pour les finitions sol-gel et les revêtements après irradiation UV

L'étape de durcissement entraîne une condensation additionnelle des noyaux T_i qui reste toutefois limitée. Des réactions de condensation interviennent lors de l'irradiation UV, leur origine pouvant s'expliquer par une augmentation locale de température (température sous lampe ~ 45 °C), mais aussi par le rapprochement et la condensation de fonctions silanols suite à la polymérisation organique qui induit une contraction du milieu. L'état de condensation des noyaux T_i devient similaire suite au durcissement pour les revêtements avec ou sans TEOS.

ii) Analyse des noyaux Q_i

La même démarche a été adoptée pour analyser la concentration des noyaux Q_i . Comme illustré sur la figure II-20, les signaux des noyaux Q_i se superposent, ce qui rend leur exploitation également difficile.

Afin d'intégrer précisément les aires des différents signaux, une déconvolution a été réalisée. La figure II-51 présente ainsi les signaux relatifs aux noyaux Q_i pour les revêtements binaires MAPTMS/TEOS et la déconvolution des pics.

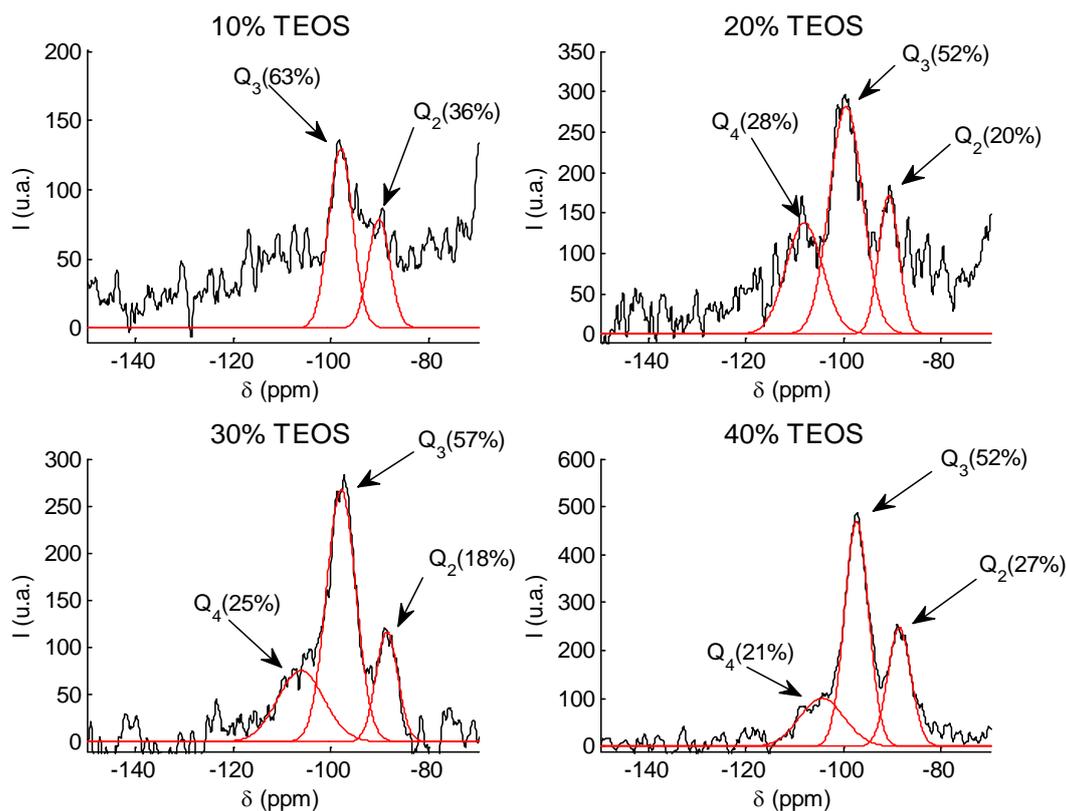


Figure II-51 : Détermination de l'aire sous les différents pics relatifs aux noyaux Q_i déconvolués

L'apparition de noyaux Q_4 (TEOS complètement condensé) est notable dès que %TEOS \geq 20 %. Même si le bruit de mesure rend l'analyse délicate, nous observons sur le spectre relatif au revêtement comprenant 10 % de TEOS l'absence de noyaux Q_4 .

La figure II-52 présente la concentration des noyaux Q_i pour les finitions binaires MAPTMS/TEOS et les revêtements sol-gel MAPTMS/TEOS obtenus après irradiation UV. Notons d'abord, comme observé dans le paragraphe précédent, que seulement des noyaux Q_2 et Q_3 sont présents au sein des finitions binaires avant dépôt.

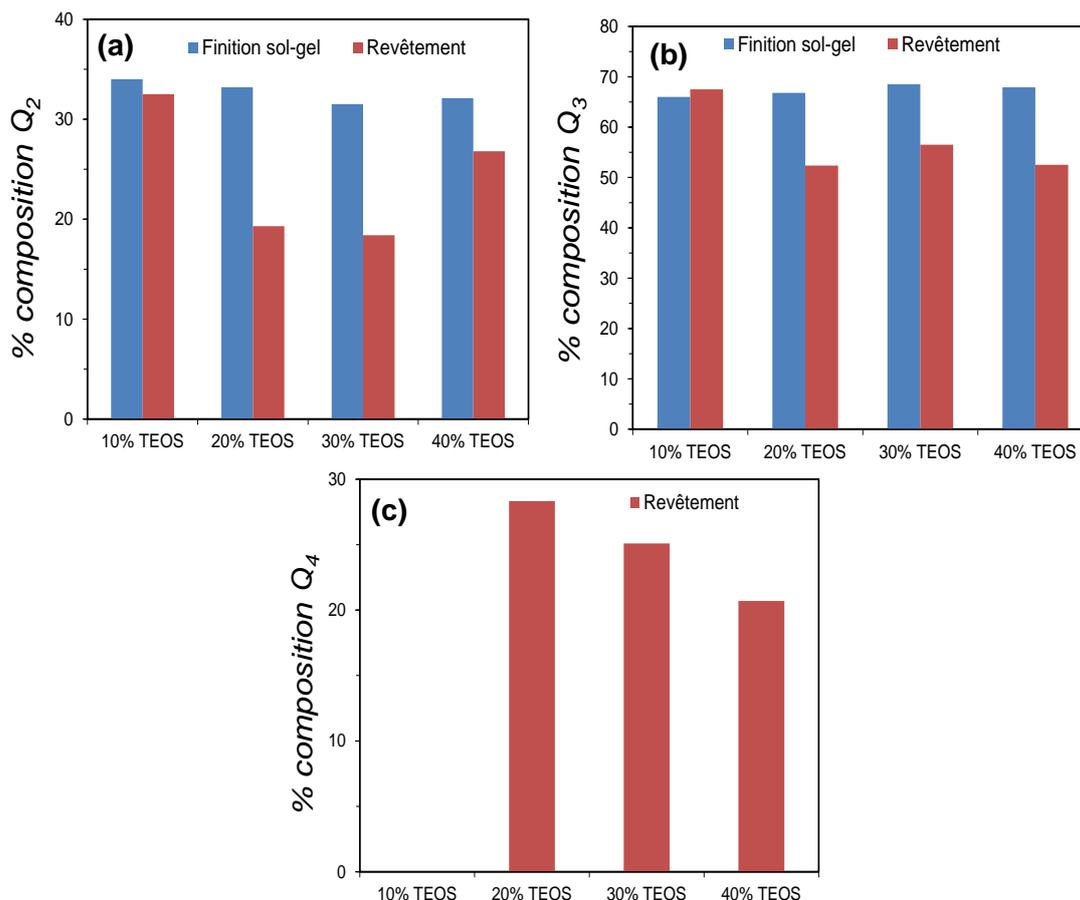


Figure II-52 : Concentration des noyaux (a) Q_2 , (b) Q_3 et (c) Q_4 pour les finitions sol-gel et les revêtements sol-gel après irradiation UV

Il est intéressant de noter que les noyaux Q_i au sein de la finition à 10 % de TEOS évoluent peu. La conversion des noyaux Q_2 en noyaux Q_3 est limitée, et il n'y a pas de formation de noyaux Q_4 . Dans ce cas, le TEOS n'atteint jamais son état de condensation maximal.

En revanche, pour les finitions ayant plus de 10 % de TEOS, une condensation plus importante des noyaux Q_i est observée. Cette condensation se traduit par la diminution de la concentration en noyaux Q_2 et Q_3 , et par l'apparition de noyaux Q_4 qui sont présents à hauteur de 20 % à 30 % au sein des revêtements.

Cette différence de condensation des noyaux Q_i au sein des finitions binaires MAPTMS/TEOS se traduit par une différence importante de leur degré de condensation, comme présenté sur la figure II-53.

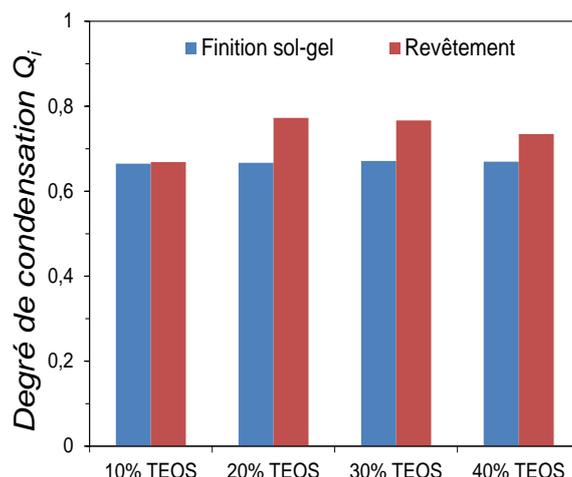


Figure II-53 : Degré de condensation des noyaux Q_i pour les finitions binaires MAPTMS/TEOS et les revêtements binaires associés après irradiation UV

Les revêtements sol-gel binaires à 20 %, 30 % et 40 % de TEOS présentent un degré de condensation de $DC=0,73-0,77$, alors que celui du revêtement binaire à 10 % de TEOS n'est que de $DC=0,67$.

iii) Conclusion

Les revêtements hybrides présentent un état de condensation identique pour les noyaux T_i . L'organisation des structures T est donc très proche pour tous les films hybrides. L'étude structurale menée en phase liquide nous a montré que ces structures particulières peuvent être décrites comme des cages octaédriques isolées ou liées entre-elles, pour former une structure double-cage.

La polymérisation partielle des fonctions méthacrylates, initiée par irradiation UV, entraîne une condensation additionnelle de ces structures. Il peut s'agir de la fermeture complète de ces cages ou encore de leur condensation intermoléculaire.

Pour les revêtements binaires, la présence de structures siloxanes principalement issues de l'homopolymérisation du TEOS (structures Q) modifie l'organisation des revêtements binaires. Cependant, les noyaux Q_i semblent s'organiser différemment suivant le taux de TEOS dans le sol. On différencie en effet le comportement du sol comprenant 10 % de TEOS des autres sols binaires (20 %, 30 % et 40 % de TEOS). A 10 % de TEOS, les noyaux Q_i ne se condensent pas en Q_4 .

En revanche, pour les sols comprenant 20 %, 30 % et 40 % de TEOS, le TEOS atteint un état de condensation plus élevé puisqu'environ 20-30 % de noyaux Q_4 sont présents dans les revêtements finaux. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [32].

IV.2. Morphologie des revêtements sol-gel durcis

L'analyse structurale en phase solide nous a permis de connaître l'état de condensation des différents revêtements sol-gel, et de distinguer finalement des différences structurales importantes sur les matériaux finaux. Afin de compléter l'analyse précédente, nous proposons dans ce paragraphe une étude morphologique basée sur la détermination du taux de silice des revêtements par thermogravimétrie et sur la compréhension de l'organisation des structures silicées dans les revêtements finaux.

IV.2.a) Taux de silice des revêtements sol-gel

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont d'abord été entreprises afin de remonter au taux de silice des revêtements MAPTMS et binaires MAPTMS/TEOS. Cette technique, classiquement employée pour la détermination des propriétés thermiques des matériaux, a récemment été utilisée pour analyser la dégradation thermique de revêtements hybrides obtenus par mélange d'une phase organique (oligomère uréthane ou époxy acrylate) avec une phase inorganique synthétisée par voie sol-gel [32-34]. La résistance thermique des revêtements polymères est significativement améliorée par ajout de la composante inorganique.

Nous présentons sur la figure II-54 les thermogrammes représentant la perte de masse et la dérivée des courbes obtenues par analyse thermogravimétrique menée sous atmosphère inerte (balayage N_2) entre 25 °C et 900 °C. Les détails concernant l'appareillage et le protocole sont donnés en Annexe III.

De plus, nous avons reporté sur le tableau II-9 le pourcentage de masse résiduelle obtenue par ATG et le pourcentage de silice théorique pour chaque revêtement sol-gel.

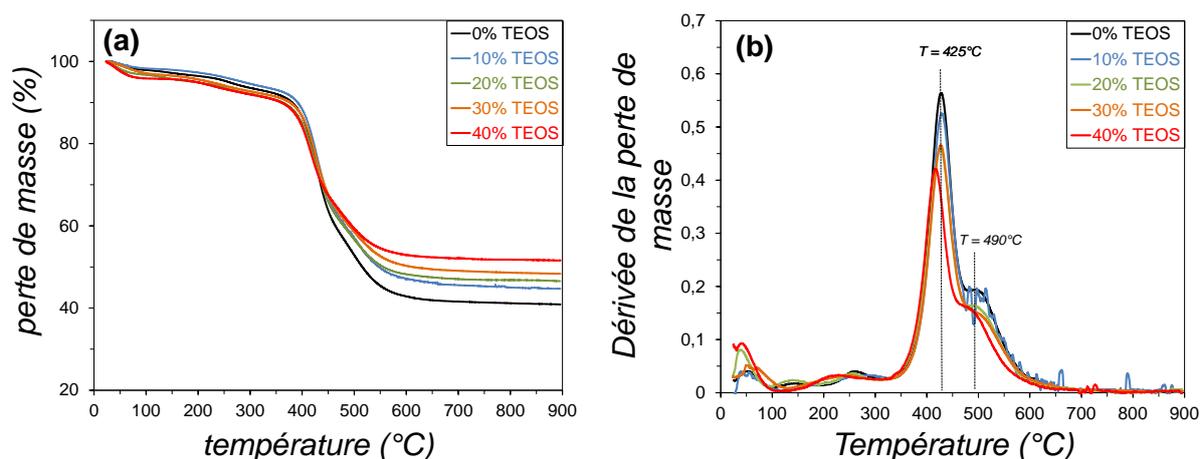


Figure II-54 : Evolution de (a) du pourcentage de perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température lors d'une ATG menée sous N_2

	0 % TEOS	10 % TEOS	20 % TEOS	30 % TEOS	40 % TEOS
% masse résiduelle mesurée	40,9	44,7	46,7	48,4	51,6
% théorique de silice	30,7	36,4	42,1	47,7	53,3

Tableau II-9 : Pourcentage de masse résiduelle mesurée par ATG et pourcentage théorique de silice calculé pour tous les revêtements sol-gel

Comme observé sur la figure II-54, la dégradation thermique des revêtements sol-gel s'opère en plusieurs étapes. Une première perte de masse en-dessous de 100 °C correspond à l'élimination d'alcool (méthanol et éthanol) résiduel contenu au sein des finitions sol-gel. Au-delà de 100 °C, nous observons premièrement une légère perte de masse vers 150 °C traduisant l'élimination de molécules d'eau physisorbées [35]. Une autre perte de masse mineure intervient à 250 °C environ et correspond à des réactions de condensation entre fonctions silanols n'ayant pas réagi.

Cependant, les principales pertes de masse se produisent pour des températures comprises entre 350°C et 600°C. Le pic principal identifié sur la figure II-54.b) constitue la perte de masse la plus importante des revêtements sol-gel et correspond à la dégradation de la phase organique des matériaux hybrides. Cette dernière se résume au poly(méthacryloxypropyl) créé durant le durcissement induit par irradiation UV. Une seconde dégradation est notée, indiquant une décomposition en deux étapes de l'ensemble des revêtements sol-gel.

Ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour un nanocomposite obtenu à partir de la condensation hydrolytique du MAPTMS, proche des revêtements synthétisés dans nos travaux. Hsiue *et al.* ont mis en évidence une dégradation thermique amorcée à 306 °C et en deux étapes [36]. Selon les auteurs, la première étape est liée à la décomposition de la phase organique alors que la seconde perte de masse correspondrait à l'oxydation de la structure siloxane.

Etant donné que les structures silsesquioxanes (noyaux T_i) présentes au sein des revêtements peuvent être décrites comme des POSS, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus pour des POSS. La dégradation thermique des POSS dépend du substituant organique et peut, selon sa nature, s'opérer en une ou deux étapes. Fina *et al.* ont ainsi montré que la décomposition sous air de POSS fonctionnalisées par des groupements isoctyles et phényles se déroulait en deux phases [37].

On observe sur les courbes dérivées (figure II-54.b) que l'intensité des pics correspondant aux deux dégradations principales diminue. Nous supposons donc que ces deux pertes de masse correspondent à la décomposition en deux étapes de la phase organique, et non à une oxydation des structures siloxanes comme suggéré par Hsiue *et al.* Cette hypothèse est confortée par le fait qu'un polymère PMMA se décompose en plusieurs étapes [38].

Par ailleurs, nous constatons que le pourcentage de masse résiduelle est corrélé de manière satisfaisante au calcul du taux de silice théorique. Comme attendu, la masse résiduelle à 900 °C, donc le taux de silice, augmente lorsque la teneur en TEOS augmente. En plus d'apporter une organisation différente, l'introduction de TEOS permet de générer de la silice *in situ*. Les écarts observés entre les taux de silice théorique et expérimental peuvent être dus à la présence d'espèces carbonées qui restent piégées au sein de la structure siloxane [37].

IV.2.b) Organisation des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS

Afin de détecter une organisation des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été menées sur ces matériaux. A l'image de la technique de diffusion des rayons X utilisée en liquide, cette technique (détaillée en Annexe III) permet d'identifier une ou plusieurs distances moyennes de répétition qui caractérisent le matériau solide.

La RMN ²⁹Si solide nous a montré que l'étape de durcissement sous irradiation UV engendrait une modification structurale des finitions sol-gel. Les résultats des analyses de DRX, présentés sur la figure II-55, permettent de montrer qu'il existe encore une organisation à courte distance des revêtements après irradiation UV.

Nous observons premièrement que tous les spectres présentent trois contributions différentes. Ces massifs correspondent à des distances caractéristiques moyennes des matériaux. Cette distance peut être déterminée grâce à la relation :

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin \theta} \quad (5)$$

avec $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ qui correspond à la longueur d'onde moyen du cuivre.

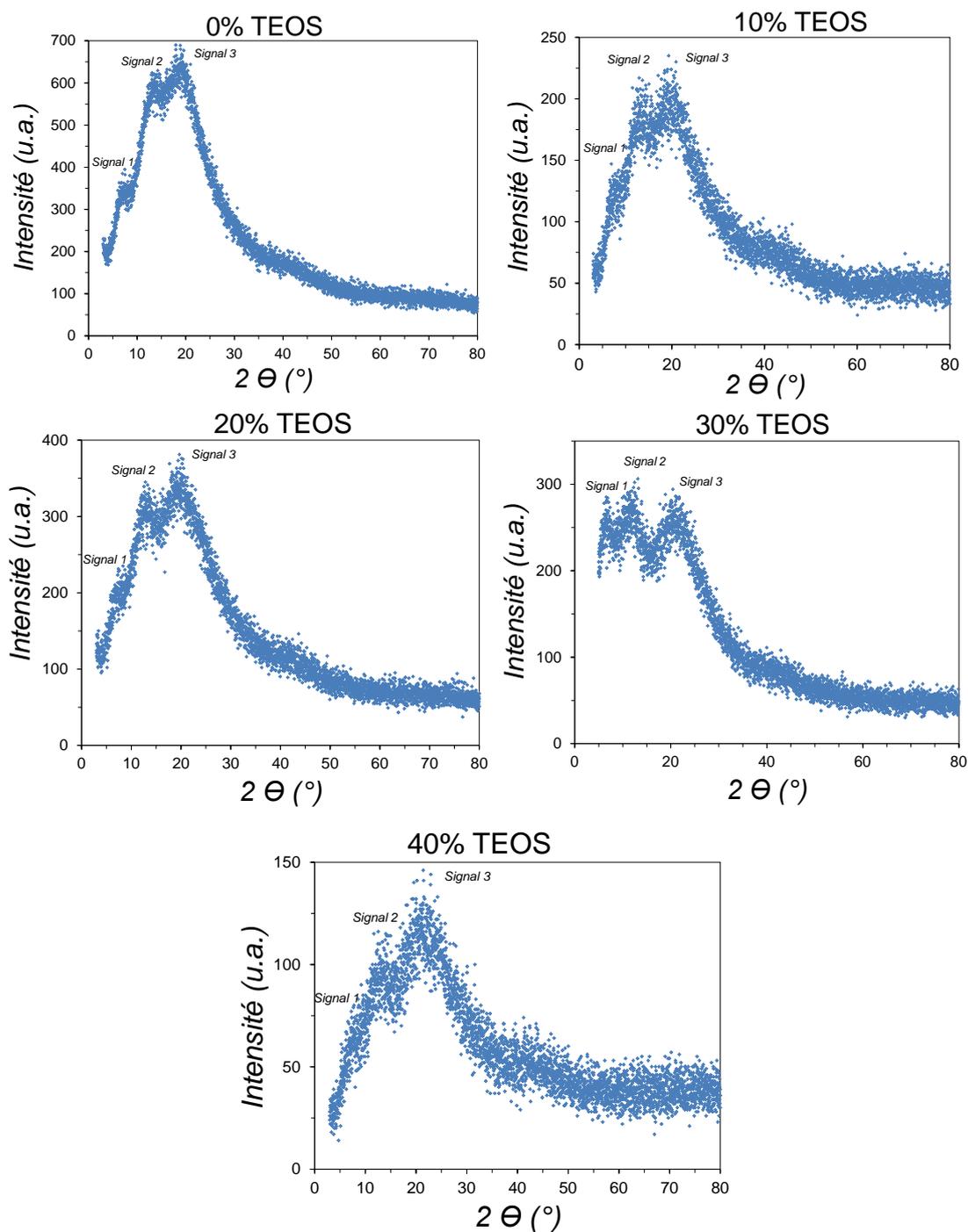


Figure II-55 : Spectres de diffraction des rayons X des différents revêtements sol-gel obtenus après durcissement sous irradiation UV

Les distances caractéristiques associées aux trois signaux sont reportés sur le tableau II-10.

	Signal 1	Signal 2	Signal 3
Distance moyenne (Å)	$d_1 \sim 14$	$d_2 \sim 7$	$d_3 \sim 4,5$

Tableau II-10 : Distances caractéristiques moyennes associées aux signaux identifiés par DRX

Les distances caractéristiques calculées sont très voisines de celles obtenues par diffusion des rayons X sur les sols (liquide). Ainsi, l'organisation qui s'est opérée pendant l'étape d'hydrolyse-condensation des précurseurs est maintenue suite à l'étape de durcissement sous irradiation UV. **Cette organisation est donc imposée par les structures inorganiques dès la phase de polymérisation inorganique par procédé sol-gel. C'est elle qui gouverne la microstructure finale du matériau hybride.**

Pour rappel ces distances caractéristiques correspondent à des distances de séparation entre objets diffusants (cages) ($d_1 \sim 14 \text{ \AA}$), au diamètre moyen de ces objets ($d_2 \sim 7 \text{ \AA}$) et à la distance séparant les groupements méthacryloxypropyl- ($d_3 \sim 4,5 \text{ \AA}$).

L'analyse de la figure II-55 montre d'abord que les pics larges de diffusion sont les mieux définis pour le revêtement à 0 % TEOS. A l'inverse, les spectres des revêtements binaires MAPTMS/TEOS présentent une dispersion assez importante des points expérimentaux. Plus le pourcentage de TEOS est élevé, plus la dispersion est accentuée. Nous interprétons cette dispersion croissante comme une organisation moins régulière des revêtements. Ces résultats sont en accord avec les conclusions émises dans l'étude en phase liquide : l'introduction de TEOS modifie les cages créées par homopolymérisation du MAPTMS et mène à des structures moins régulières. Cette dispersion peut être également causée par la présence de structures siloxanes (noyaux Q_i) qui se développent au sein des revêtements binaires MAPTMS/TEOS.

Ces résultats de DRX sont en parfait accord avec ceux obtenus par Belon *et al.* [23]. Ces auteurs ont caractérisé par DRX un revêtement MAPTMS élaboré de manière originale puisque les étapes de condensation (polymérisation inorganique) et de polymérisation radicalaire des groupements méthacrylates (polymérisation organique) sont menées en une seule étape. L'astuce se trouve dans l'utilisation combinée de photoamorceurs cationique et radicalaire : le premier induit les réactions de condensation entre alcoxydes (procédé non hydrolytique) alors que le second provoque la polymérisation des fonctions C=C des méthacrylates. Le matériau final est ici aussi, caractérisé par trois distances moyennes caractéristiques : $13,9 \text{ \AA} - 6,9 \text{ \AA} - 4,4 \text{ \AA}$.

IV.2.c) Description des microstructures des revêtements hybrides

Nous avons conclu que l'organisation des structures fermées T persiste suite au durcissement sous irradiation UV. En absence de TEOS, le durcissement sous irradiation UV entraîne des réactions de polymérisation entre groupements méthacrylates des différentes structures fermées. Ces structures T sont des objets rigides de dimension nanométrique qui se lient via des liaisons covalentes. La photopolymérisation entraîne donc une condensation additionnelle et une forte contraction du système via l'interconnexion de ces objets.

En présence de TEOS, des structures siloxanes Q issues de l'homopolymérisation du TEOS sont également présentes au sein de la finition. La présence de noyaux Q_2 et Q_3 laisse supposer qu'il s'agit d'espèces ramifiées. Nous avons de plus constaté l'apparition de noyaux Q_4 pour les revêtements dont $\%TEOS \geq 20 \%$, alors que le TEOS n'est présent que sous sa forme tricondensée Q_3 lorsque $\%TEOS=10 \%$. Dans ce dernier cas, les structures siloxanes ne connaissent qu'une très faible condensation durant le durcissement.

A partir de ces résultats, nous pouvons décrire qualitativement la microstructure des différents revêtements en fonction du pourcentage de TEOS. Trois cas sont distingués :

- *Le revêtement MAPTMS* : avant dépôt, la finition est composée de structures T rigides qui se lient suite à la polymérisation organique. Le durcissement mène à un matériau fortement contraint.
- *Le revêtement à 10% de TEOS* : la quantité de TEOS est relativement faible et les structures Q sont peu développées.
- *Les revêtements à $\%TEOS \geq 20 \%$* : dans ce cas, les structures siloxanes sont très condensées. Elles se condensent durant le durcissement et peuvent réagir avec les structures T. La présence des structures Q empêche l'interconnexion des cages, ce qui conduit à un matériau moins contraint.

Nous supposons donc qu'au sein des revêtements binaires, les structures Q jouent un rôle d'espaceur. Cette description simplifiée permet de mettre en évidence le rôle joué par le TEOS. Des observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées mais la difficulté de la coupe a rendu l'exploitation ardue (présence de « vibrations de coupe »). Il semble toutefois qu'il n'existe aucun contraste, ce qui tendrait à montrer l'imbrication des deux phases à très petite échelle et la bonne dispersion de la phase « silicée ».

La présence de ces espaceurs empêche l'établissement de liaisons entre objets T, et donc la contraction du système associée. Ces espèces sont peu développées pour 10 % de TEOS. En revanche dès que le pourcentage de TEOS excède 20 %, elles sont très condensées (présence de Q_4).

Nous nous sommes contentés de proposer une description, sans aller jusqu'à la schématisation des microstructures. En effet, une schématisation nous mènerait à représenter les structures Q comme une véritable matrice, ce qui n'est sans doute pas le cas. Ces matériaux hybrides organiques-inorganiques, sont caractérisées par une imbrication au niveau moléculaire des deux phases, difficile à représenter par un modèle simplifié.

V. Conclusion

A travers ce **Chapitre II**, nous avons réalisé une étude structurale et morphologique de matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborées à partir de la condensation hydrolytique d'un sol de MAPTMS et de sols binaires MAPTMS/TEOS.

L'hydrolyse-condensation des sols MAPTMS et MAPTMS/TEOS en milieu acide pendant 2 heures, suivie de l'évaporation des alcools produits (méthanol et éthanol) mène à une organisation non-aléatoire d'oligomères silsesquioxanes en solution. Cette auto-organisation, provoquée par des réactions de condensation intramoléculaires des noyaux T_i (cyclisation), est responsable de la formation de cages octamères stables constituant majoritairement le sol. Ce phénomène, très prononcé lorsque le MAPTMS est utilisé seul, existe toujours en présence de TEOS, bien qu'il soit influencé par la présence de ce dernier. Il possède un double rôle dont les effets entrent en compétition : l'accélération de la cyclisation des noyaux T_i via l'augmentation du taux d'hydrolyse d'une part, et l'ouverture des structures cages par des réactions de co-condensation T_i-Q_i qui restent minoritaires.

De plus, nous avons établi une équivalence entre *temps d'hydrolyse-condensation long et évaporation des produits volatils*, ce qui nous a permis d'avoir une connaissance précise des structures moléculaires présentes au sein des finitions sol-gel prêtes à être déposées. La finition MAPTMS est composée de structures fermées pouvant être décrites comme des cages octamères isolées et liées (cage double). Les finitions binaires MAPTMS/TEOS sont également constituées de structures de type « cages », plus ouvertes et moins régulières que celles observées pour la finition MAPTMS. Elles peuvent aussi être isolées et liées à une structure voisine (cage double). Ces finitions binaires sont en plus constituées d'oligomères siloxanes produits par homopolymérisation du TEOS.

L'étape de durcissement donnant lieu au revêtement final est réalisée grâce à une irradiation UV qui induit, en présence d'un photoamorceur, la polymérisation par voie radicalaire des groupements méthacrylates. En plus d'entraîner la polymérisation partielle des fonctions méthacrylates, l'irradiation UV provoque une condensation supplémentaire des systèmes sol-gel. L'organisation décrite pour l'état liquide est maintenue (cages plus ou moins fermées), indiquant que ***la polymérisation inorganique en phase liquide est l'étape qui gouverne la microstructure finale du matériau hybride.***

La différence la plus importante se trouve dans la présence de structures siloxanes générées par la condensation du TEOS pour les revêtements binaires. Ces structures, qui jouent le rôle d'espaceurs, sont les plus développées pour les revêtements binaires comprenant 20%, 30 % et 40 % de TEOS (présence de noyaux Q_4). Nous pouvons donc distinguer les microstructures des revêtements MAPTMS seul, binaire à 10 % de TEOS et binaires ayant une teneur en $20 \% \leq \text{TEOS} \leq 40 \%$ massique.

Nous proposons d'étudier dans le **Chapitre III**, les propriétés mécaniques de ces revêtements hybrides. Connaissant leur structure, notre objectif est d'établir une relation entre la microstructure et le comportement mécanique de surface (module élastique, dureté, résistance à la rayure) des revêtements hybrides à base de MAPTMS.

Références bibliographiques

- [1] Soppera O., Croutxé-Barghorn C., Lougnot D. (2001) New insights into photoinduced processes in hybrid sol-gel glasses containing modified titanium alkoxydes. *New Journal of Chemistry*. 25 : 1006-1014.
- [2] Méndez-Vivar J., Mendoza-Bandala A. (2000) Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi(OR')₃ sols. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 261: 127-136.
- [3] Van Bommel M., ten Wolde P., BernardsT. (1994) The influence of methacryloxypropyltrimethoxysilane on the sol-gel process of TEOS. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2 : 167-170.
- [4] Sassi Z., Bureau J.C., Bakkali A. (2002) Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material. *Vibrational spectroscopy*. 28 : 251-262.
- [5] Schmidt H., Scholze H., Kaiser A. (1984) Principle of hydrolysis and condensation reaction of alkoxyxilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 63 : 1-11.
- [6] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Investigation of inorganic network in photopatternable hybrid sol-gel films by ²⁹Si liquid NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 : 334-341.
- [7] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Photopatternable hybrid sol-gel films : A liquid ²⁹Si NMR investigation of the inorganic network formation. *Progress in Solid State Chemistry*. 34 : 87-94.
- [8] Oubaha M., Smaïhi M., Etienne P., Coudray P., Moreau Y. (2003) Spectroscopic characterization of intrinsic losses in an organic-inorganic hybrid waveguide synthesized by sol-gel process. *Journal of non-crystalline solids*. 318: 305-313.
- [9] Delattre L., Dupuy C., Babonneau F. (1994) Characterization of the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2 : 185-188.
- [10] Dong H., Lee M., Thomas R. (2003) Methyltrimethoxysilane sol-gel polymerization in acidic ethanol solutions studied by ²⁹Si NMR spectroscopy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 28 (5-14).
- [11] Voon Ng., Thompson P., Sanchez J., Macosko C., McCormick A. (1995) Formation of cagelike intermediates from nonrandom cyclization during acid-catalyzed sol-gel polymerization of tetraethyl orthosilicate. *Macromolecules*. 28 : 6471-6476.

- [12] Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. (2000) Cage-like precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 33 : 1940-1947.
- [13] Morin C.J., Guelin L., Desbène A., Desbène P.L. (2004) Study of the acid hydrolysis of (3-methacryloxypropyl)triméthoxysilanes by capillary electrophoresis – ion-trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1032 : 327-334.
- [14] Miller J., Hoh K., Isida H. (1984) Studies of the simulation of silane coupling agent structures on particule fillers; The pH effect. *Polymer Composites*. 5 (1) : 18-28.
- [15] Bauer F., Sauerland V., Ernst H., Gläsel H., Naumov S., Menhert R. (2003) Preparation of scratch- and abrasion-resistant polymeric nanocomposites by monomer grafting onto nanoparticles. 4. Application of MALDI-TOF mass spectrometry to the characterization of surface modified nanoparticles. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204 (3) : 375-383.
- [16] Bauer F., Gläsel H., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Menhert R. (2003) Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Progress in Organic Coatings*. 47 : 147-153.
- [17] Piana K., Schubert U. (1994) Catalyst influence on the molar mass distribution of hydrolyzed (3-glycidoxypropyl)triméthoxysilane and (3-methacryloxypropyl)triméthoxysilane. *Chemistry of Materials*. 6 : 1504-1508.
- [18] Eisenberg P., Erra-Balsells R., Ishikawa Y. (2000) Cage-like precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 33 : 1940-1947.
- [19] Morin C.J., Guelin L., Desbène A., Desbène P.L. (2004) Study of the acid hydrolysis of (3-methacryloxypropyl)triméthoxysilane by capillary electrophoresis – ion-trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1032 : 327-334.
- [20] Wallace W., Guttman C., Antonucci J. (2000) Polymeric silsesquioxanes : degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry. *Polymer*. 41 : 2219-2226.
- [21] Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. (2001) Cyclization and self-organization in polymerization of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 34 : 6904-6914.
- [22] Brunet F. (1998) Polymerization reactions in methyltriéthoxysilane studied through ²⁹Si NMR with polarization transfer. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 231 : 58-77.
- [23] Belon C., Chemtob A., Croutxé-Barghorn C., Rigolet S., Le Houérou V., Gauthier C. (2010) Combination of radical and cationic photoprocess for the single-step synthesis of organic-inorganic hybrid films. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*. 48 : 4150-4158.

- [24] P. Hajji, L. David, J.-F. Gérard, J.-P. Pascault, G. Vigier. (1999) Synthesis, structure and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 37 : 3172-3187
- [24] Soppera O., Moreira P., Leite A., Marques P. (2005) Low-loss photopatternable hybrid sol-gel materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 35 : 27-39.
- [25] Zhang X., Hu L., Sun D. (2006) Nanoindentation and nanoscratch profiles of hybrid films based on (γ -methacryloxypropyl)trimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Acta Materialia*. 54 : 5469-5475.
- [26] Bautista Y., Gomez M.P., Ribes C., Sanz V. (2010) Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*.
- [27] Medda S., Kundu D., De G. (2003) Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 318 : 149-156
- [28] Soppera O., Croutxé-Barghorn C. (2003) Real-time Fourier transform infrared study of free-radical UV-induced polymerization of hybrid sol-gel. I. Effect of silicate backbone on photopolymerization kinetics. *Journal of Polymer Science*. 41 : 716-724.
- [29] Soppera O., Croutxé-Barghorn C. (2003) Real-time Fourier transform infrared study of free-radical UV-induced polymerization of hybrid sol-gel. II. The effect of physicochemical parameters on the photopolymerization kinetics. *Journal of Polymer Science*. 41 : 831-840.
- [30] Croutxé-Barghorn C., Soppera O. (2007) Real time study of hybrid sol-gel photopolymerization by UV light. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 41 : 93-97.
- [31] Bautista Y., Gomez M.P., Ribes C., Sanz V. (2011) Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 70 : 358-364.
- [32] Han Y., Taylor A., Mantle M., Knowles K. (2007) UV-curing of organic-inorganic coating materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 43 : 111-123.
- [33] Karatas S., Hosgör Z., Kayaman-Apohan N., Güngör A. (2009) Preparation and characterization of phosphine oxide containing hybrid coatings by photopolymerization and sol-gel process. *Progress in Organic Coatings*. 65 : 49-55.
- [34] Karhaman M., Kugu M., Menciloglu Y., Kayaman-Apohan N., Güngör A. (2006) The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic-inorganic hybrid coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 : 2143-2151.

[35] Kim J., Chang S., Kong S., Kim K., Kim J., Kim W (2009) Control of hydroxyl group content in silica particle synthesized by the sol-precipitation process. *Ceramics International*. 35 : 1015-1019.

[36] Hsiue G., Kuo W., Huang Y., Jeng R. (2000) Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO₂ nanocomposites. *Polymer*. 41 : 2813-2825.

[37] Fina A., Tabuani D., Carmieto F., Frache A., Boccaleri E., Camino G. (2006) Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation. *Thermochimica acta*. 440 : 36-42.

[38] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J.L. (2003) Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) : modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability*. 79 : 271-281.

Chapitre III :

Etude des propriétés mécaniques de surface et relations avec les microstructures de revêtements hybrides préparés par voie sol-gel

Partie A : Rappels bibliographiques sur les techniques de caractérisation mécanique locale	128
I. Caractérisation mécanique par indentation	128
I.1 Présentation de la méthode d'analyse	128
I.1.a) Principe général	128
I.1.b) Détermination de la dureté d'indentation H_{it}	130
I.1.c) Détermination du module élastique E_{it}	130
I.1.d) Détermination de l'aire de contact A_c	131
I.2 Application de la technique d'indentation instrumentée aux revêtements sol-gel	133
II. Comportement à la rayure des revêtements	135
II.1 Présentation de l'essai de rayure	135
II.1.a) Principe général	135
II.1.b) Cas des matériaux revêtus	138
II.2 Essais de rayure sur revêtements sol-gel utilisant le MAPTMS	140
III. Conclusion	142
Partie B : Résultats expérimentaux de notre étude	143
I. Préparation des revêtements pour la caractérisation mécanique	143
I.1 Les finitions industrielles organiques sélectionnées	143
I.2 Mise en œuvre des revêtements à base organique et hybrides	145
I.2.a) Essais d'indentation	145
I.2.b) Essais de rayure	145
II. Détermination des propriétés mécaniques des différents topcoats par indentation	146
II.1 Mise au point d'une procédure de test	146
II.1.a) Effets viscoélastiques	146

II.1.b) Influence du substrat _____	148
II.1.c) Choix d'une procédure de test _____	149
II.2 Résultats _____	150
II.2.a) Propriétés mécaniques du topcoat industriel organique _____	150
II.2.b) Propriétés mécaniques des revêtements hybrides _____	152
II.3 Conclusion : corrélation « Structure-Propriétés » _____	154
III. Etude du comportement à la rayure des systèmes de vitrification industriel et hybrides sol-gel _____	155
III.1 Evaluation de la résistance à la rayure avec le <i>Nanoscratch Tester</i> _____	155
III.1.a) Mode d'endommagement des différents topcoats _____	156
III.1.b) Comparaison des charges critiques _____	159
III.2 Etude du comportement à la rayure du vitrificateur industriel et d'un vitrificateur hybride par observation <i>in situ</i> _____	160
III.2.a) Dispositif expérimental _____	160
III.2.b) Dimensions et aire de contact _____	161
III.2.c) Analyse des domaines de déformation _____	162
III.2.d) Endommagements observés _____	165
i) <i>Cas du topcoat industriel</i> _____	165
ii) <i>Cas du topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20)</i> _____	166
iii) <i>Résumé et seuils d'endommagement</i> _____	167
III.3 Conclusions et corrélation « structure – propriétés » _____	169
Partie C : Simulation numérique des essais de rayure _____	171
I. Contexte de l'étude _____	171
I.1 Introduction sur la prédiction du cloquage _____	171
I.1.a) Critères de rupture _____	171
I.1.b) Utilisation de modèles analytiques pour analyser le délaminage d'une couche _____	172
I.2 Localisation du cloquage par observation <i>in situ</i> _____	173
II. La méthode des éléments finis comme outil de simulation _____	174
III. Compréhension de l'origine du cloquage par la méthode des éléments finis _____	179
III.1 Modèle numérique _____	179
III.1.a) Géométrie du problème _____	179
III.1.b) Conditions aux limites et aux interfaces _____	180
III.1.c) Lois de comportement mécanique _____	181
III.1.d) Conditions de chargement _____	182
III.2 Résultats _____	182
III.2.a) Analyses préliminaires _____	182
i) <i>Analyse des efforts normal et tangentiel</i> _____	182
ii) <i>Aire de contact</i> _____	183
III.2.b) Etude des champs de contrainte à l'intersection entre l'interface et le plan de symétrie _____	184
III.2.c) Etude des champs de contrainte à l'interface basecoat/topcoat _____	187
i) <i>Distribution des champs des contraintes hors plan</i> _____	187
ii) <i>Interface sollicitée en traction ($\sigma_{yy} > 0$)</i> _____	190
iii) <i>Interface sollicitée en compression ($\sigma_{yy} < 0$)</i> _____	192
III.3 Conclusion _____	193
Références bibliographiques _____	195

Ce chapitre est consacré à la caractérisation mécanique des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS élaborés par voie sol-gel. Un enjeu important de nos travaux est d'établir une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques de surface de ces films hybrides. Cet aspect reste mal connu dans la littérature, puisqu'il demande à la fois une connaissance structurale précise des systèmes et une caractérisation mécanique des films mis en œuvre. Les propriétés mécaniques (module élastique, dureté) des revêtements ont été déterminées par la technique d'indentation instrumentée, outil de choix pour caractériser des films minces. Nous avons également étudié le comportement à la rayure de ces revêtements lorsqu'ils sont intégrés dans une configuration bicouche de vitrification. La résistance à la rayure constitue en effet la propriété primordiale d'un topcoat.

Nous avons construit ce chapitre en trois parties. Dans la *Partie A*, nous réalisons quelques rappels bibliographiques sur les techniques d'indentation instrumentée, ainsi que sur l'essai de rayure. Les résultats expérimentaux de notre étude sont présentés dans la *Partie B*. Nous proposons des éléments de corrélation « microstructure – propriétés mécaniques » des films hybrides suite aux essais d'indentation. L'étude du comportement à la rayure, présentée également dans cette partie, ont permis de montrer des réponses différentes selon la proportion de TEOS introduite dans le système sol-gel. Ces différents comportements sont directement reliés aux microstructures identifiées dans le **Chapitre II**. Les performances des topcoats hybrides sont comparées à celles d'un topcoat dit « industriel », choisi comme référence. Enfin, la *Partie C* est consacrée à la simulation numérique d'un essai de rayure par la méthode des éléments finis. Notre objectif est d'identifier l'origine d'un type d'endommagement observé (grâce à un dispositif de visualisation *in situ*) lors de la rayure du topcoat industriel : le phénomène de cloquage.

Partie A : Rappels bibliographiques sur les techniques de caractérisation mécanique locale

L'objectif de cette partie est de montrer l'intérêt de l'utilisation de techniques de caractérisation mécanique locale. En effet, nous avons pour but d'étudier le comportement mécanique de revêtements sol-gel présentant une épaisseur d'une dizaine de microns. Cette faible épaisseur rend impossible l'utilisation d'essais mécaniques classiques (traction, flexion), d'autant que la mise au point de films « autosupportés » est très délicate. Nous présentons ainsi dans ce paragraphe les deux techniques de caractérisation utilisées : les essais d'indentation instrumentée et les essais de rayure.

I. Caractérisation mécanique par indentation

L'indentation instrumentée est une technique ayant émergée durant ces deux dernières décennies. Elle permet la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. C'est une technique très appropriée aux couches minces puisqu'elle nécessite une très faible quantité de matière.

On parle généralement de *nanoindentation* lorsque la charge appliquée par l'indenteur est très faible (de l'ordre du milliNewton, voire de quelques centaines de milliNewton au maximum). Cependant, la norme ISO 14577 : « Matériaux métalliques – Essais de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux », définit la *nano-plage* par une profondeur de pénétration de la pointe inférieure ou égale à 0,2 μm . La *micro-plage* est définie par une force normale inférieure à 2 N et une profondeur de pénétration supérieure à 0,2 μm . Suivant cette norme, les essais reportés dans nos travaux de thèse relèvent de la microindentation.

I.1 Présentation de la méthode d'analyse

I.1.a) Principe général

La technique d'indentation instrumentée consiste à mesurer la profondeur de pénétration d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. La force imposée par l'indenteur sur le matériau est contrôlée et est de l'ordre du milliNewton (mN).

La géométrie de pointe la plus utilisée est la pointe de type Berkovich (généralement en diamant), pyramidale à base triangulaire (figure III-1). L'intérêt de la pointe Berkovich est qu'elle présente un rayon de courbure très faible par rapport aux autres pointes (Vickers par exemple).



Figure III-1 : Géométrie de la pointe Berkovich

Durant un test d'indentation, la force normale (F_n) appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une première phase de charge suivie d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe *charge-déplacement* (figure III-2).

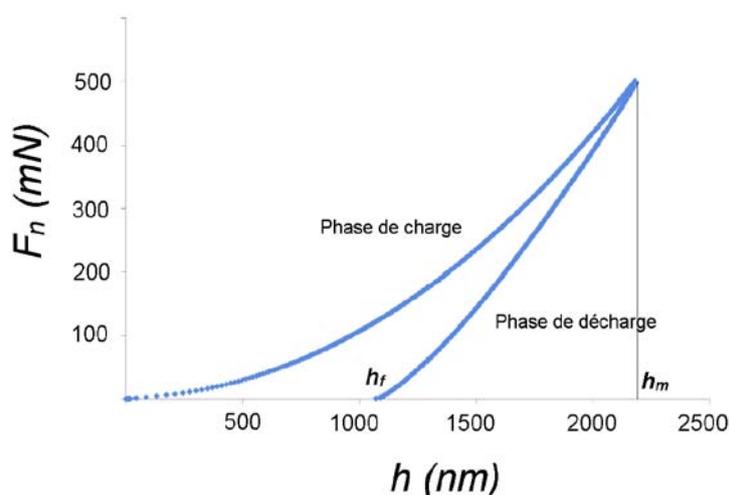


Figure III-2 : Allure d'une courbe charge-déplacement obtenu par indentation instrumentée sur un verre de silice

La phase de charge s'accompagne d'une déformation élastoplastique du matériau alors que la phase de décharge rend uniquement compte de sa déformation élastique. Le retour observé sur la courbe de charge-déplacement correspond en effet à la relaxation élastique du verre de silice ici.

Un essai d'indentation permet d'obtenir :

- h_m : la profondeur atteinte par l'indenteur à la force normale maximale (F_{max}).
- h_f : la profondeur résiduelle de l'empreinte (en cas de présence de retour élastique) après décharge.

Le traitement d'un essai d'indentation permet de déterminer la dureté d'indentation et le module élastique d'indentation d'un matériau. Cependant, il est nécessaire de connaître l'aire de contact réelle entre l'indenteur et le matériau. Nous expliquons dans la suite comment le traitement d'une courbe charge-déplacement permet d'obtenir la dureté d'indentation H_{it} et le module élastique d'indentation E_{it} (ou module d'élasticité) du matériau.

I.1.b) Détermination de la dureté d'indentation H_{it}

Les techniques classiques de mesure de dureté consistent à indenter une surface à une force donnée, puis à mesurer la surface de l'empreinte par observation optique. La dureté est alors définie comme le rapport entre la force appliquée et l'aire mesurée de l'empreinte.

En indentation instrumentée, la définition de la dureté est légèrement différente puisqu'il faut ici prendre en compte l'aire de contact réelle entre l'indenteur et l'échantillon, et non plus l'aire de l'empreinte résiduelle. La dureté lors d'un essai d'indentation instrumentée est alors définie par :

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c} \quad (1)$$

F_{\max} est fixée avant l'essai. La détermination de la dureté nécessite donc de connaître l'aire de contact A_c entre l'indenteur et le matériau.

I.1.c) Détermination du module élastique E_{it}

Le module élastique est déterminé à partir de la phase de décharge d'un essai d'indentation. La décharge est un phénomène purement élastique. La dérivée de la portion supérieure de la courbe de décharge représente la raideur de contact S du matériau et peut être mesurée expérimentalement. La théorie du contact élastique [1] a permis de définir la raideur de contact S du matériau en fonction de son module élastique réduit, selon la relation :

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c} \quad (2)$$

E_r , le module réduit du matériau, équivaut au module composite prenant en compte les contributions de l'indenteur et de l'échantillon. On peut isoler le module élastique E du matériau par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (3)$$

l'indice i faisant référence à l'indenteur.

Dans l'équation (3), l'indice i correspond aux propriétés de l'indenteur et ν représente le coefficient de Poisson. Le calcul de la pente à la décharge initiale permet de déterminer le module réduit E_r si l'aire de contact A_c est connue (2). En projetant la valeur de E_r dans l'équation (3), il est possible de déterminer le module E de l'échantillon. Ainsi, la détermination de la dureté et du module élastique demande de connaître l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon.

I.1.d) Détermination de l'aire de contact A_c

Pour un indenteur Berkovich parfait, l'aire de contact réelle entre la pointe et l'échantillon est donnée en fonction de la hauteur de contact h_c par la relation :

$$A_c = 24,56 \times h_c^2 \quad (4)$$

La première méthode servant à déterminer h_c est celle de Doerner et Nix et assimile la courbe de décharge à sa tangente à la charge maximale [2]. Les auteurs définissent alors la hauteur de contact entre l'indenteur et le matériau h_c comme étant l'intersection de la tangente à la courbe de décharge avec l'axe des abscisses. Cette méthode, proposée dans le cas d'un poinçon plat symétrique, suppose que la surface de contact ne varie pas au cours du processus de charge-décharge. h_c est alors donnée par :

$$h_c = h_m - \frac{F_{\max}}{S} \quad (5)$$

Doerner et Nix émettent donc l'hypothèse de la linéarité de la décharge. Or, Oliver et Pharr [3] ont constaté que cette hypothèse était fautive pour la plupart des matériaux. Ces derniers ont réalisé une série d'essais d'indentation sur divers matériaux, et ont constaté que les courbes de décharge sont rarement, voire jamais linéaires. La figure III-3, issue de ces travaux, représente la courbe de décharge pour plusieurs matériaux analysés sur une échelle logarithmique.

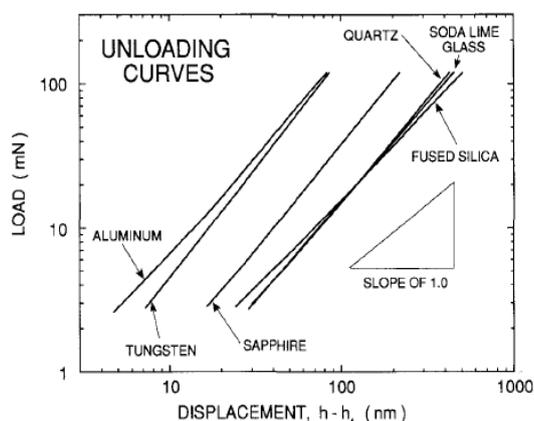


Figure III-3 : Courbes de décharge pour différents matériaux tracées sur une échelle logarithmique [3]

Les courbes de décharge étant linéaires sur un tracé log-log, Oliver et Pharr concluent qu'elles sont correctement décrites par une loi puissance. Ils proposent donc d'approcher la courbe de décharge par une loi puissance de type :

$$F = A(h - h_f)^m \quad (6)$$

où A et m sont des constantes relatives au matériau et $1 < m < 2$.

Cette méthode décrit de façon plus réaliste la profondeur d'enfoncement totale h , puisqu'elle prend en compte l'affaissement de la surface au voisinage de l'indenteur et permet de définir la hauteur de contact h_c par :

$$h_c = h_m - h_s \quad (7)$$

Les grandeurs h , h_c , h_s et h_r sont représentées sur la figure III-4.

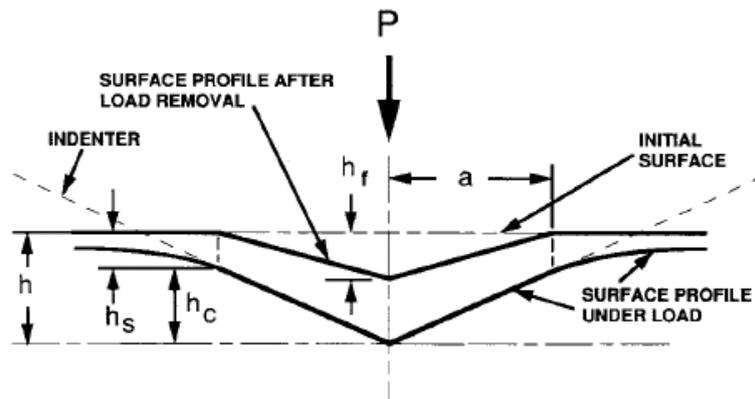


Figure III-4 : Représentation schématique de la section durant un essai d'indentation [3]

D'après les travaux de Sneddon [4], la déformation près de l'indenteur h_s est donnée par la relation :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S} \quad (8)$$

En reportant cette relation dans l'équation (7), on obtient la relation donnant la profondeur vraie de contact entre le matériau et l'indenteur :

$$h_c = h_m - \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S} \quad (9)$$

ε est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur de type Berkovich, la forme de la pointe est assimilée à un parabolôïde de révolution. On fixe alors la valeur de $\varepsilon = 0,75$. Dans le cas où $\varepsilon = 1$, on retrouve la relation de Doerner et Nix.

De plus, afin de prendre en compte l'usure de la pointe Berkovich au cours de son utilisation, Oliver et Pharr [3] proposent d'exprimer l'aire de contact réelle en fonction de h_c par une relation polynomiale de type :

$$A_c(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (10)$$

Le premier terme décrit un indenteur Berkovich parfait alors que les autres décrivent la déviation causée par l'usure de la pointe. Il est donc nécessaire de réaliser une calibration afin de déterminer cette fonction d'aire $A_c = f(h_c)$. Celle-ci est réalisée sur un échantillon de verre de silice.

1.2 Application de la technique d'indentation instrumentée aux revêtements sol-gel

La technique d'indentation instrumentée est particulièrement adaptée à la caractérisation mécanique de films dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre (et même inférieure à 1 μ m). Elle a donc été très utilisée dans le cadre de la détermination des propriétés mécaniques de revêtements hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel.

Elle peut être appliquée sur des revêtements jusqu'à leur endommagement afin d'accéder à des valeurs d'adhésion et de ténacité [4]. Malzbender *et al.* ont par exemple étudié la rupture sous indentation de revêtements hybrides synthétisés par procédé sol-gel à partir du méthyltriméthoxysilane (MTMS) [5]. Citons également les travaux d'Etienne-Calas *et al.* qui ont utilisé une méthode géométrique et énergétique afin d'accéder à la ténacité et à la ténacité interfaciale de revêtements sol-gel synthétisés à partir de TEOS et MTMS d'une part, et de MAPTMS et de propoxyde de zirconium d'autre part [6]. L'intervention d'un endommagement provoque l'apparition d'un « accident » sur la courbe charge-déplacement obtenue (figure III-5).

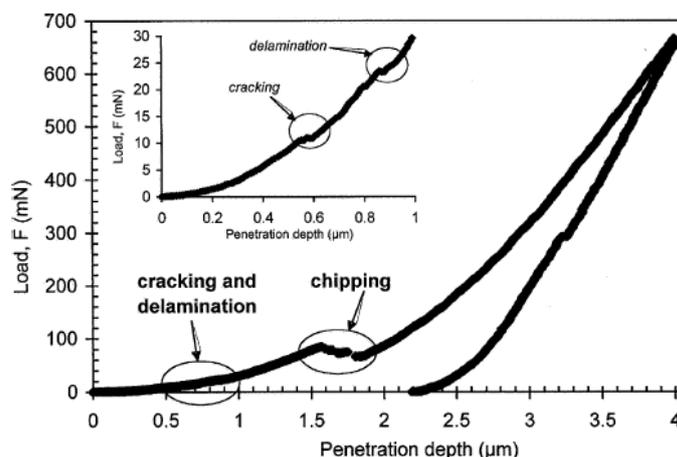


Figure III-5 : Courbe charge-déplacement du revêtement TEOS/MTMS avec la présence d'accidents causés par divers endommagements [7]

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous n'iront pas jusqu'à l'endommagement des revêtements. Nous nous sommes intéressés uniquement à la détermination du module élastique et de la dureté des films hybrides, notre objectif étant d'établir une relation entre microstructure et propriétés mécaniques.

Ferchichi *et al.* se sont attachés à déterminer les propriétés mécaniques de couches minces obtenues par voie sol-gel en fonction de leur structure par nanoindentation [7,8,9]. Les revêtements sol-gel ont été synthétisés à partir de trialkoxysilanes R'-Si(OEt)₃ et de silice colloïdale, R' étant non polymérisable. Les auteurs ont mis en évidence l'importance du rôle joué par le groupement R' : plus sa masse molaire est importante, plus la condensation du réseau minéral diminue et plus les propriétés mécaniques sont faibles. Ainsi, parmi les monomères étudiés, le méthyltriéthoxysilane (MTES) est le précurseur donnant le revêtement le plus performant.

Nous avons reporté sur le tableau III-1, des résultats de la littérature d'essais de nanoindentation menés sur des revêtements sol-gel à partir de MAPTMS, qui nous intéressent plus particulièrement.

Références	Matériaux	Dureté H _{it}	Module E _{it}
Hu <i>et al.</i> [10]	MAPTMS/TEOS Avec 0 % < TEOS < 30 %	313 MPa < H _{it} < 497 MPa	4,1 GPa < E _{it} < 9,3 GPa
Bautista <i>et al.</i> [11]	MAPTMS/TEOS Avec 0 % < TEOS < 20 %	600 MPa < H _{it} < 810 MPa	4,5 GPa < E _{it} < 6,3 GPa
Belon <i>et al.</i> [12]	MAPTMS par double- polymérisation en une étape	H _{it} = 140 MPa	E _{it} = 0,56 GPa
Etienne-Calas <i>et al.</i> [7]	MAPTMS/Zr(O _n C ₃ H ₇)/Acide méthacrylique	H _{it} = 370 MPa	E _{it} = 1,6 GPa
Blanc <i>et al.</i> [13]	MAPTMS/Zr(O _n C ₃ H ₇)/Acide méthacrylique	33 7MPa < H _{it} < 440 MPa	3,8 GPa < E _{it} < 6,06 GPa

Tableau III-1 : Propriétés mécaniques déterminées par nanoindentation de revêtements sol-gel à base de MAPTMS reportées dans la littérature

Les différences de résultats observées en matière de module élastique et de dureté proviennent des conditions de synthèse différentes, du choix du précurseur couplé au MAPTMS et des modes de durcissement sélectionnés.

Comme évoqué dans le **Chapitre I**, il est nécessaire de combiner un précurseur tétrafonctionnel au MAPTMS pour atteindre des propriétés mécaniques satisfaisantes. Nous avons choisi dans le cadre de notre travail de combiner le TEOS au MAPTMS. D'après les résultats reportés dans le tableau III-1, un revêtement MAPTMS/TEOS peut atteindre une dureté de 500 MPa à 800 MPa, et un module élastique compris entre 4 GPa et 9 GPa. Il faut cependant noter que les valeurs les plus élevées ont été obtenues suite à une cuisson thermique (T° > 100 °C) de plusieurs heures permettant de densifier le réseau minéral, ce qui ne sera pas le cas dans notre travail. Nous disposons néanmoins de quelques données issues de la littérature pouvant servir d'éléments de comparaison.

Hu et Bautista ont montré que l'introduction de TEOS permet d'augmenter le module élastique et la dureté du film hybride, mais l'absence de caractérisation structurale empêche d'établir une relation entre la structure et les propriétés mécaniques de ces revêtements. Ces auteurs émettent néanmoins des hypothèses.

Hu *et al.* [10] relie l'augmentation des propriétés mécaniques à une augmentation du degré de condensation du système, induite par une fonctionnalité plus importante du TEOS. Bautista *et al.* [11] associent cette augmentation des propriétés à la formation de structures silsesquioxanes plus condensées et plus « fermées » en présence de TEOS, sans apporter de preuve. Ces hypothèses sont en contradiction avec nos résultats puisque nous avons montré que l'introduction de TEOS conduit à l'ouverture des polyèdres silsesquioxanes (SSQO).

II. Comportement à la rayure des revêtements

La résistance à la rayure est une propriété primordiale pour un revêtement lorsqu'il est utilisé en couche de finition (topcoat) dans un système de vitrification. L'industrie parquetière utilise des essais macroscopiques pour caractériser cette résistance. Ces essais consistent en la mise en contact à force contrôlée et glissement, soit d'un matériau rayant (Scotch Brite, papier de verre...), soit d'une pointe rigide, avec la surface du vitrificateur. L'évolution de la perte de masse, la perte des propriétés optiques ou une simple observation visuelle permettent d'évaluer la résistance à la rayure d'un revêtement. Cependant, ce type de caractérisation ne donne accès qu'à très peu d'informations ; une analyse précise du comportement du matériau soumis à une rayure est impossible. Il s'agit d'outils industriels.

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous nous sommes tournés vers l'essai de rayure à géométrie contrôlée. Nous avons utilisé cet outil afin d'étudier le comportement à la rayure d'un système de vitrification industriel et des systèmes présentant des topcoats hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel (cf. **Chapitre II**).

Bien qu'assez simple à mettre en œuvre, l'interprétation mécanique de ce type d'essais peut s'avérer difficile. Nous faisons dans ce paragraphe quelques rappels sur l'essai de rayure. Le principe général de cet essai est présenté dans un premier temps. Nous donnerons dans un second temps quelques résultats d'essais de rayure sur revêtements sol-gel issus de la littérature.

II.1 Présentation de l'essai de rayure

II.1.a) Principe général

Lors d'un essai de rayure, un indenteur de géométrie connue (pyramide, cône, sphère – généralement en diamant) est mis en contact avec la surface du matériau et déplacé parallèlement à celui-ci à une vitesse constante. L'essai peut être réalisé à force normale ou

déplacement contrôlé. Dans le cas d'une rayure à force contrôlée, l'essai peut être mené à force constante ou force croissante. La figure III-6, issue des travaux de Bucaille [14], donne le schéma de principe d'un essai de rayure à force constante ou croissante.

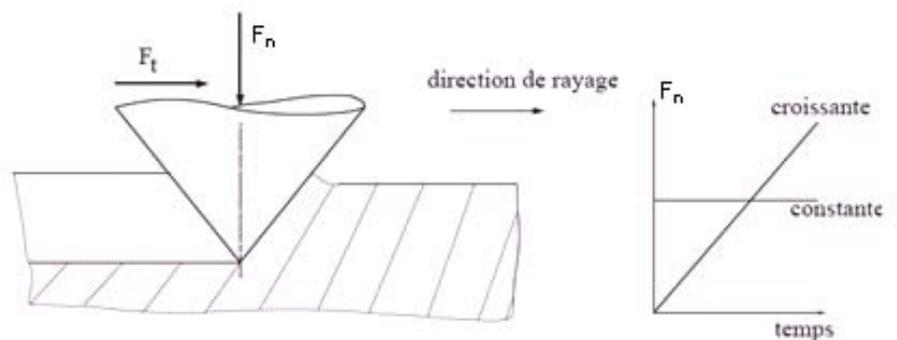


Figure III-6 : Schéma de principe d'un essai de rayure à force constante ou croissante [14]

La mesure de la force de frottement F_t au cours de l'essai permet le calcul du coefficient de frottement apparent μ_{app} , définie par la relation :

$$\mu_{app} = \frac{F_t}{F_n} \quad (11)$$

Le frottement apparent est composé du frottement local et du frottement induit par l'écoulement viscoélastique et/ou viscoplastique du matériau autour de l'indenteur.

Lors d'un essai de rayure, la force normale à laquelle se produit le premier endommagement du matériau est appelée *charge critique*. Cette *charge critique* est très souvent utilisée pour caractériser la résistance à la rayure des matériaux et les classer en fonction de leurs performances.

Or, le comportement mécanique des matériaux polymères étant dépendant du temps et de la température, la charge critique ne peut caractériser à elle seule le comportement en rayure d'un polymère. Les propriétés viscoélastiques et viscoplastiques ont une influence sur le mode de déformation et le retour élastique de la surface. La résistance à la rayure dépend de plusieurs facteurs tels que la géométrie de la pointe, la vitesse de rayure ou encore la température [15,16].

L'analyse du comportement mécanique des matériaux polymères demande une connaissance de la déformation et de la vitesse de déformation dans le contact. Le développement d'appareils permettant le suivi *in situ* des rayures a contribué à améliorer la compréhension des mécanismes de déformation et d'endommagement. Gauthier *et al.* [17] ont ainsi développé un dispositif permettant l'étude du comportement en rayure de polymères transparents entre -70 °C et 120 °C et pour des vitesses de rayure allant de 1 à $10^4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

A partir de leurs résultats obtenus sur PMMA, Gauthier *et al.* [18] caractérisent la déformation moyenne dans le contact ε durant un essai de rayure. Ils donnent une relation entre ε et le rayon de contact a pour un indenteur sphérique de rayon R :

$$\varepsilon = 0.2 \frac{a}{2\alpha R} \quad (12)$$

où α est un facteur de forme traduisant la réponse élastique ou plastique du contact. Un niveau de déformation lors d'un essai de rayure peut donc être simplement décrit par le rapport entre le rayon de contact a et le rayon de la pointe R .

Grâce à l'observation *in situ* réalisable dans le cas de matériaux transparents, il est possible de définir plusieurs dimensions caractérisant le contact par analyse d'image. La figure III-7, issue des travaux de thèse de Demirci [19], définit ces dimensions caractéristiques.

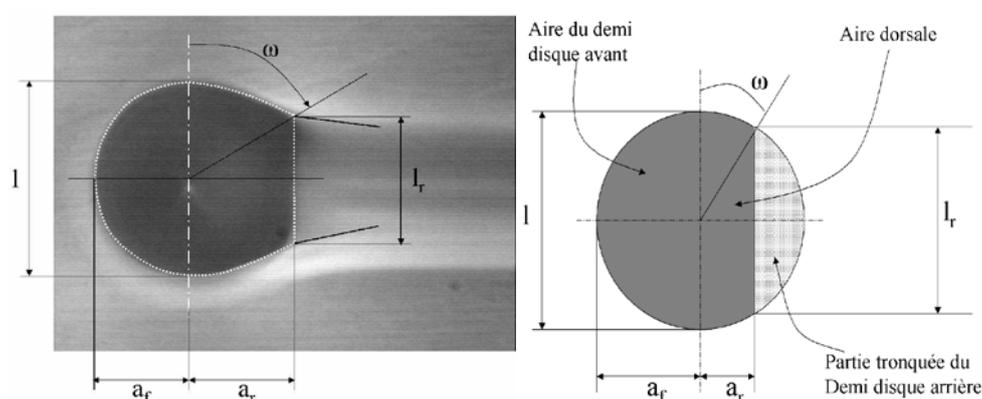


Figure III-7 : Dimensions caractéristiques du contact et du sillon lors de la rayure d'un polymère transparent [19]

Les notations correspondent aux grandeurs suivantes :

- l : largeur de tête de contact
- l_r : largeur à l'arrière de contact
- a_f : longueur frontale
- a_r : longueur dorsale
- ω : angle de retour

Gauthier *et al.* [20] proposent d'analyser l'évolution de l'angle ω en fonction de la déformation moyenne dans le contact (représenté simplement par le rapport a/R) pour caractériser le régime de déformation durant la rayure. L'angle ω est dû au retour élastique du polymère et dépend de la déformation plastique autour du contact. La figure III-8 donne une représentation schématique de cette évolution.

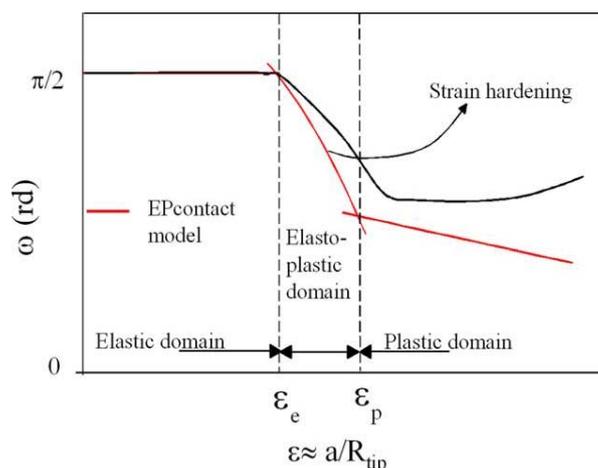


Figure III-8 : Evolution de l'angle de retour en fonction de la déformation moyenne dans le contact [20]

L'observation *in situ* d'une rayure et une analyse d'image permettent ainsi d'avoir des informations plus précises sur le mode de déformation des matériaux polymères transparents.

II.1.b) Cas des matériaux revêtus

Les revêtements de protection sont l'une des voies permettant d'améliorer la résistance à la rayure des matériaux. L'endommagement du revêtement peut intervenir selon différents modes (fissuration, écaillage) et la détermination de sa charge critique est également un élément qui caractérise sa résistance à la rayure.

La procédure de rayure à force progressive, développé sur des appareils de rayure comme le *nanoscratch tester* (NST) [21,22], est devenue une méthode standard pour déterminer la charge critique d'un revêtement. Plusieurs travaux touchent le secteur automobile, particulièrement affecté par cette problématique. L'étude de la résistance à la rayure de plusieurs topcoats acryliques est notamment reportée dans la littérature. Lin *et al.* comparent de manière classique la charge critique et la profondeur résiduelle après rayure de trois topcoats acryliques et mélamine différents [23,24]. L'analyse est réalisée sur les courbes de déplacement avant rayure (*pre-scan* réalisée à faible charge), pendant la rayure et après rayure (*post-scan* réalisée à faible charge). La figure III-9 présente les résultats obtenus sur un topcoat acrylique.

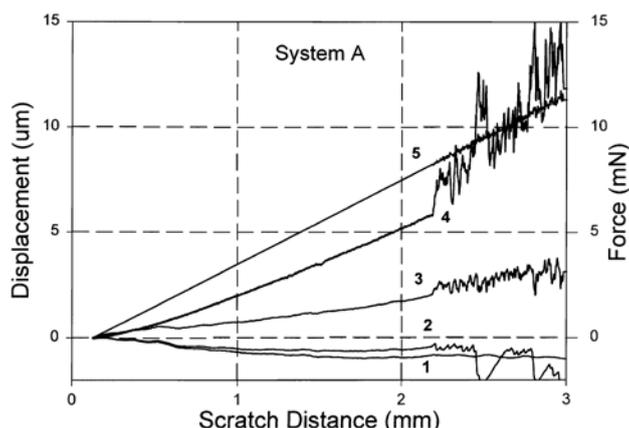


Figure III-9 : Essai de rayure NST – (1) Profil avant rayure (pre-scan) ; (2) Profil après rayure (post-scan) ; (3) Déplacement pendant la rayure ; (4) Force tangentielle ; (5) Force normale appliquée [24]

Trois phénomènes sont identifiés : la déformation élastique, la déformation plastique et le régime d'endommagement (oscillations sur les courbes de force et de déplacement). La déformation et l'endommagement sont les deux phénomènes qui vont altérer l'aspect du revêtement, d'où l'intérêt de les caractériser. Les déformations mises en jeu étant très faibles, la détermination du seuil élastique s'avère difficile. L'analyse ne porte souvent que sur la charge critique et la profondeur résiduelle (déformation plastique) mesurée après l'essai [25,26].

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, une valeur de charge critique ne peut décrire à elle seule le comportement mécanique d'un matériau viscoélastique. Demirci *et al.* [27] ont montré qu'une analyse des champs de contrainte est nécessaire, celle-ci dépendant du frottement local entre la pointe et le revêtement. Les auteurs ont identifié un nouveau paramètre important : la rugosité de la pointe. Le rapport entre l'épaisseur du revêtement et la rugosité de la pointe se trouve être un paramètre critique.

Deux échelles sont donc à considérer :

- l'échelle macroscopique, décrit par le niveau de déformation, la pression de contact et la vitesse de déformation.
- l'échelle locale, décrit par la rugosité de la pointe et l'épaisseur du revêtement.

Le rôle d'un vernis est d'empêcher la formation de microsillons au sein du sillon principal qui sont générés par la rugosité de la pointe et empêchent la recouvrance du contact. La figure III-10 montre l'effet d'un vernis anti-rayure (revêtement hybride organique-inorganique) déposé sur un substrat polycarbonate CR39 [20].

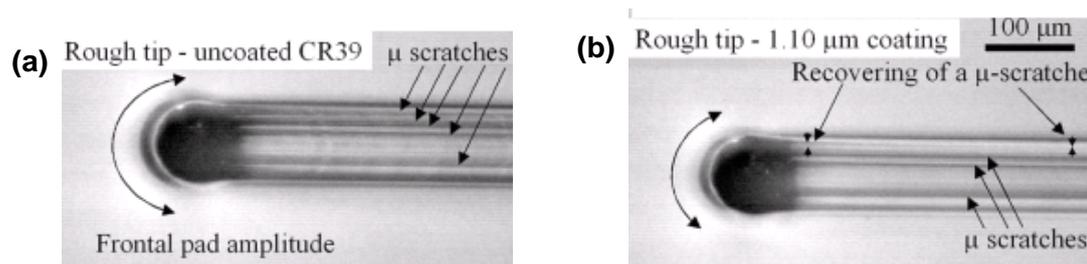


Figure III-10 : Images in situ de l'aire de contact et du sillon durant une rayure avec une pointe rugueuse (a) sur CR39 et (b) sur CR39 revêtu d'un vernis anti-rayure [20]

II.2 Essais de rayure sur revêtements sol-gel utilisant le MAPTMS

Les revêtements obtenus par voie sol-gel, grâce à leur caractère hybride, présentent des performances mécaniques intéressantes. Quelques auteurs ont caractérisé la résistance à la rayure de revêtements sol-gel utilisant le MAPTMS. Des travaux présentent notamment des résultats concernant des revêtements qui combinent un polymère méthacrylate et une entité inorganique préparé par polymérisation inorganique du MAPTMS et du TEOS [28,29,30]. Des essais de rayure à force progressive ont permis de mettre en évidence une amélioration de la résistance à la rayure des revêtements hybrides par rapport au revêtement 100% organique.

Cependant, ce sont les revêtements hybrides issus uniquement de la chimie du sol-gel qui nous intéressent. Les travaux de Zhang *et al.* [31] (continuité des travaux de Hu [11]) et de Bautista *et al.* [11] sont les plus intéressants de ce point de vue : ces auteurs ont étudié la résistance à la rayure de revêtements élaborés à partir d'un sol de MAPTMS et de sols binaires MAPTMS/TEOS. Des essais d'indentation, reportés dans le tableau III-1, ont mis en évidence l'influence du TEOS sur les propriétés mécaniques de ces revêtements hybrides.

Néanmoins, les essais de rayure menés par ces deux auteurs sur ces revêtements sont contradictoires. Cette contradiction peut s'expliquer par les conditions de synthèse différentes utilisées, par les épaisseurs de films différentes, mais aussi par les conditions de rayures différentes (géométrie de pointe, vitesse). Nous présentons dans le tableau III-2 un récapitulatif des conditions d'élaboration et des résultats de ces travaux.

	Zhang <i>et al.</i> [31]	Bautista <i>et al.</i> [11]
<i>Systèmes sol-gel</i>	Sols MAPTMS et MAPTMS/TEOS avec %TEOS=5, 10, 15, 20, 25, 30%	Sols MAPTMS et MAPTMS/TEOS avec %TEOS=10 et 20 %
<i>Mise en œuvre</i>	Films de 700nm d'épaisseur Substrat verre	Films de 60µm d'épaisseur Substrat verre
<i>Mode de durcissement</i>	Cuisson 6 h à 80 °C, puis 2 h à 120 °C, puis 2h à 150 °C	Irradiation UV
<i>Essais de rayure</i>	Rayure à force progressive Indenteur Berkovich	Rayure à force progressive Indenteur Rockwell de R=25 µm
<i>Résultats</i>	<ul style="list-style-type: none"> . Augmentation de la résistance à la rayure lorsque le TEOS est introduit . Augmentation des charges critiques jusqu'à 20 % de TEOS. 	<ul style="list-style-type: none"> . Diminution de la résistance à la rayure lorsque le TEOS est introduit (diminution des charges critiques)
<i>Interprétations</i>	<ul style="list-style-type: none"> . Augmentation liée à la présence d'un réseau inorganique homogène . Pas de caractérisation structurale 	<ul style="list-style-type: none"> . Diminution liée à la rigidité plus importante des revêtements avec TEOS (E et H plus élevés) . L'augmentation de la rigidité liée à la formation de polyèdres SSQO plus fermés (système très contraint) en présence de TEOS et augmente la fragilité du film . Explication donnée sous forme d'hypothèse, pas de preuve

Tableau III-2 : Récapitulatif des travaux de Zhang *et al.* [33] et de Bautista *et al.* [11]

Zhang *et al.* concluent que l'introduction de TEOS permet l'augmentation des propriétés mécaniques des films hybrides obtenus à partir du MAPTMS, ce qui leur confère une meilleure résistance à la rayure. A l'inverse, Bautista *et al.* ont observé une diminution des charges critiques par introduction de TEOS. Les auteurs associent la fragilité des revêtements MAPTMS/TEOS à la formation de polyèdres SSQO très condensés et fermés (contradiction avec nos résultats).

Citons enfin les travaux de Belon *et al.* qui ont mené des essais de rayure avec observation *in situ* sur un revêtement hybride obtenu par double-polymérisation en une étape du MAPTMS [12]. Ce revêtement présente une faible résistance à la rayure (rupture fragile) reliée au faible taux de polymérisation organique (58 % de conversion).

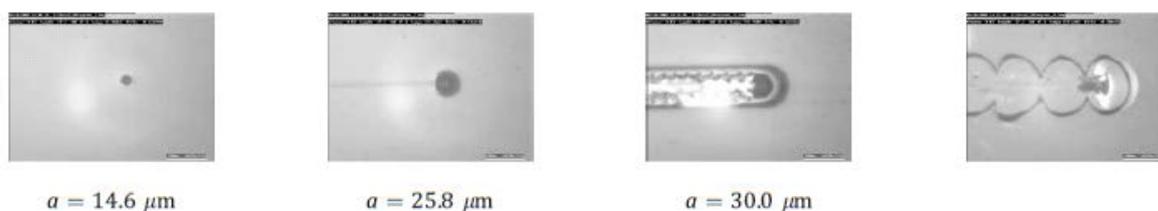


Figure III-11 : Observations *in situ* de la pointe en contact avec le revêtement hybride MAPTMS et rayons de contact associés [12]

III. Conclusion

La technique d'indentation instrumentée et les essais de rayure à géométrie contrôlée sont des outils pertinents pour la caractérisation mécanique de couches minces. Ces outils sont particulièrement adaptés à notre travail, d'autant que la résistance à la rayure des revêtements est une propriété recherchée.

Certains auteurs [10,11] ont montré que l'introduction de TEOS dans un sol de MAPTMS conduisait à l'augmentation des propriétés mécaniques du film hybride. Cependant, aucune corrélation « structure-propriétés », basée sur une caractérisation structurale complète, n'a été établie à ce jour pour ces revêtements sol-gel. De plus, la caractérisation du comportement en rayure des revêtements MAPTMS et MAPTMS/TEOS a conduit ces auteurs à des conclusions contradictoires, parfois accompagnées d'hypothèses non fondées.

En se basant sur les résultats issus du **Chapitre II** et en utilisant ces outils de caractérisation mécanique, nous allons tenter d'établir par la suite une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS.

Partie B : Résultats expérimentaux de notre étude

Nous présentons dans cette *Partie B* l'ensemble des résultats obtenus après caractérisation mécanique des revêtements sol-gel. Premièrement, les propriétés mécaniques des cinq revêtements sol-gel élaborés sont déterminées par la technique de d'indentation instrumentée. Connaissant la structure du revêtement MAPTMS et des revêtements binaires MAPTMS/TEOS, nous avons pour objectif d'établir une relation entre la microstructure des revêtements sol-gel et leurs propriétés mécaniques.

Dans une deuxième partie, nous étudierons plus particulièrement le comportement de ces revêtements sol-gel lorsqu'ils sont soumis à une rayure. La résistance à la rayure étant la propriété essentielle d'un topcoat dans un système de vitrification, nous présentons les essais menés en respectant la configuration réelle d'un vitrificateur. Les performances des systèmes hybrides organiques-inorganiques sont comparées à celles d'une référence industrielle définie dans le paragraphe suivant.

I. Préparation des revêtements pour la caractérisation mécanique

I.1 Les finitions industrielles organiques sélectionnées

Un vitrificateur de parquet est composé de trois couches de basecoat et d'une couche de topcoat. Il s'agit de formulations mettant en jeu des oligomères et monomères acryliques. Les finitions de référence utilisées en industrie ont été formulées en laboratoire (Basecoat et Topcoat). Tous les produits ont été fournis tout au long du projet par la société SARTOMER Europe.

Les tableaux III-3 et III-4 présentent les formulations de basecoat et topcoat utilisées dans l'industrie parquetière et qui serviront de référence pour ce travail. Ces finitions sont les finitions UV les plus performantes en matière de résistance à l'abrasion et à la rayure.

	<i>CN 936 : oligomère uréthane diacrylate aliphatique</i>	<i>CN 104 : oligomère époxy acrylate</i>	<i>SR 508 : dipropylèneglycol diacrylate (DPGDA)</i>
% massique	35	15	50

Tableau III-3 : Composition du basecoat industriel

Le basecoat est donc constitué d'un oligomère uréthane diacrylate aliphatique, un oligomère époxy acrylate et du DPGDA comme diluant réactif. Il s'agit d'un revêtement souple qui permet une bonne adhésion au bois. L'oligomère époxy acrylate permet de conférer à cette finition une bonne « ponçabilité ».

Le topcoat est constitué d'un oligomère uréthane hexaacrylate aromatique et du TMPTA comme diluant réactif (tableau III-4). La fonctionnalité importante de l'oligomère confère au matériau une haute densité de réticulation. Le topcoat est un polymère dur présentant une bonne résistance à la rayure. La figure III-12 présente les structures chimiques du DPGDA et du TMPTA.

	CN975 : oligomère uréthane hexaacrylate aromatique	SR 351 : triméthylpropane triacrylate (TMPTA)
% massique	40	60

Tableau III-4 : Composition du topcoat industriel

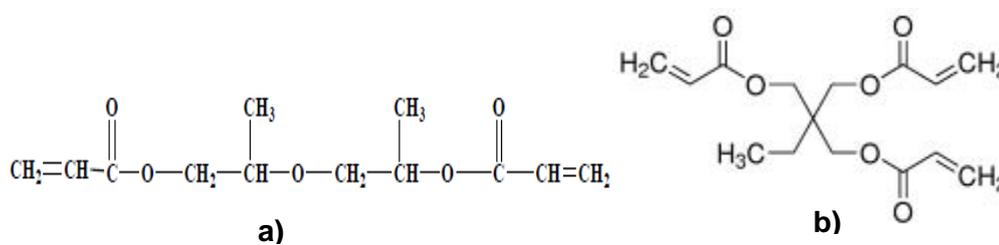


Figure III-12 : Structure chimique (a) du DPGDA et (b) du TMPTA

Les structures chimiques et les masses molaires des oligomères ne sont pas précisément connues. Le tableau III-5 présente tout de même quelques informations issues des fiches techniques. Nous avons également mesuré par analyse enthalpique différentielle (AED) la transition vitreuse du topcoat qui s'élève à $T_g=60$ °C.

	CN936	CN104	CN975
Fonctionnalité	2	-	6
Tg (°C) par DSC	-	61	112
Module élastique (GPa)	-	2,15	2,98

Tableau III-5 : Données physico-chimiques sur les oligomères utilisés

Les produits de base fournis par SARTOMER Europe sont formulés en laboratoire, c'est-à-dire mélangés par agitation magnétique intense dans un bain marie à 60 °C pendant 1 h. Nous avons sélectionné un photoamorceur permettant la réticulation sous irradiation UV des groupements acrylates. Il s'agit du DAROCUR 1173 fourni par la société BASF. Après refroidissement des finitions, le photoamorceur est introduit à 4 % en masse et les finitions sont laissées sous agitation magnétique pendant 1 h à température ambiante.

I.2 Mise en œuvre des revêtements à base organique et hybrides

Afin de disposer de films d'épaisseur constante et homogène, les dépôts ont été réalisés sur des wafers en verre borosilicate de 8 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La mise en œuvre des films d'épaisseur constante est impossible avec un substrat hétérogène et poreux comme le bois.

La méthode de dépôt sélectionnée est le dépôt par force centrifuge ou *spin-coating*. La technique consiste à déposer la solution (les finitions de référence et sol-gel pour nous) au centre du wafer. Ce dernier entre en rotation à vitesse constante, ce qui permet de le recouvrir d'une couche homogène.

Après durcissement des revêtements sous irradiation UV, leur épaisseur est précisément mesurée grâce à un profilomètre tridimensionnel. Une partie du substrat verre est masquée avant le dépôt, et la hauteur de marche correspondant à l'épaisseur du film, est mesurée. L'erreur estimée pour l'ensemble des mesures d'épaisseur est inférieure à 5 %. Les détails sur l'appareillage et la mesure des épaisseurs des revêtements sont données en Annexe III.

Après dépôt et irradiation UV, tous les substrats verre revêtus sont stockés pendant une semaine dans une salle à atmosphère contrôlée (23 °C, 50 % HR) avant caractérisation mécanique.

I.2.a) Essais d'indentation

Les différents topcoats étudiés (topcoat industriel organique et topcoats hybrides) sont directement déposés sur le substrat de verre. Nous avons appliqué une vitesse de 2000 tr/min pendant 30 s afin de disposer de films hybrides d'une épaisseur d'environ 15 μm , épaisseur correspondant à l'épaisseur réelle d'un topcoat dans un système de vitrification. Ils sont ensuite durcis par irradiation UV dans le banc UV de type industriel.



Figure III-13 : Représentation schématique d'un dépôt de topcoat industriel ou hybride pour les essais d'indentation

I.2.b) Essais de rayure

Afin de se placer dans une configuration proche de l'application finale, une couche épaisse de basecoat (75 μm) a été déposée sur le substrat par spin-coating (500 tr/min pendant 30s). Cette épaisseur correspond à l'épaisseur réelle d'un basecoat dans un système de vitrification, bien que dans ce cas il soit déposé en trois couches. Le basecoat est ensuite soumis à l'irradiation UV pour le durcissement.

Les différents topcoats sont ensuite déposés sur les substrats en verre revêtu de 75 μm de basecoat. Le topcoat est donc le seul matériau variable dans les systèmes de vitrifications étudiés. Chaque topcoat est déposé à différentes vitesses de rotation par spin-coating (1800 tr/min à 4000 tr/min), correspondant à différentes épaisseurs comprises, entre 10 μm et 15 μm . Ceci permettra d'étudier la résistance à la rayure des systèmes vitrificateurs pour chaque topcoat déposé à différentes épaisseurs.



Figure III-14 : Représentation schématique d'un dépôt de système de vitrification possédant un topcoat industriel ou hybride pour les essais de rayure

II. Détermination des propriétés mécaniques des différents topcoats par indentation

II.1 Mise au point d'une procédure de test

Les essais d'indentation ont été menés sur un nanoindenteur « *NanoHardness Tester* » commercialisé par la société CSM Instruments SA. L'indenteur utilisé est une pointe Berkovich en diamant et sa calibration, c'est-à-dire la définition de sa fonction d'aire $A_c=f(h_c)$, a été réalisée sur un échantillon de verre de silice. Les précisions concernant l'appareillage et la calibration sont données en Annexe VI.

Dans le cas de la caractérisation de revêtements ayant une composante organique, deux phénomènes peuvent venir altérer la mesure :

- les effets viscoélastiques du revêtement
- l'influence du substrat

Avant d'aller plus loin, il est donc nécessaire de mettre au point une procédure de test permettant de limiter ces deux phénomènes afin de disposer de mesures fiables.

II.1.a) Effets viscoélastiques

Les matériaux polymères ont un comportement viscoélastique, ce qui implique de prendre des précautions lors de la réalisation d'essais d'indentation. En effet, le comportement mécanique des polymères est dominé par l'ampleur des déformations et l'intensité de la contrainte, mais également par le rapport entre le temps d'observation et le temps

d'application de la contrainte ou de la déformation. On dit que leur comportement est dépendant du temps.

Ce comportement viscoélastique peut être mis en évidence grâce à un essai de fluage. Nous avons réalisé un essai d'indentation sur le substrat verre, sur le revêtement topcoat industriel et sur le revêtement MAPTMS en maintenant la force maximale (50 mN) pendant une durée de 300 s (figure III-15).

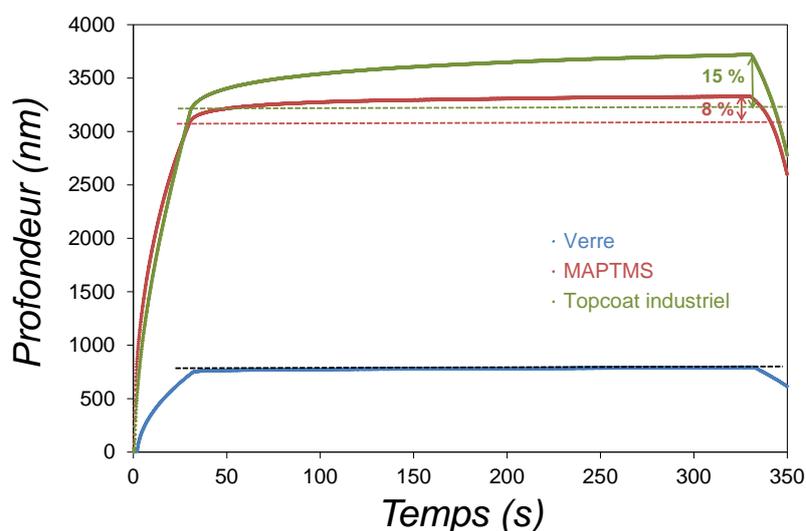


Figure III-15 : Comparaison d'essai de fluage sur le substrat verre, sur le topcoat industriel et sur le revêtement MAPTMS

On observe que la profondeur de pénétration augmente de 15 % pour le topcoat industriel et de 8 % pour le revêtement MAPTMS durant le palier, alors qu'elle reste stable dans le cas du verre. Ce phénomène de fluage fausse la mesure du module d'indentation E_{it} en altérant la pente de la partie supérieure de la courbe de décharge qui n'est plus purement élastique. Ceci va entraîner une surestimation de cette pente, voire donner une pente négative. On dit qu'il y a apparition d'un « nez ».

La décharge n'est plus alors uniquement élastique puisqu'elle présente une composante visqueuse dépendante du temps. Il est nécessaire de corriger cela en adaptant une procédure de test adéquate.

On recense principalement dans la littérature deux procédures correctives :

- **Application de plusieurs cycles de charge-décharge :**

La répétition de plusieurs cycles d'indentation permet d'éliminer tout phénomène irréversible dans la phase de décharge. Plusieurs auteurs [3,32] ont utilisé cette procédure pour déterminer les propriétés mécaniques de matériaux polymères et hybrides organiques-inorganiques. Frings [32] a montré qu'un second cycle de charge-décharge suffit à corriger les effets viscoélastiques induits par la présence du polymère dans un matériau hybride polyester-silice. Le module d'indentation est alors calculé sur la dernière courbe de décharge.

- **Correction de Tang et Ngan :**

Tang et Ngan [33] ont proposé une nouvelle procédure pour s'affranchir des effets viscoélastiques lors d'un essai de nanoindentation. Ils proposent de maintenir la force maximale durant un certain temps, puis de réaliser une décharge 10 fois plus rapide que la charge. Cette procédure permet de stabiliser le matériau durant le palier de charge et de limiter la déformation visqueuse du matériau lors de la décharge.

II.1.b) Influence du substrat

Dans le cas d'essais d'indentation sur des revêtements, il faut prendre en compte un autre paramètre important : l'effet du substrat. En effet, les propriétés mécaniques des films obtenus sont une combinaison complexe des propriétés du film et celles du substrat. Plus la profondeur de pénétration augmente, plus l'influence du substrat est importante (figure III-16).

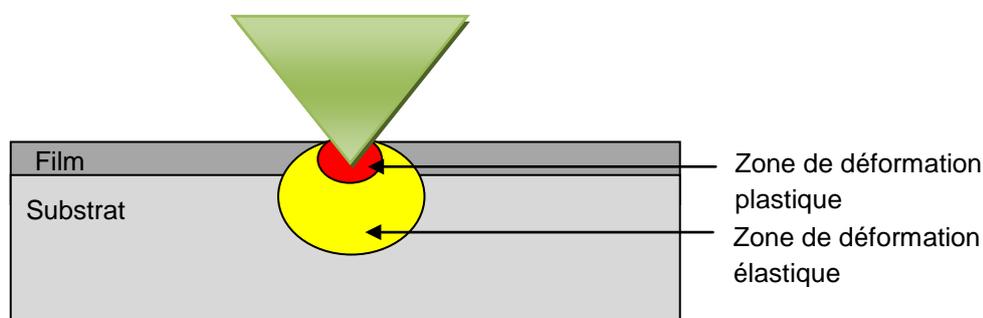


Figure III-16 : Représentation schématique des différentes zones de déformation lors d'un essai d'indentation sur film

La zone de déformation élastique est plus importante que la zone de déformation plastique. Le module sera donc davantage affecté par le substrat que la dureté. Ainsi, il est nécessaire de prendre des précautions lorsqu'il s'agit de déterminer les propriétés mécaniques des revêtements par indentation. Dans la pratique, il est généralement admis que pour une profondeur de pénétration inférieure à 10 % de l'épaisseur du revêtement, il n'y a pas d'influence du substrat.

Il existe deux méthodes permettant de s'affranchir de l'influence du substrat :

- On peut déterminer les propriétés mécaniques (E_{it} et H_{it}) en fonction de la profondeur de pénétration. Il est alors possible d'extrapoler les courbes $E = f(h_c)$ et $H = f(h_c)$ lorsque $\frac{h_c}{e} \rightarrow 0$, e étant l'épaisseur du revêtement.
- Il existe des modèles permettant de déconvoluer les propriétés mécaniques (E_{it} et H_{it}) du film et du substrat. Mencik *et al.* présentent un modèle permettant de déterminer le module élastique d'un film mince [34]. Ce modèle, par ailleurs utilisé par Mammeri [35] a été appliqué à nos matériaux. Nous avons choisi d'utiliser une loi de comportement de type exponentielle réciproque dont l'expression est donnée par l'équation (13).

$$\frac{1}{E_{it}} = \frac{1}{E_s} + \left(\frac{1}{E_f} - \frac{1}{E_s} \right) \cdot \exp\left(-\beta \cdot \frac{h_c}{e} \right) \quad (13)$$

E_{it} , E_s et E_f représentent respectivement le module d'indentation {substrat + film}, le module du substrat et le module du film. Les deux inconnues de l'équation (13) sont déterminées en traçant le graphe $\ln\left(\frac{1}{E_{it}} - \frac{1}{E_s}\right) = f\left(\frac{h_c}{e}\right)$.

β constitue l'opposé de la pente de ce tracé alors que le module élastique du film est calculé à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

Il existe également dans la littérature un modèle permettant de déconvoluer la dureté du film de celle du substrat. Bhattacharya et Nix [36] ont proposé la loi suivante:

$$H_{it} = H_s + (H_f - H_s) \cdot \exp\left[-\alpha \cdot \left(\frac{h_c}{e}\right)^n \right] \quad (14)$$

Dans cette expression, $n=1$ si le film est plus dur que le substrat et $n=2$ si le substrat est plus dur que le film. Dans notre étude, nous prendrons $n=2$ puisque les dépôts seront réalisés sur un substrat verre.

II.1.c) Choix d'une procédure de test

Nous avons décidé, pour l'étude des propriétés mécaniques par indentation instrumentée, d'utiliser une procédure de *charge-palier-décharge rapide* selon les recommandations de Tang et Ngan [33]. La montée en charge est réalisée pendant 30 s, puis une pause à F_{max} est réalisée durant 60 s et la décharge est réalisée en 3 s (figure III-17).

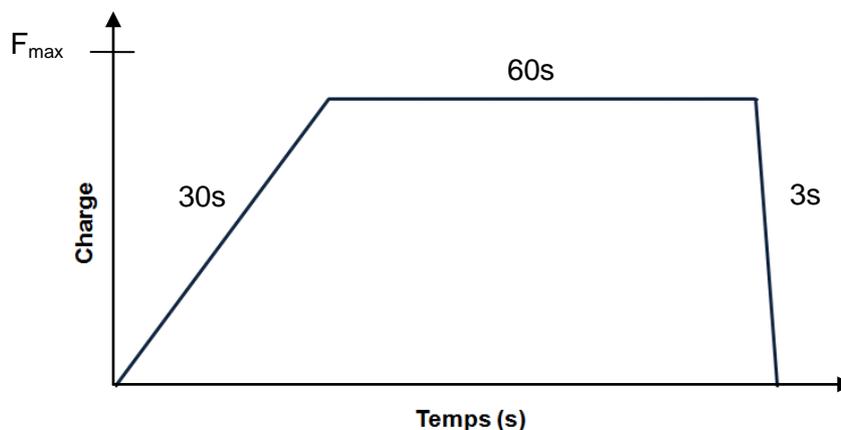


Figure III-17 : Représentation de la procédure de test sélectionnée

Cette procédure a été appliquée à tous les matériaux étudiés et a permis d'éviter l'apparition d'un « nez » au début de la courbe de décharge. La figure III-18 compare un essai d'indentation mené suivant un cycle de *charge-décharge* classique avec un essai d'indentation mené avec la procédure de test sélectionnée. Ces essais ont été réalisés sur les revêtements MAPTMS et le topcoat industriel déposés sur un substrat verre.

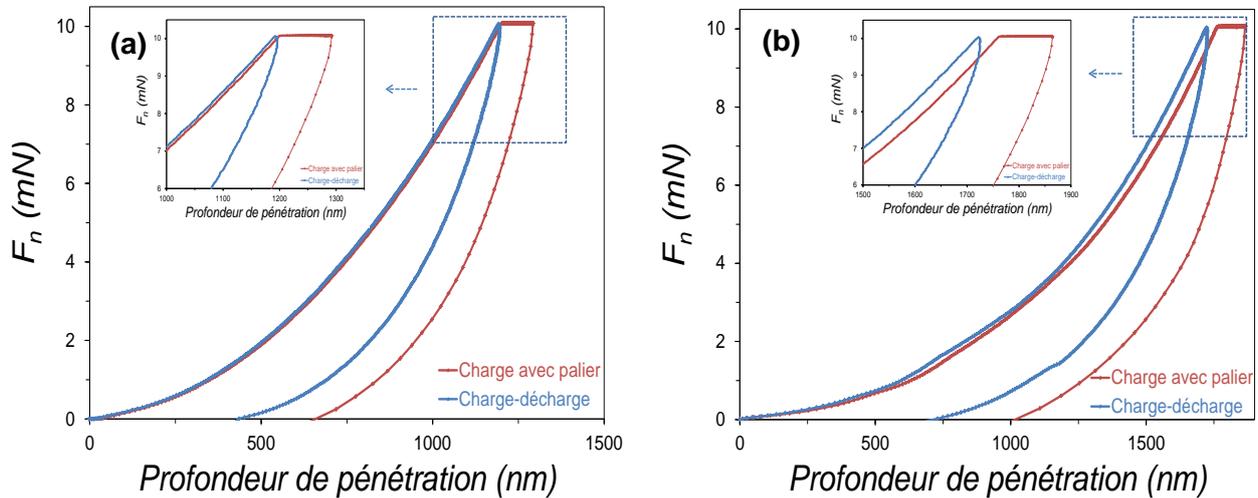


Figure III-18 : Comparaison d'une procédure de « charge-décharge » et de « charge-palier-décharge rapide » (a) sur topcoat industriel et (b) sur revêtement MAPTMS

La procédure de test étant verrouillée, nous avons pu caractériser les propriétés mécaniques de tous les revêtements en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ceci permettra d'étudier l'influence du substrat.

Dans la pratique, nous réaliserons des essais d'indentation à différentes forces maximales (5mN – 10 mN – 25 mN – 50 mN – 100 mN – 200 mN). 5 essais seront réalisés pour chaque valeur de charge afin de s'assurer de la bonne répétabilité des mesures. La distance séparant deux indents est égale à 50 fois la profondeur maximale de pénétration.

Il suffira alors d'extrapoler ces courbes lorsque $\frac{h_c}{e} \rightarrow 0$, comme nous l'avons décrit dans le paragraphe précédent, pour obtenir les valeurs de module et de dureté du revêtement. Nous allons également appliquer les modèles de déconvolution de Mencik *et al.* pour le module, et de Bhattacharya et Nix pour la dureté.

II.2 Résultats

II.2.a) Propriétés mécaniques du topcoat industriel organique

Les essais d'indentation menés sur le topcoat industriel à différentes profondeurs de pénétration ont permis de déterminer l'évolution du module d'indentation et de la dureté d'indentation en fonction de la profondeur relative de pénétration (figure III-19). Un coefficient de Poisson de 0,35 a été appliqué, qui constitue une valeur classique pour les polymères.

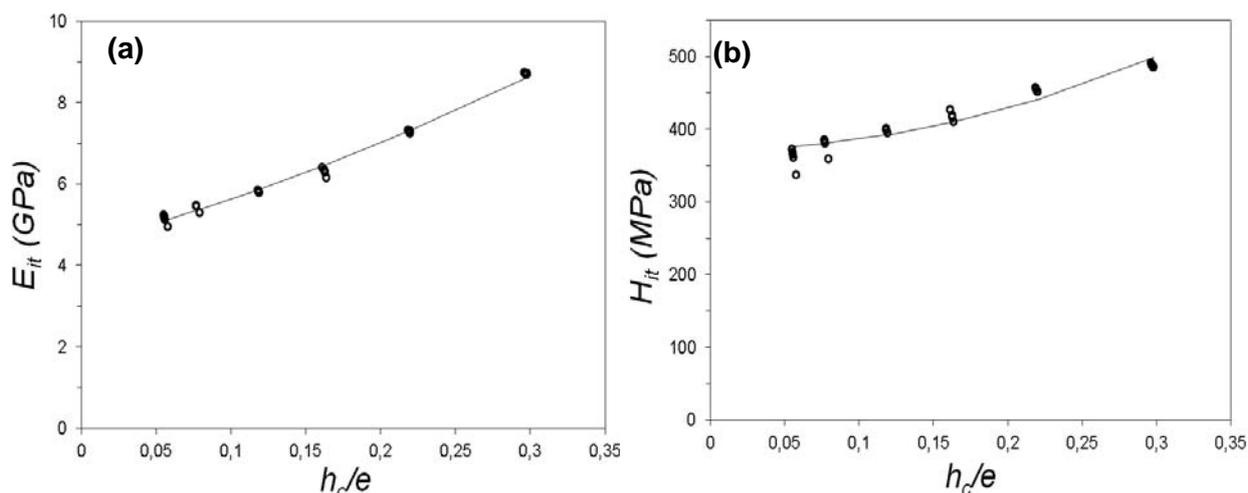


Figure III-19 : Evolution (a) du module d'indentation et (b) de la dureté d'indentation en fonction de la profondeur relative de pénétration pour le topcoat industriel organique déposé sur un substrat verre – Les tracés continus correspondent aux modèles de déconvolution « exponentiels réciproques » utilisés

Premièrement, une augmentation des propriétés mécaniques est observée lorsque la profondeur relative de pénétration augmente. Cet effet est attribué à une forte influence du substrat (verre). Nous constatons également que les propriétés ne sont pas rigoureusement constantes pour $h_c/e < 0,1$, profondeur pour laquelle l'influence du verre n'existe plus. Le même phénomène a été constaté en appliquant un temps de pause de 300 s, ce qui élimine l'hypothèse de l'influence de la viscosité du matériau. Nous supposons donc qu'il existe un léger gradient de propriétés en profondeur, attribuable à un gradient de degré de polymérisation du polymère acrylate.

Afin d'extraire les caractéristiques du film de celles du complexe {substrat-film}, nous avons calculé les valeurs de module et dureté pour les plus faibles valeurs de h_c/e (valeur moyenne pour $h_c/e < 0,1$), ainsi que par l'application des modèles de déconvolution. Ces modèles sont applicables tant qu'aucun endommagement n'intervient lors de la charge, ce qui est le cas ici. L'ensemble des résultats, pour le topcoat industriel, sont regroupés dans le tableau III-6.

	Module élastique		Dureté	
	E_{it} (GPa)	E_f (GPa)	H_{it} (MPa)	H_f (MPa)
Topcoat industriel	$5,1 \pm 0,1$	4,5	361 ± 15	372

Tableau III-6 : Valeurs de module et de dureté d'indentation obtenus par indentation à faible profondeur de pénétration (E_{it}) et par simulation (loi « exponentielle réciproque ») (E_f)

II.2.b) Propriétés mécaniques des revêtements hybrides

La même démarche a été adoptée pour la caractérisation des revêtements hybrides préparés par voie sol-gel. Nous considérons en première approximation que tous les films hybrides, qui sont de même nature, ont un comportement viscoélastique équivalent. Leurs propriétés mécaniques seront influencées de la même manière par la procédure de test (palier), nous pouvons donc les comparer. Nous avons appliqué un coefficient de Poisson de 0,225 pour ces revêtements, en s'inspirant des travaux de Hu *et al.* [10] qui ont étudié exactement le même type de matériaux hybrides.

La figure III-20 présente l'évolution du module et de la dureté d'indentation pour les revêtements MAPTMS et MAPTMS/TEOS en fonction de la profondeur relative de pénétration.

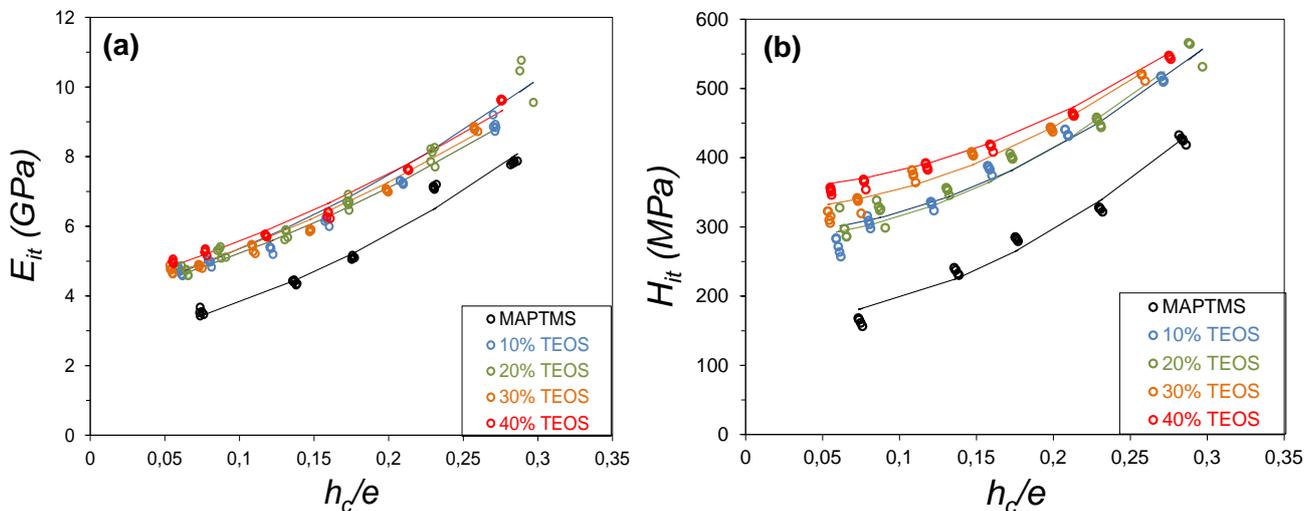


Figure III-20 : Evolution (a) du module d'indentation et (b) de la dureté d'indentation en fonction de la profondeur relative de pénétration pour les revêtements hybrides sol-gel déposés sur un substrat verre - Les tracés continus correspondent aux modèles de déconvolution « exponentiels réciproques » utilisés

L'augmentation des propriétés mécaniques en fonction de la profondeur relative de pénétration est logiquement retrouvée ; elle est due à l'influence du verre utilisé comme substrat. Ici aussi, nous attribuons la diminution des propriétés pour $h_c/e < 0.1$ à un gradient de propriétés provenant certainement d'un gradient de degré de polymérisation.

Une différence importante est également notée entre les courbes relatives au revêtement MAPTMS et les courbes relatives aux revêtements binaires MAPTMS/TEOS.

Les caractéristiques des films ont été calculées expérimentalement pour les plus faibles valeurs de h_c/e d'une part, et par l'application des modèles de déconvolution d'autre part. La figure III-21 présente ces résultats exprimés en fonction du pourcentage massique de TEOS utilisé lors de la synthèse sol-gel.

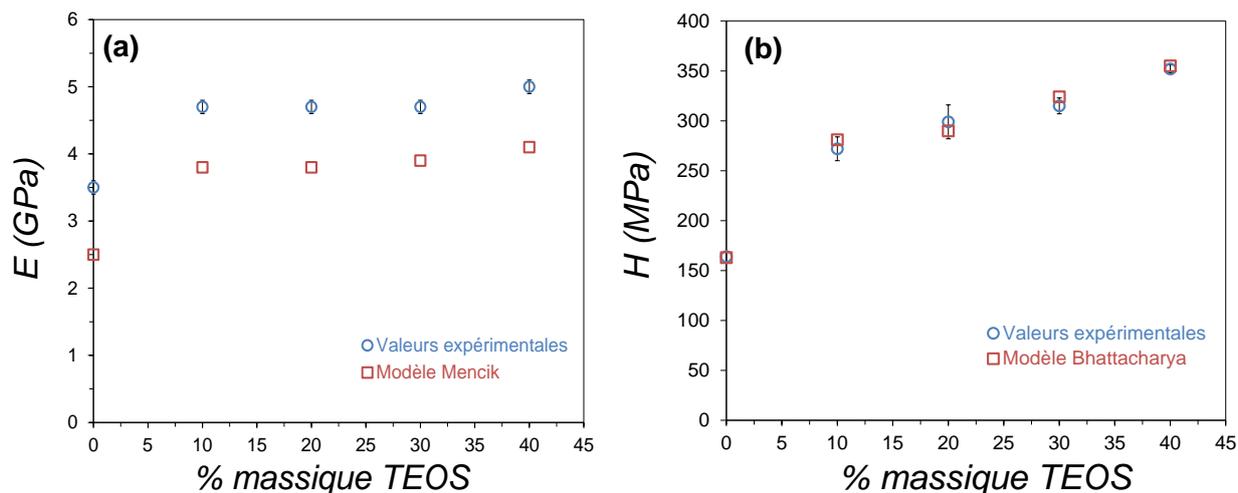


Figure III-21 : Evolution (a) du module élastique et (b) de la dureté en fonction du % massique de TEOS déterminés expérimentalement et par l'application des modèles de déconvolution

Les résultats issus des valeurs expérimentales et des modèles de déconvolution décrivent le même phénomène : l'introduction de TEOS dans le sol de MAPTMS conduit à l'augmentation du module élastique de la dureté d'indentation du revêtement hybride.

L'augmentation du module élastique est prononcée dès l'introduction de 10 % de TEOS. Au-delà de 10 % de TEOS, la valeur du module reste relativement stable. On note une différence entre les valeurs expérimentales et celles obtenues grâce au modèle de Mencik, mais leur évolution reste la même.

Concernant la dureté des films hybrides, l'augmentation est également très prononcée dès l'introduction de 10 % de TEOS. Au-delà de 10 % de TEOS, la dureté continue d'augmenter pour atteindre une valeur d'environ 350 MPa pour 40 % de TEOS. On note ici une très bonne adéquation entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques obtenues grâce au modèle de Bhattacharya.

Sur la figure III-22, nous avons comparé nos valeurs de module et de dureté à celles obtenues par Hu [10] et Bautista [11] pour des revêtements MAPTMS et MAPTMS/TEOS.

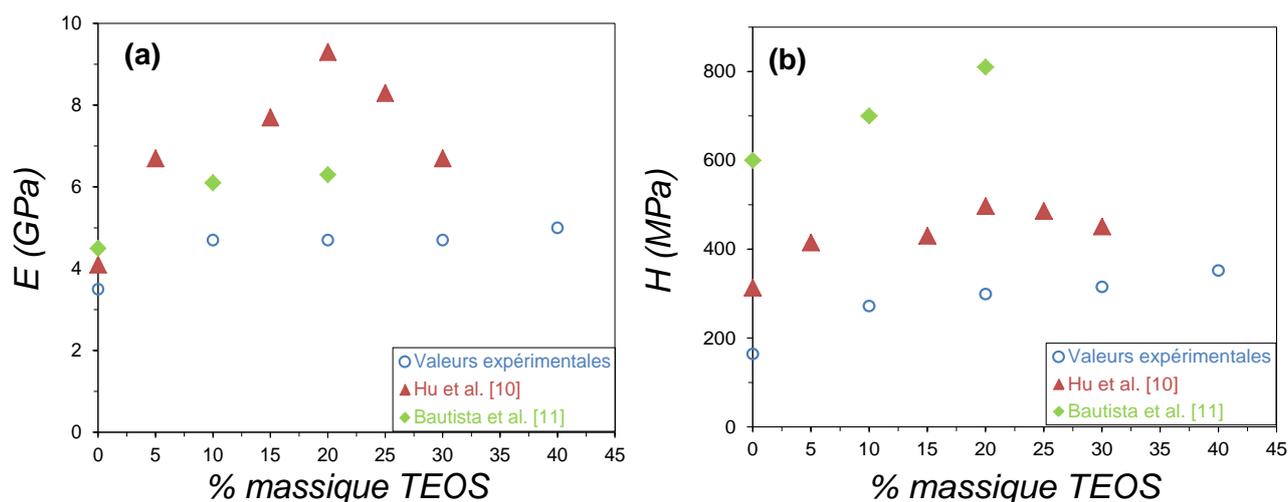


Figure III-22 : Evolution (a) du module élastique et (b) de la dureté en fonction du % massique de TEOS – Comparaison des résultats de nos travaux avec ceux de la littérature [10,11]

Les valeurs de module et de dureté de nos revêtements sont plus faibles que celles de la littérature. Hu *et al.* ont soumis les revêtements à une longue cuisson thermique (cf. tableau III-2) qui permet une condensation du matériau hybride après dépôt et explique les propriétés mécaniques plus élevées. Bautista *et al.* en revanche ont réalisé un durcissement sous irradiation UV uniquement. Le procédé de préparation des sols n'est pas précisément décrit, il est donc difficile d'expliquer les valeurs plus élevées de module et de dureté.

Il faut aussi préciser que les valeurs de module et de dureté du vernis industriel et des films hybrides ne peuvent pas rigoureusement être comparées. Il s'agit de matériaux présentant des comportements visqueux différents, la procédure de test a donc une influence différente sur la mesure du module élastique et de la dureté.

II.3 Conclusion : corrélation « Structure-Propriétés »

Le **Chapitre II**, dédié à la caractérisation structurale des systèmes sol-gel, nous a permis d'avoir des informations sur la microstructure de ces systèmes à l'état liquide et à l'état solide. Nous avons vu que l'organisation des structures T était peu affectée par la présence du TEOS. En revanche, ce dernier induit la formation de structures siloxanes dont l'état de condensation dépend de sa teneur.

La présence des structures siloxanes Q formées à partir de l'homopolymérisation du TEOS dans le sol est donc responsable de l'augmentation des propriétés mécaniques des revêtements hybrides obtenus à partir du MAPTMS. Après durcissement, ces structures se condensent et jouent le rôle d'espaceur au sein du matériau hybride, en empêchant les structures fermées T de se condenser davantage entre elles. En absence de TEOS, les polyèdres SSQO se lient entre elles pour donner un revêtement contraint.

Le TEOS joue le rôle d'agent « renforçant ». Ces hypothèses sont confortées par le fait que les structures T formées dans le sol MAPTMS et celles formées dans les sols MAPTMS/TEOS présentent une organisation voisine, et se différencient uniquement par leur « degré de fermeture ». Cette légère différence ne peut expliquer à elle seule les variations importantes de propriétés mécaniques.

Par ailleurs, plus le pourcentage massique de TEOS est élevé, plus la proportion et la condensation de ces structures siloxanes sont importantes. Ceci a pour effet d'augmenter la dureté du revêtement hybride, mais a peu d'effet sur le module élastique.

Nous proposons donc une corrélation différente de celle émise dans la littérature. Les hypothèses avancées dans la littérature mettent en jeu le critère de « degré de condensation » pour expliquer l'augmentation des propriétés mécaniques en présence de TEOS. Selon Bautista *et al.* [11], la fermeture des structures SSQO en présence de TEOS explique ce renforcement.

Nous ne pouvons nier que l'introduction de TEOS permette d'augmenter la fonctionnalité des espèces du sol, donc le degré de condensation du revêtement final. Nous avons cependant montré qu'en présence de TEOS, les structures fermées T présentaient un état de condensation similaire voire inférieur comparativement au revêtement sans TEOS. L'hypothèse avancée par Bautista *et al.* [11] est donc remise en cause.

Les propriétés mécaniques de ces films hybrides ne sont pas gouvernées par l'avancement de la condensation des structures T. Le critère de « degré de condensation » ne semble pas pertinent dans ce cas pour expliquer le renforcement mécanique des films binaires MAPTMS/TEOS. En revanche, nous avons montré que ***l'organisation du réseau inorganique*** constitue le paramètre prépondérant. Nous introduisons donc un « critère d'organisation », qui explique le renforcement mécanique des revêtements hybrides MAPTMS/TEOS.

III. Etude du comportement à la rayure des systèmes de vitrification industriel et hybrides sol-gel

III.1 Evaluation de la résistance à la rayure avec le *Nanoscratch Tester*

Des essais de rayure ont été menés sur des systèmes de vitrification déposés sur substrat verre. Ces essais permettent de comparer la résistance à la rayure des différents systèmes de vitrification et de comparer leurs performances.

Nous présentons dans ce paragraphe les essais de rayures réalisés avec le *Nanoscratch Tester* (CSM Instruments). Cet appareil permet de réaliser des rayures à force et vitesse contrôlées. La pointe utilisée est une pointe conique à extrémité sphérique en diamant. L'angle de cône vaut 90° et le rayon de courbure de l'extrémité sphérique est de $2\ \mu\text{m}$ (détails en Annexe VI). Nous avons mené des essais de rayure à force progressive à température ambiante pour lesquels nous avons fixé :

- Force normale initiale = $0,3\ \text{mN}$
- Force normale finale = $80\ \text{mN}$
- Vitesse de rayure = $2\ \text{mm/min}$
- Longueur de la rayure = $500\ \mu\text{m}$

III.1.a) Mode d'endommagement des différents topcoats

Afin d'évaluer la résistance à la rayure conférée par chacun des topcoats, notre analyse s'est portée uniquement sur l'apparition du premier endommagement. Il s'agit donc de détecter et mesurer les charges critiques dans chaque cas.

i) Vitrificateur intégrant le topcoat industriel organique

Lorsque la référence industrielle est utilisée en topcoat, un seul type d'endommagement intervient lors des essais de rayure. Il s'agit de l'apparition de fissures sur le topcoat. La figure III-23 présente les images de la rayure sur le système vitrificateur intégrant un topcoat industriel de $13,6\ \mu\text{m}$ d'épaisseur.



Figure III-23 : Essai de rayure sur le système intégrant le topcoat industriel organique - Observation par microscopie optique (a) de la rayure entière ($730\ \mu\text{m} \times 260\ \mu\text{m}$) et (b) de la zone d'apparition des fissures ($72\ \mu\text{m} \times 54\ \mu\text{m}$)

Dans un premier temps, la pointe s'enfonce dans le matériau en engendrant une déformation élastoplastique du topcoat qui explique la formation d'un sillon après son passage (comportement ductile). Puis, lorsque la force normale atteint un seuil appelé *charge critique*, des fissures apparaissent provoquant un accident sur la courbe de pénétration de la pointe (figure III-24).

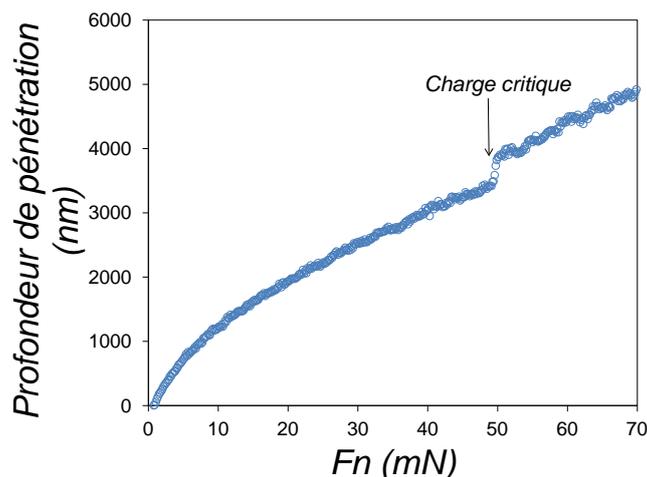


Figure III-24 : Evolution de la profondeur de pénétration de la pointe en fonction de la force normale appliquée durant la rayure sur le topcoat industriel à $e=13,6 \mu\text{m}$

Il est alors possible de déterminer la charge critique du revêtement en identifiant la force normale pour laquelle intervient l'accident sur la courbe ou encore par corrélation d'image. Dans le cas du topcoat industriel, cette charge critique vaut 47 mN pour une épaisseur de $13,6 \mu\text{m}$. Quelque soit l'épaisseur du topcoat industriel, on remarque que le mode d'endommagement est le même, c'est-à-dire la fissuration.

ii) Vitrificateur intégrant le topcoat hybride MAPTMS seul

Nous avons observé que l'utilisation en topcoat du revêtement hybride obtenu à partir du MAPTMS seul confère au système une très faible résistance à la rayure. En effet, dès la charge initiale (0,3 mN), un endommagement apparaît sur le topcoat. La figure III-25 montre les images d'une rayure réalisée sur un système vitrificateur intégrant le topcoat MAPTMS à $13 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

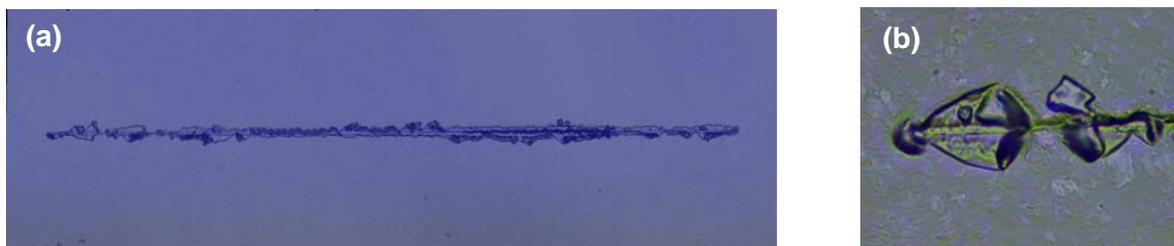


Figure III-25 : Essai de rayure sur le système intégrant le topcoat MAPTMS seul - Observation par microscopie optique (a) de la rayure entière ($730 \mu\text{m} \times 260 \mu\text{m}$) et (b) de la zone de début de rupture ($72 \mu\text{m} \times 54 \mu\text{m}$)

Ce revêtement hybride présente un comportement fragile et subit un endommagement sévère qui semble être constitué d'une combinaison d'écaillage et de fissuration. Les performances en rayure du revêtement MAPTMS sont donc beaucoup plus faibles que celles du topcoat industriel avec le dispositif utilisé.

iii) Vitrificateur intégrant le topcoat hybride binaire MAPTMS/TEOS (90/10)

Un comportement légèrement différent est observé lorsque 10 % massique de TEOS sont introduits dans le sol de MAPTMS. Une phase de déformation sans rupture existe dans ce cas, mais le premier endommagement intervient très tôt (environ 1 mN) et semble correspondre à un écaillage du topcoat (figure III-26).

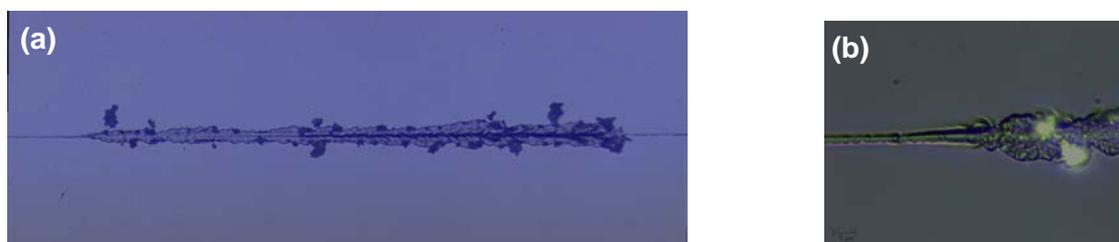


Figure III-26 : Essai de rayure sur le système intégrant le topcoat MAPTMS/TEOS (90/10) - Observation par microscopie optique (a) de la rayure entière (730 µm x 260 µm) et (b) de la zone de début de rupture (72 µm x 54 µm)

L'introduction de TEOS à hauteur de 10 % ne suffit pas pour améliorer de façon significative la résistance à la rayure déterminée à l'aide de ce dispositif. Le revêtement hybride présente toujours des performances très inférieures à celles du topcoat industriel.

iv) Vitrificateur intégrant les topcoats hybrides binaires MAPTMS/TEOS (TEOS ≥ 20%)

Le comportement en rayure des revêtements hybrides est différent dès que le pourcentage massique de TEOS est supérieur ou égal 20 %. Les endommagements sont observés pour des forces normales plus élevées que les autres revêtements hybrides et correspondent à la fissuration du topcoat (figure III-27).



Figure III-27 : Essai de rayure sur le système intégrant le topcoat MAPTMS/TEOS (80/20) - Observation par microscopie optique (a) de la rayure entière (730 µm x 260 µm) et (b) de la zone d'apparition des fissures (72 µm x 54 µm)

Le comportement de ces revêtements hybrides se rapproche davantage de celui du topcoat industriel. L'existence d'un sillon traduit le comportement ductile du topcoat. Au vu des rayures entières présentées sur les figures III-23.a) et III-26-a), il semble que le retour élastique soit plus important pour le topcoat industriel. Cependant, la comparaison des profondeurs résiduelles après rayure n'a pas permis de dégager de différences notables. Les modes de déformation seront étudiés dans le paragraphe III.2 grâce à l'observation *in situ*.

III.1.b) Comparaison des charges critiques

La première charge critique est relevée pour l'ensemble des topcoats déposés avec une épaisseur comprise entre 10 μm et 15 μm (figure III-28). Les endommagements interviennent pour des profondeurs de pénétration comprises entre 3,5 μm et 6 μm environ. Nous considérons donc que l'influence du verre est négligeable. Les résultats du topcoat MAPTMS ne sont pas reportés puisqu'un endommagement intervient dès la charge initiale de 0,3 N.

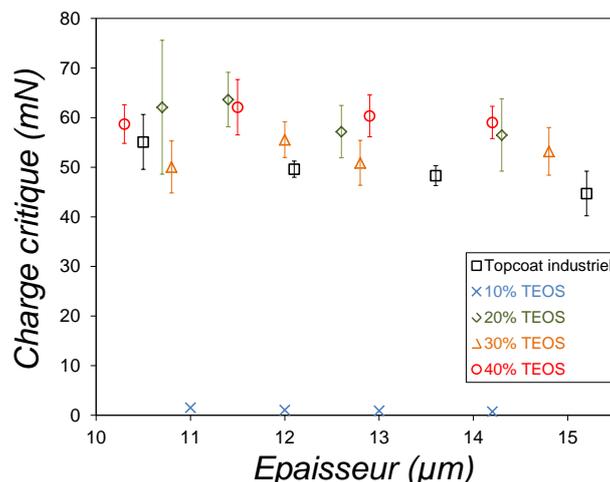


Figure III-28 : Evolution de la première charge critique en fonction de l'épaisseur pour chaque topcoat étudié

Nous retrouvons logiquement une très faible charge critique lorsque le revêtement sol-gel comprenant 10 % de TEOS est utilisé en topcoat. Concernant les autres revêtements, les charges critiques sont comprises entre 45 mN et 65 mN sur la plage d'épaisseur étudiée. Il est intéressant de constater que les charges critiques de tous les revêtements hybrides ayant %TEOS ≥ 20 % sont supérieures ou égales à celles du topcoat industriel. En considérant les écarts-types, nous pouvons considérer que les performances en rayure de ces revêtements hybrides et celles du topcoat industriel sont proches.

Comme souligné dans les rappels bibliographiques, la simple détermination des charges critiques ne permet pas de décrire le comportement en rayure des revêtements. Nous pouvons conclure qu'avec le dispositif expérimental et la procédure utilisée, les seuils d'endommagement (fissuration) des revêtements hybrides à 20 %, 30 % et 40 % de TEOS sont similaires aux seuils d'endommagement (fissuration) du topcoat industriel lorsqu'ils sont intégrés dans un système de vitrification. Nous présentons dans le paragraphe suivant une étude plus précise grâce à l'observation *in situ* des rayures.

III.2 Etude du comportement à la rayure du vitrificateur industriel et d'un vitrificateur hybride par observation *in situ*

Les essais de rayure réalisés avec le *Nanoscratch Tester* ont permis de déterminer les charges critiques mais ne donnent pas d'information sur le mode de déformation des vernis. Les essais de micro-rayure présentés dans ce paragraphe ont été réalisés à l'Institut Charles Sadron grâce à un dispositif développé par Gauthier *et al.* [18] permettant l'observation *in situ*. Le comportement à la rayure du système de vitrification industriel a été étudié et comparé à celui d'un système comprenant un topcoat hybride. Sur la base des résultats précédents, nous avons choisi les configurations suivantes :

- Un vitrificateur comprenant le topcoat industriel déposé à deux épaisseurs différentes : 11,5 μm et 15 μm .
- Un vitrificateur comprenant le topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20) déposé à deux épaisseurs différentes : 11,5 μm et 14,5 μm .

III.2.a) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental étudié, appelé « *micro-visio-scratch* » a été développé au laboratoire « Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères » de l'Institut Charles Sadron (Strasbourg). L'échantillon est placé sur une table de déplacement motorisé et la pointe (immobile) est mise en contact avec la surface de l'échantillon. Un système de capteurs de force enregistre les composantes normale et tangentielle de la force, alors qu'une caméra CCD, placée sous l'échantillon, permet de suivre le contact échantillon/pointe durant l'essai de rayure. Le dispositif expérimental est présenté en Annexe VI.

Il est ainsi possible, pour des échantillons transparents, d'observer le contact en temps réel (champ visuel de 520 μm x 390 μm). Ceci est un véritable avantage par rapport à la majorité des autres dispositifs qui utilisent une observation *post-mortem*, puisque l'analyse de l'aire de contact permet la détermination de la déformation moyenne dans le contact notamment.

La pointe utilisée pour nos essais est une pointe conique à extrémité sphérique en diamant caractérisée par un angle du cône de $\Theta=60^\circ$ et un rayon de la sphère de $R=116 \mu\text{m}$.

Nous avons réalisé des essais à force normale constante et à vitesse constante pour chaque échantillon. La vitesse de rayure est fixée à 33 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) et la température d'essai est la température ambiante. Un essai de rayure comprend typiquement dix paliers de force normale constante, celle-ci étant comprise entre 0,1 N et 2,5 N environ (figure III-29). Les capteurs de force ont une précision meilleure que 1%.

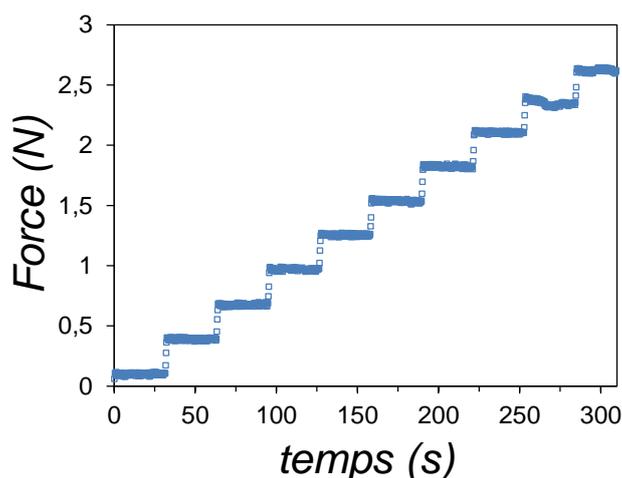


Figure III-29 : Exemple de pilotage utilisé lors d'un essai de rayure mené en 10 paliers à vitesse constante ($33 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

III.2.b) Dimensions et aire de contact

Le rayon de contact a est d'abord mesuré par analyse d'image. La profondeur d'enfoncement de la pointe h est alors donnée en fonction de a , du rayon de la pointe R et l'angle de cône θ par la relation :

$$h = R - \sqrt{R^2 - a^2} \quad (15)$$

Ceci reste vrai tant que l'échantillon est uniquement en contact avec l'extrémité sphérique de la pointe. Pour des forces normales plus élevées, l'extrémité sphérique peut entièrement pénétrer dans l'échantillon, la partie conique est alors en contact avec celui-ci. Cette transition est définie par un rayon limite a_0 :

$$a_0 = R \cos \theta \quad (16)$$

Pour $a > a_0$ ($= 58 \mu\text{m}$ dans notre cas), la profondeur de pénétration h sera alors donnée par la relation :

$$h = \frac{a - a_0}{\tan \theta} + R - \sqrt{R^2 - a_0^2} \quad (17)$$

La déformation dans le contact des différents vernis est suivie grâce à la détermination de l'angle de retour ω défini dans les rappels bibliographiques. Cette méthode permet d'identifier trois domaines de déformations différents (figure III-8) : le domaine élastique, le domaine élastoplastique et le domaine plastique.

Pour les essais réalisés sur nos échantillons, les géométries de contact observées ont été associées au domaine élastique et au domaine élastoplastique. La figure III-30 présente un

exemple d'observation *in situ* d'un essai de rayure réalisé sur un vitrificateur dont le topcoat est le revêtement hybride MAPTMS/TEOS (80/20) à 14,5 μm d'épaisseur.

Le contact élastique (a) se caractérise par un taux de plasticité nul. Il peut être qualifié ici de contact viscoélastique. En effet, le contact présente une légère dissymétrie traduisant le recouvrement immédiat du sillon. Le contact élastoplastique (b) se caractérise par la présence de déformations élastiques et plastiques sous le contact. Ce dernier est partiellement dissymétrique et le sillon restera dans ce cas visible. Il peut être qualifié de contact viscoélastique-plastique. Des bourrelets latéraux apparaissent également.

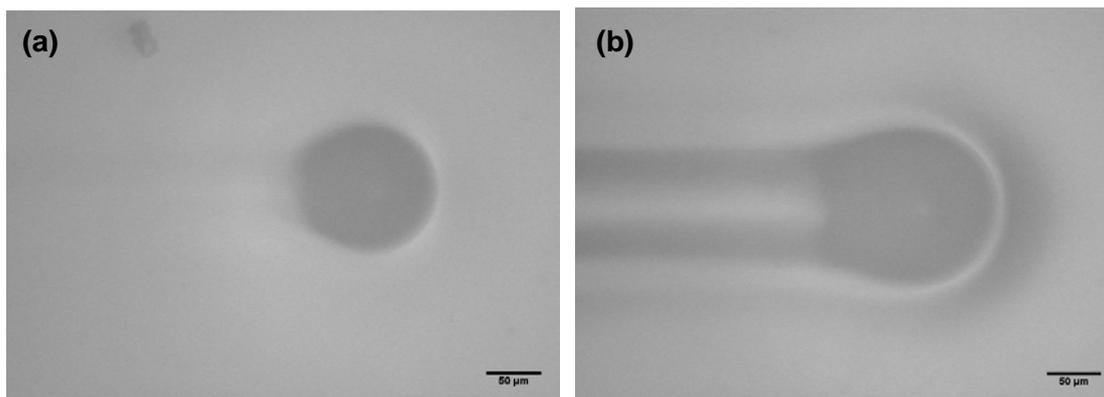


Figure III-30 : Observation (a) d'un contact viscoélastique et (b) d'un contact viscoélastique-plastique lors d'un essai de glissement-rayure sur le vitrificateur intégrant le topcoat hybride ($e=14,5 \mu\text{m}$)

Quel que soit l'épaisseur et quel que soit le topcoat utilisé (industriel ou hybride), les mêmes types de déformations *in situ* sont identifiées.

III.2.c) Analyse des domaines de déformation

Une analyse d'image a été réalisée pour déterminer l'angle de retour et le rayon de contact pour tous les vitrificateurs quel que soit le niveau de déformation. Le rayon de contact a correspond à la moitié de la largeur du contact. Un exemple de traitement est présenté sur la figure III-31.

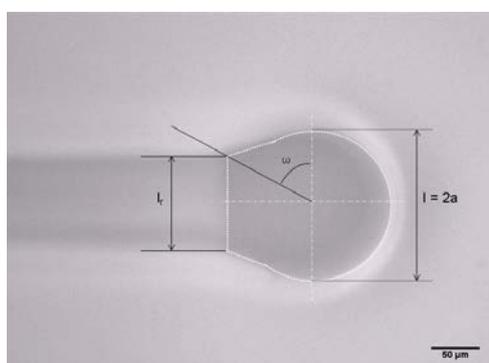


Figure III-31 : Image de l'aire réelle de contact et détermination des dimensions caractéristiques du contact

Nous avons tracé l'évolution de l'angle de retour ω en fonction de la déformation moyenne dans le contact ε défini simplement par le rapport a/R (figure III-32). Pour un contact élastique, l'angle ω vaut $\pi/2$ et décroît dès qu'un sillon apparaît à l'arrière du contact (apparition de la plasticité). Nous avons regroupé d'une part les vitrificateurs possédant un topcoat de 14-15 μm (dit « forte épaisseur »), et d'autre part les vitrificateurs possédant un topcoat de 11,5 μm (dit « faible épaisseur »).

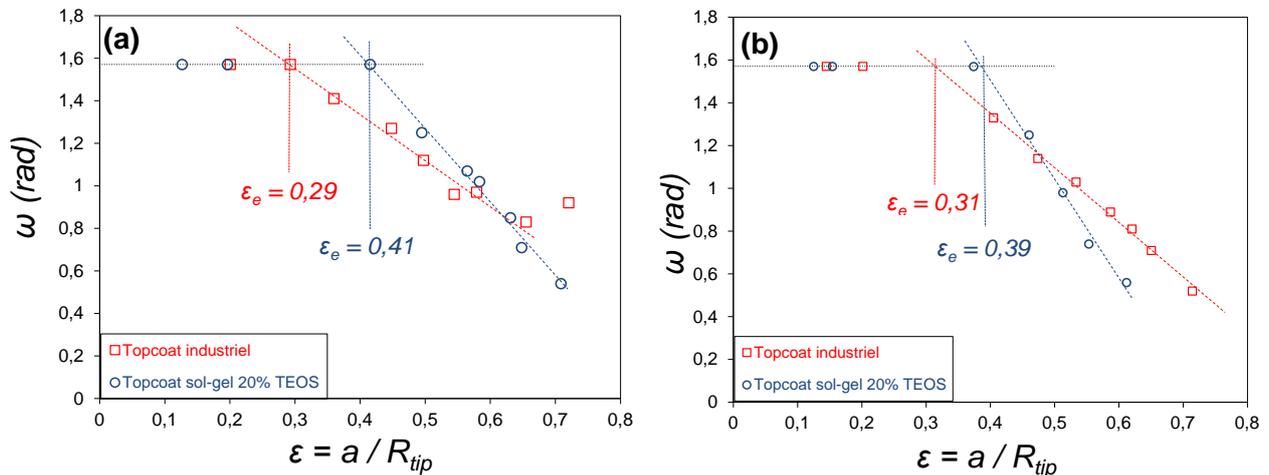


Figure III-32 : Evolution de l'angle de retour en fonction de la déformation moyenne dans le contact pour (a) une « forte épaisseur » et (b) une « faible épaisseur » de topcoat

Quel que soit le topcoat utilisé et quel que soit l'épaisseur, deux domaines de déformation sont clairement identifiés. Il s'agit du domaine élastique où ω vaut $\pi/2$, et du domaine élastoplastique où ω décroît lorsque la déformation dans le contact augmente. La transition entre ces deux domaines permet de définir une déformation ε_e qui correspond à la fin du contact élastique (limite élastique).

Pour une « forte épaisseur » (14-15 μm), l'utilisation du topcoat hybride permet une augmentation significative de la limite élastique. En effet, lorsque la référence industrielle est utilisée, la limite élastique vaut $\varepsilon_e = 0,29$. Cette valeur atteint $\varepsilon_e = 0,41$ lorsque le revêtement hybride est en topcoat.

De plus, un pseudo-palier est observé pour une déformation de $\varepsilon \approx 0.65-0.70$ dans le cas du topcoat industriel. L'apparition d'une cloque frontale (figure III-33) peut expliquer ce changement de comportement. Nous supposons que la pointe, en poussant le film en une cloque frontale, augmente la tension à l'arrière du contact et provoque une décharge élastique plus importante. L'angle de retour ω est par conséquent plus élevé par rapport à un cas où la plasticité aurait été augmentée.

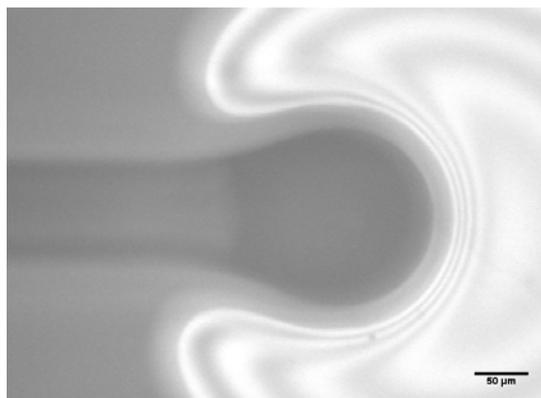


Figure III-33 : Apparition d'une cloque frontale pour $\varepsilon=0.65-0.70$ lors de l'essai de glissement-rayure sur le vitrificateur intégrant le topcoat industriel à $e=15 \mu\text{m}$

Lorsque le topcoat présente une « faible épaisseur » ($11,5 \mu\text{m}$), les conclusions sont les mêmes que précédemment : l'utilisation du revêtement hybride permet d'augmenter sensiblement la limite élastique ε_e par rapport au vitrificateur intégrant le vernis industriel. Les valeurs de limite élastique sont sensiblement comparables au domaine des « fortes épaisseurs ». Le tableau III-7 reprend l'ensemble des valeurs de ε_e .

	Domaine de « faible épaisseur » ($e=11\mu\text{m}$)	Domaine de « forte épaisseur » ($e=14-15\mu\text{m}$)
Topcoat industriel	0,31	0,29
Topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20)	0,39	0,41

Tableau III-7 : Valeurs de déformation à la limite élastique ε_e pour l'ensemble des vitrificateurs étudiés

Ainsi, la plasticité, donc l'apparition d'un sillon, interviendra pour des déformations plus importantes si le topcoat industriel est remplacé par le topcoat hybride. Le choix d'un revêtement hybride MAPTMS/TEOS (80/20), préparé par voie sol-gel, confère donc au système de vitrification une meilleure résistance à la rayure

III.2.d) Coefficients de frottement

Les essais de rayure réalisés au « *micro-visio-scratch* » permettent, grâce à des capteurs de force, la mesure de la force normale et de la force tangentielle. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution du frottement apparent, défini par le rapport F_t/F_n , dans l'équation (11), en fonction de la déformation moyenne dans le contact (figure III-34).

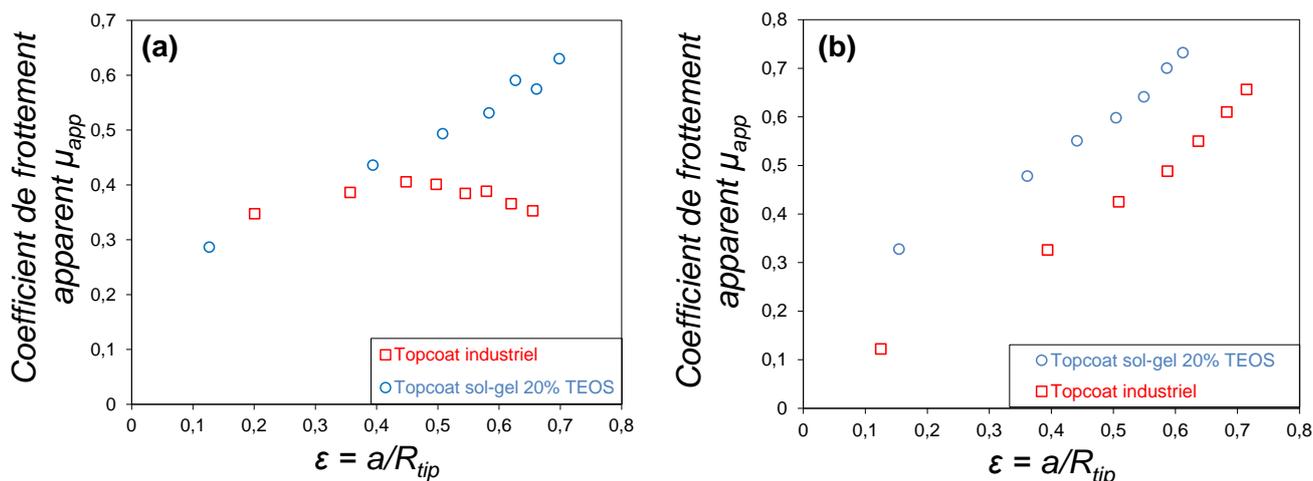


Figure III-34 : Evolution du coefficient de frottement apparent en fonction de la déformation dans le contact pour (a) une « forte épaisseur » et (b) une « faible épaisseur » de topcoat

Quel que soit l'épaisseur du topcoat, le coefficient de frottement apparent mesuré sur le revêtement hybride est toujours supérieur à celui mesuré sur le vernis industriel. Les phénomènes de frottement sont plus importants lorsque le topcoat hybride est utilisé. Ceci explique une pente plus élevée pour le revêtement hybride dans le domaine élastoplastique (figure III-32).

Un comportement étonnant est noté pour le topcoat industriel déposé à $e=15 \mu m$ d'épaisseur : le coefficient de frottement semble constant quelque soit la déformation. Aucun phénomène particulier n'a été détecté par observation *in situ* permettant d'expliquer ce comportement.

III.2.d) Endommagements observés

Nous avons enfin caractérisé le mode d'endommagement des différents vitrificateurs. Nous avons pu constater que le vernis de référence et le revêtement hybride que nous avons élaboré ne s'endommagent pas de la même manière.

i) Cas du topcoat industriel

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, le vernis industriel déposé en topcoat à $15 \mu m$ d'épaisseur subit un délaminage. Il engendre une cloque frontale (figure III-33). Ce cloquage intervient pour un rayon de contact $a \approx 77 \mu m$, soit une profondeur de pénétration de $h \approx 27 \mu m$. Il s'agit ici d'une rupture interfaciale qui intervient à l'interface topcoat/basecoat. Ce phénomène de cloquage sera plus précisément étudié dans la *Partie C* dédiée à la simulation numérique.

Lorsque la pointe continue de s'enfoncer, le topcoat industriel est sévèrement endommagé, il semble subir une combinaison complexe de fissuration et d'écaillage. Ce même endommagement sévère est observé lorsque le topcoat industriel est utilisé en faible épaisseur ($e=11,5 \mu\text{m}$) (figure III-35). Le mécanisme de cloquage n'intervient plus dans ce cas, laissant place à un phénomène de fissuration/écaillage.

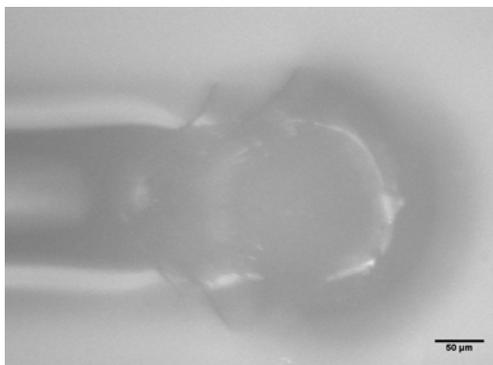


Figure III-35 : Rupture du topcoat industriel organique à $e=11,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur (fissuration/écaillage)

ii) Cas du topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20)

Concernant le topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20), le premier endommagement observé, quelque soit l'épaisseur, est la fissuration (figure III-36). A l'image des endommagements observés sur le topcoat industriel, celui-ci intervient pour un rayon de contact voisin de $78 \mu\text{m}$. Le topcoat hybride subit donc une rupture cohésive. Aucune rupture interfaciale n'est constatée dans ce cas. Pour des profondeurs d'enfoncement plus élevées, un endommagement sévère de type fissuration/écaillage est également observé.

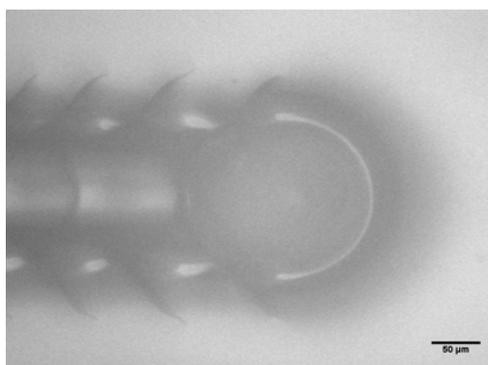


Figure III-36 : Régime de fissuration du topcoat hybride binaire à 20% de TEOS

Les fissures créées sur le topcoat hybride sont régulièrement espacées et présentent une géométrie bien précise. On note que le phénomène de cloquage n'est pas observé pour le topcoat sol-gel : l'adhérence du film hybride sur le basecoat est meilleure que celle du topcoat industriel.

La figure III-37 présente la chronologie de l'apparition d'une fissure sur le topcoat hybride.

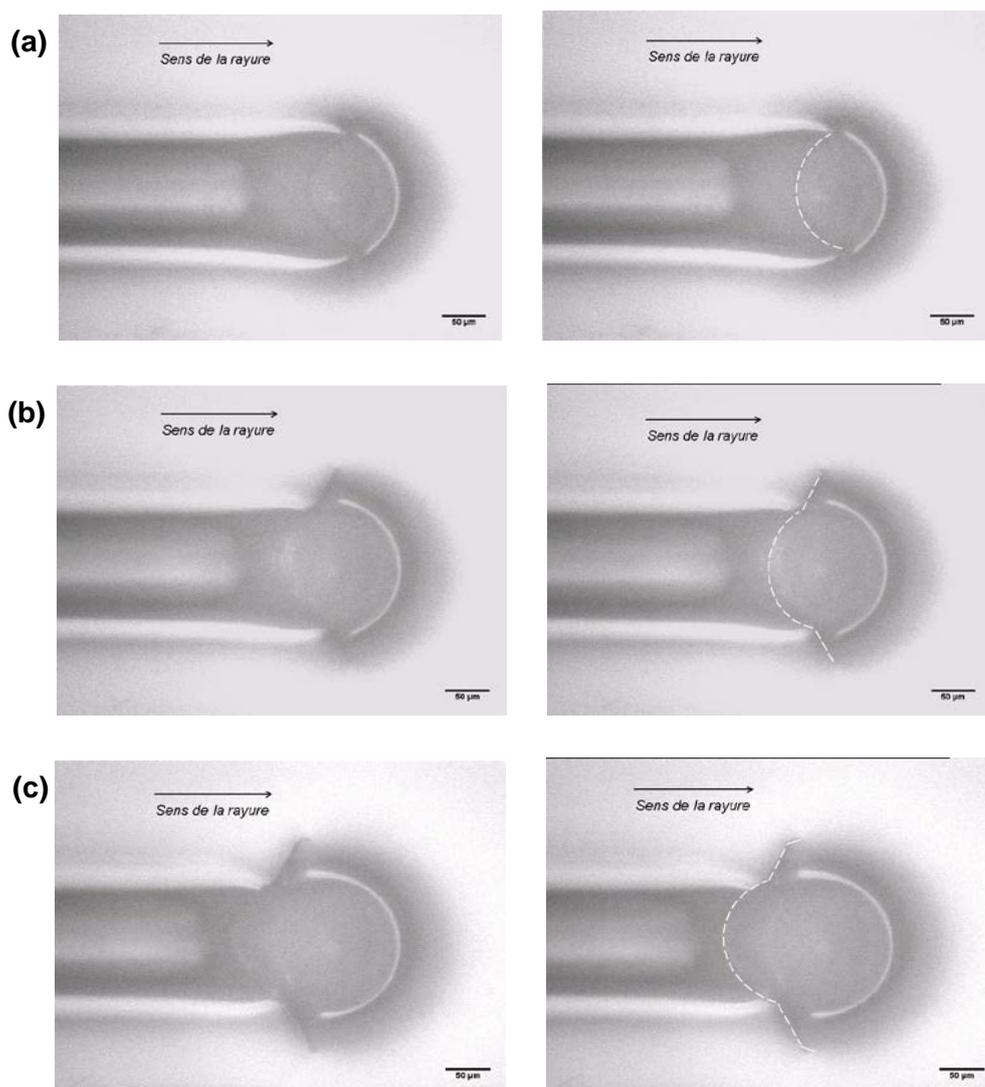


Figure III-37 : Formation d'une fissure sur le vitrificateur intégrant le topcoat hybride

Une fissure est d'abord créée sous le contact (a) et croît jusqu'à atteindre le diamètre de contact. A ce stade (b), un changement de direction est observé et la fissure se propage selon un angle défini par rapport à l'axe de la rayure. La fissure connaît ensuite un nouveau changement de direction (c) qui semble intervenir au moment où l'extrémité de la fissure atteint la même abscisse que le centre du contact.

Ces observations sont similaires à celles faites par Demirci [19]. Les fissures sont créées sous le contact, et non à l'arrière du contact comme généralement admis.

iii) Résumé et seuils d'endommagement

Nous avons finalement résumé sous forme de tableau (tableau III-8), les seuils correspondant aux endommagements observés dans chaque cas.

		1 ^{er} endommagement		2 ^{ème} endommagement	
e = 14,5 – 15 μm	Topcoat industriel	$F_n = 1,3 \text{ N}$ $\mu_{\text{app}} = 0,35$	Cloque frontale 	$F_n = 2,2 \text{ N}$	Fissuration/Ecaillage 
	Topcoat hybride	$F_n = 1,8 \text{ N}$ $\mu_{\text{app}} = 0,60$	Fissuration/Ecaillage 	$F_n = 2,1 \text{ N}$	Fissuration/Ecaillage 
e = 11,5 μm	Topcoat industriel	$F_n = 2,2 \text{ N}$ $\mu_{\text{app}} = 0,66$	Fissuration 	-	-
	Topcoat hybride	$F_n = 1,6 \text{ N}$ $\mu_{\text{app}} = 0,73$	Fissuration 	$F_n = 2,1 \text{ N}$	Fissuration/Ecaillage 

Tableau III-8 : Seuils d'endommagement et images in situ pour les différents cas traités

Deux types d'endommagement sont observés dans chaque cas, excepté lorsque le topcoat industriel est déposé à $e=11,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Dans ce cas, un endommagement de type fissuration/écaillage est observé uniquement. L'épaisseur du topcoat industriel semble donc être un paramètre déterminant.

L'épaisseur du topcoat hybride quant à lui n'a que peu d'influence sur le mode d'endommagement lors de la rayure. La fissuration intervient toujours en premier et pour une force normale de 1,6 N et 1,8 N, suivie de la fissuration/écaillage du topcoat pour une force normale de 2,1 N.

La charge critique du topcoat hybride est supérieure que celle du topcoat industriel pour $e=14,5-15 \mu\text{m}$, mais devient inférieure pour $e=11,5 \mu\text{m}$. On note en revanche que le coefficient de frottement apparent lors du premier endommagement est toujours supérieur pour le film hybride. La résistance à la rupture de ce dernier est donc supérieure à celle du topcoat industriel.

III.3 Conclusions et corrélation « structure – propriétés »

L'étude du comportement à la rayure des systèmes de vitrification industriel et hybrides a été réalisée en utilisant deux outils différents : le *Nanoscratch Tester* et le *micro-visio-scratch*.

Les essais menés au *Nanoscratch Tester* nous ont permis de comparer les charges critiques durant l'essai de rayure. Cet outil donne peu d'information sur le comportement à la rayure, mais nous a tout de même permis de constater que les films hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS (90/10) présentent un comportement fragile et une mauvaise résistance à la rayure. Concernant les autres finitions hybrides (% TEOS \geq 20 %), leurs charges critiques sont équivalentes à celles du vitrificateur industriel sur la plage d'épaisseur étudiée [10 μm – 15 μm].

La faible tenue mécanique des films MAPTMS et MAPTMS/TEOS (90/10) est directement reliée à leur structure et confirme les hypothèses d'organisation émises. Du fait de l'absence ou de la faible quantité de TEOS, ces finitions hybrides sont principalement constituées de polyèdres SSQO. La phase de durcissement provoque l'interconnexion de ces structures fermées et conduit à un matériau fortement contraint, ce qui explique leur fragilité. Bautista *et al.* [11] ont constaté un comportement fragile pour des revêtements élaborés uniquement à partir de POSS fonctionnalisés par des groupements méthacrylate.

En revanche, pour les films hybrides avec %TEOS \geq 20 %, les structures siloxanes Q empêchent ce phénomène en jouant le rôle d'espaceur. Elles sont responsables de la bonne tenue mécanique des films hybrides. Dans les conditions de rayure utilisées, ($v=2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, pointe : $R = 2 \mu\text{m}$ – $\Theta=90^\circ$), nous pouvons conclure que les films hybrides dont la composition en TEOS est de [20 %-40 %] présentent une résistance à la rayure au moins équivalente à celle du système industriel.

A l'image des propriétés mécaniques (dureté, module élastique), nous avons relié la tenue à la rayure des revêtements hybrides élaborés à leur microstructure. Le TEOS joue un rôle clé en formant une matrice siloxane homogène, ce qui donne un revêtement moins contraint. La résistance à la rayure des films à base de MAPTMS est améliorée de façon très importante par ajout de 20 % de TEOS et plus.

Les essais réalisés sur le *micro-visio-scratch* en collaboration avec le laboratoire « Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères » de l'Institut Charles Sadron ont permis de comparer le comportement à la rayure d'un vitrificateur industriel et d'un vitrificateur hybride qui intègre le film MAPTMS/TEOS (80/20) en topcoat.

L'observation *in situ* a permis de montrer que le topcoat sol-gel confère au système vitrificateur une meilleure résistance à la rayure que le topcoat industriel (référence). En effet, l'étude de la déformation moyenne dans le contact a mis en évidence une limite élastique plus élevée lorsque le topcoat sol-gel est utilisé, quel que soit l'épaisseur. Ce meilleur comportement à la rayure est d'autant plus remarquable que les phénomènes de frottement sont d'une plus grande ampleur pour le système intégrant le revêtement sol-gel.

Les endommagements intervenant sur les systèmes bicouches dépendent du topcoat utilisé mais apparaissent pour les mêmes profondeurs d'enfoncement. Le topcoat industriel déposé à forte épaisseur subit un phénomène de cloquage, non observée pour le topcoat sol-gel. Ceci traduit une meilleure adhérence du film sol-gel par rapport au topcoat industriel organique. Le topcoat sol-gel quant à lui, subit une fissuration (rupture cohésive) initiée sous le contact entre l'indenteur et le film.

En conclusion, l'analyse complète menée sur le revêtement hybride MAPTMS/TEOS (80/20) a permis de montrer que, lorsqu'il est utilisé en topcoat, ce film confère au système vitrificateur une meilleure résistance à la rayure que la référence industrielle. Il présente donc un caractère « *anti-rayure* » intéressant et prometteur pour l'application de protection de parquet envisagée.

Pour nos essais, les vitrificateurs ont été déposés sur un substrat de verre afin de disposer de films homogènes et d'épaisseur constante. Si pour les essais au *Nanoscratch Tester* l'influence du substrat est peu prononcée (pénétration à 3-6 μm), les essais avec observation *in situ* mettent en jeu des profondeurs de pénétration très importantes. Les endommagements sont typiquement observés à $h \approx 30 \mu\text{m}$ de profondeur, soit à environ 30 % de l'épaisseur totale du système vitrificateur {basecoat + topcoat}. L'influence du substrat est alors significative. Or, le verre, matériau rigide et hautement élastique, a un comportement différent de celui du bois, polymère souple et pouvant être décrite par une loi élastoplastique.

Les résultats que nous avons obtenus sont intéressants, mais la réalisation de ces mêmes essais en remplaçant le verre par un substrat polymère, transparent et dont le comportement mécanique se rapproche davantage de celui du bois permettrait de se placer dans des conditions plus « réalistes » vis-à-vis de l'application. C'est une perspective qu'il faudra envisager.

Partie C : Simulation numérique des essais de rayure

Le développement d'outils tels que le « *micro-visio-scratch* » a permis d'améliorer sensiblement la compréhension du processus de rayure sur les polymères transparents. Une analyse précise de la géométrie du contact est rendue possible grâce à l'observation *in situ*, tout comme l'identification des zones de rupture. C'est dans l'optique de comprendre quelle est l'origine des endommagements observés que des simulations numériques des essais de rayure présentés dans le paragraphe III.2 ont été réalisées.

I. Contexte de l'étude

Nous nous intéressons uniquement au phénomène de cloquage observé lorsque le topcoat industriel est déposé à une épaisseur de $e=15 \mu m$. Il s'agit d'une rupture interfaciale au niveau de l'interface basecoat/topcoat, assimilable à un délaminage ou un décollement. Notre objectif est d'expliquer l'origine de cet endommagement observé lors des essais de rayure au « *micro-visio-scratch* » en utilisant la méthode des éléments finis.

I.1 Introduction sur la prédiction du cloquage

I.1.a) Critères de rupture

Une rupture peut intervenir suivant trois modes de sollicitation (figure III-38).

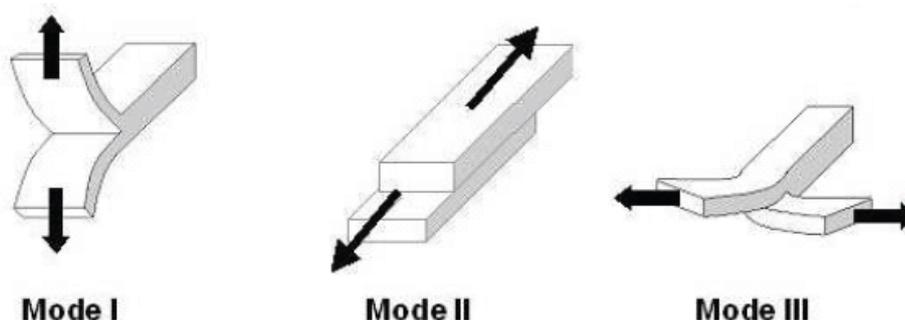


Figure III-38 : Description des modes de rupture

Plusieurs critères d'initiation ou de propagation de délaminage sont proposés dans la littérature. Ils peuvent être classés en fonction des grandeurs utilisées pour leur formulation.

Ces grandeurs sont :

- *l'état de contrainte*: il existe plusieurs formulations prenant en compte les trois contraintes hors plan. Ce critère permet de prédire l'initiation d'une rupture.
- *les facteurs d'intensité de contrainte* : trois facteurs d'intensité de contrainte sont définis correspondant aux trois modes de propagation de rupture (modes I, II et III). Les valeurs critiques de ces facteurs constituent les ténacités.
- *le taux de restitution d'énergie* : basé sur le critère de propagation de fissure de Griffith [39], il s'agit d'une considération énergétique pour expliquer et prédire la propagation d'une fissure.

Notre objectif étant d'identifier l'origine de la rupture à l'interface basecoat/topcoat, notre démarche sera basée sur l'analyse des champs de contrainte hors plan. Il s'agit du seul critère permettant l'identification de l'initiation d'une rupture.

I.1.b) Utilisation de modèles analytiques pour analyser le délaminage d'une couche

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature, puis comparés aux résultats expérimentaux avec plus ou moins de réussite [40-43]. Ces modèles relient l'énergie de rupture interfaciale ou le travail d'adhésion à la charge critique. A partir du modèle proposé par Burnett *et al.* [42], Bull *et al.* [43] suggèrent que le délaminage est uniquement provoqué par l'action des contraintes de compression à l'avant de l'indenteur, qui induisent une contrainte de traction critique normale à l'interface substrat-film. Il s'agirait donc d'une rupture de mode I.

Malzbender *et al.* [44] ont également développé un modèle, basé sur un phénomène de compression et flambement, permettant la détermination de la ténacité interfaciale à partir d'essais de rayure. Le cas traité est celui d'un revêtement de type fragile au sein duquel une fissure se propage jusqu'à l'interface pour générer son écaillage.

Plus récemment, Le Houérou *et al.* ont étudié le cloquage d'un film nanocomposite de 3,5 μm d'épaisseur sur un substrat polycarbonate [45]. La création d'une cloque frontale est également observée, son mode de croissance dépendant de la température de travail. Selon les auteurs, la combinaison d'une zone de déflexion élastique et d'un bourrelet plastique à l'avant de l'indenteur mène à la création d'un point d'inflexion et conduit au délaminage du film. La composante du cisaillement de la contrainte est élevée dans la direction de l'axe de rayure et à l'avant de l'indenteur. Les auteurs supposent que le mode II est prédominant lors de la propagation de la cloque à cet endroit.

Dans le cas d'un régime permanent de délaminage (absence de croissance frontale), Le Houérou *et al.* ont également déterminé l'énergie interfaciale à partir du bilan énergétique du processus de cloquage [46].

L'utilisation de modèles analytiques présente cependant un intérêt limité dans notre cas. Nous nous tournerons vers l'utilisation de méthodes numériques qui permettent de modéliser des problèmes à géométrie complexe à trois dimensions et d'analyser les distributions des champs de contrainte et de déformation au voisinage de la zone sollicitée.

I.2 Localisation du cloquage par observation *in situ*

Lorsque le topcoat industriel est déposé avec une épaisseur de $e=15\ \mu\text{m}$, une cloque frontale est générée à l'avant de l'indenteur pour un rayon de contact d'environ $77\ \mu\text{m}$. Nous avons pu approcher de manière assez précise le moment et la zone de l'apparition de la cloque par rapport à l'indenteur (figure III-39). L'image à t_0 correspond à l'image précédant l'apparition de la cloque. L'image suivante, qui est la première image permettant l'observation de la cloque, intervient 260 ms plus tard ($t_0+260\ \text{ms}$).

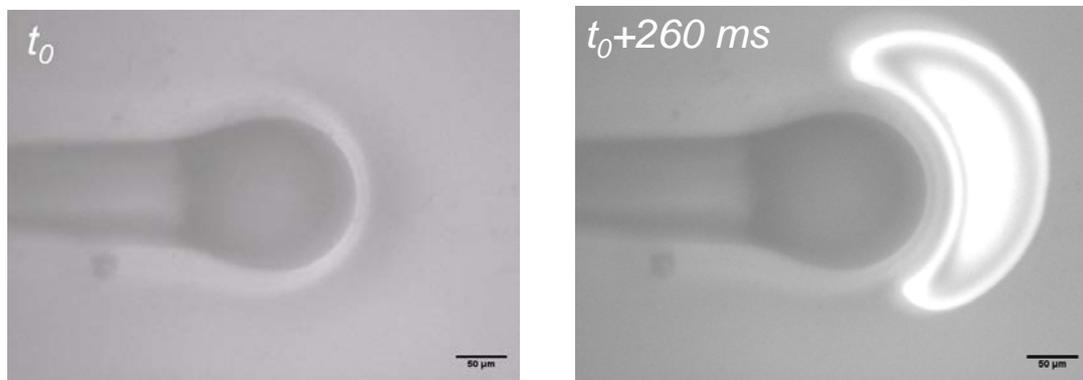


Figure III-39 : Observation *in situ* avant (t_0) et après ($t_0+260\text{ms}$) la formation d'une cloque frontale lorsque le topcoat industriel est utilisé avec une épaisseur de $e=15\ \mu\text{m}$

La vitesse de rayure étant fixée à $v=30\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, la pointe a parcouru une distance de $8,6\ \mu\text{m}$ pendant cet intervalle de temps. La zone délaminée est très claire et est nettement visible sur les photographies. La présence d'une zone grisée, de $25\ \mu\text{m}$ de large, est notée entre le contact et l'aire décollée. Il est difficile de dire si le topcoat s'est décollé sur cette zone.

En analysant la croissance de la cloque sur les images suivantes, on note que pour un déplacement supplémentaire de $25,8\ \mu\text{m}$ (soit un intervalle de temps de $781\ \text{ms}$), la zone grisée existe toujours à l'avant de l'indenteur (figure III-40). Nous définissons l'axe x correspondant à la direction de glissement de la pointe. L'abscisse x a été adimensionnée par le rayon de contact a , le centre de l'aire de contact étant caractérisé par $x/a=0$.

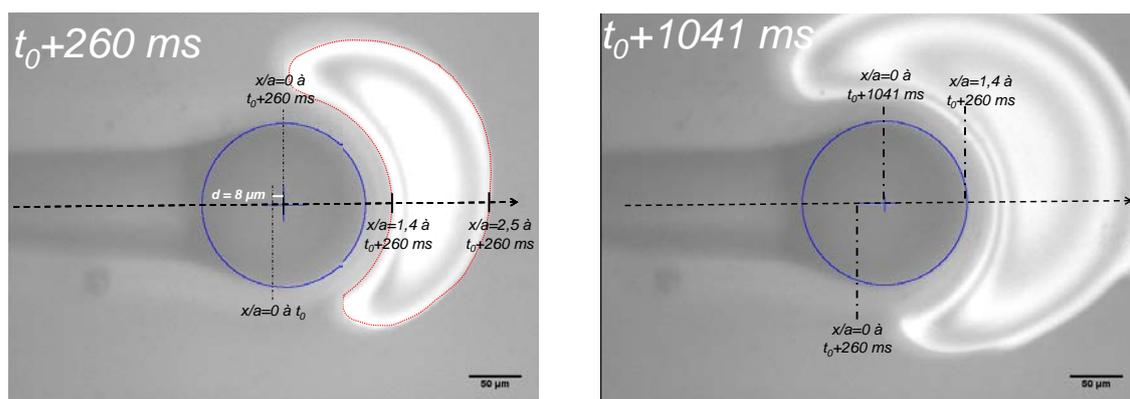


Figure III-40 : Observation in situ avant à t_0+260 ms et $t_0=1041$ ms de la croissance de la cloque lorsque le topcoat industriel est utilisé avec une épaisseur de $e=15$ μm

A t_0+1041 ms, nous savons que la zone se trouvant immédiatement après le contact a été délaminée. Or, une zone grisée de 22 μm est observée à cet endroit, elle correspond à une zone rompue mais refermée par la présence d'un état de contrainte de compression. Ainsi, sur la première image du cloquage (à t_0+260 ms), la zone grisée à l'avant de l'indenteur est certainement également rompue, au moins en partie.

Nous pouvons estimer par cette analyse d'image que la zone d'amorçage du délaminage se situe à l'avant de l'indenteur. A l'instant t_0+260 ms, la zone délaminée suivant l'axe x est donc encadrée par l'intervalle $[x/a=1 - x/a=2,5]$ et est déjà assez importante. Les paramètres d'enregistrement vidéo induisent une incertitude sur le moment, et donc sur la zone d'amorçage du délaminage par rapport à la position de l'indenteur. En considérant que le délaminage intervient entre t_0 et t_0+260 ms, il en résulte que la zone décollée suivant l'axe x peut être encadrée par l'intervalle $[x/a=1 - x/a=2,6]$.

Cette estimation sera utilisée lors de l'analyse des résultats de simulation numérique que nous avons réalisée pour identifier l'origine de ce phénomène de cloquage.

II. La méthode des éléments finis comme outil de simulation

La méthode des éléments finis consiste à discrétiser un corps en N domaines élémentaires reliés entre eux par des points appelés « nœuds ». Très utilisée pour modéliser diverses sollicitations sur des structures, cette méthode permet d'introduire des géométries complexes discrétisées par des éléments de forme et de taille diverses. Le modèle géométrique est complété en définissant des conditions aux limites aux frontières de la structure, tandis que des lois de comportement éventuellement non-linéaires sont associées à chaque matériau. Les logiciels, de plus en plus sophistiqués, permettent d'intégrer des lois de contact pour faire interagir différentes pièces dans un même modèle.

Plusieurs auteurs ont appliqué cette méthode pour la modélisation d'essais de rayure sur matériaux polymères [47-52]. Le cas des matériaux revêtus d'un film a également été traité. L'influence de certains paramètres tels que le coefficient de frottement, le rapport entre le module élastique du vernis (E_v) et celui du substrat (E_s) ou l'épaisseur du revêtement [45] sur les champs de contraintes [19, 53] et l'apparition de la plasticité [54] ont été étudiées.

La simulation par éléments finis peut également être utilisée pour prédire ou expliquer l'origine des endommagements sur un revêtement lors d'une rayure. L'enfoncement et le glissement d'une pointe dans un système {substrat-revêtement} induit différentes contraintes au sein du vernis, au sein du substrat et à l'interface. Holmberg *et al.* [55, 56] ont ainsi relié la fissuration observée sur un revêtement TiN sur acier au maximum de la contrainte principale se situant à l'arrière du contact. Les travaux de Li *et al.* [57], sur le même type de revêtement, donnent lieu aux mêmes conclusions : les contraintes de traction à l'arrière de la pointe sont responsables des fissures transversales observées. Ces derniers évoquent également l'apparition de contraintes de compression à l'avant de l'indenteur et des contraintes de cisaillement au niveau de l'interface. Tous ces phénomènes sont susceptibles de provoquer un endommagement cohésif ou interfacial.

Une limite de ces démarches réside dans le fait que les observations expérimentales, lorsqu'elles ont lieu, sont réalisées sur les rayures *post-mortem*. Demirci présente dans le cadre de ces travaux de thèse, une analyse intéressante [19]. Le cas étudié concerne un substrat polymère (CR39) revêtu d'un vernis « anti-rayure » organique-inorganique, chimiquement proche des revêtements élaborés dans notre travail. Demirci a d'abord constaté que les fissures apparaissaient sous le contact et non à l'arrière de la pointe (figure III-11).

Des lois « simples » (élastique, élastique plastique parfait) ont été implémentées, ainsi que des lois plus « réalistes » mettant en jeu un écrouissage des matériaux à l'aide de la loi de G'Sell et Jonas [58]. Il s'avère que la plasticité du substrat joue un rôle clé dans la localisation du maximum de la contrainte principale. Nous avons résumé dans le tableau III-9 les champs de la contrainte principale maximale en surface pour différentes lois de comportement du substrat et du vernis.

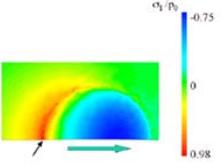
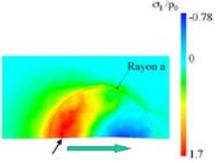
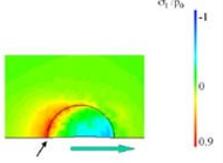
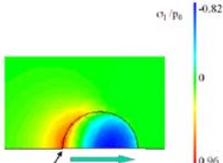
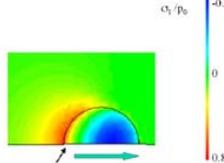
	Vernis élastique	Vernis élastique plastique parfait	Vernis élastique plastique avec durcissement
Substrat élastique		—	—
Substrat élastique plastique parfait			—
Substrat élastique plastique avec durcissement		—	

Tableau III-9 : Champs des contraintes principales obtenus par simulation numérique par Demirci [19] en fonction de la loi de comportement implémentée pour le substrat et le vernis ($a/e=40$; $E_v/E_s=2$; $\mu=0,3$)

Lorsque les deux matériaux sont décrits par des lois élastiques, le maximum de la contrainte principale se trouve sur le bord arrière du contact. Lorsqu'une plasticité parfaite est introduite pour le substrat, ce maximum glisse sous le contact lorsque le vernis est élastique, et est à nouveau rejeté sur le bord arrière du contact lorsque le vernis est élastique plastique parfait. Enfin, lorsqu'un écrouissage est introduit dans la loi du substrat, le maximum de la contrainte principale reste localisé sur le bord arrière, que le vernis soit décrit par une loi élastique ou élastique plastique avec écrouissage.

La contrainte principale ne semble donc pas être à l'origine de la fissuration du vernis. Après analyse des champs de déformation, Demirci propose un nouveau critère pour expliquer la fissuration : la déformation principale. Le champ de déformation principale présente un maximum à l'endroit où les fissures apparaissent, c'est-à-dire entre le centre et le bord arrière du contact.

Plus récemment Kermouche *et al.* [59] ont analysé la réponse d'un vernis élastique déposé sur un substrat viscoélastique-viscoplastique également décrit par la loi de G'Sell et Jonas. Le cas d'une rayure à vitesse constante et sans frottement est étudié via l'analyse des champs de contrainte σ_{xx} (figure III-41) et de cisaillement. Le rapport E_v/E_s vaut 1,5 et l'enfoncement de la pointe est caractérisé par le rapport $e/h=1$, e et h étant l'épaisseur du revêtement et la profondeur de pénétration de la pointe respectivement.

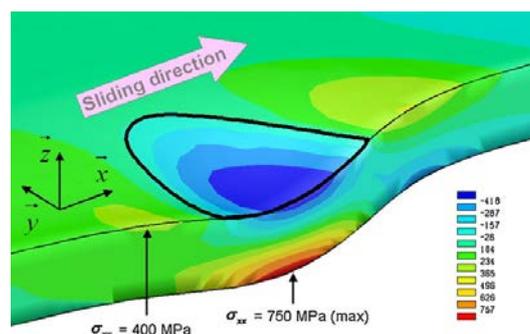


Figure III-41 : Champ de contrainte σ_{xx} lors du processus de rayure du vernis élastique [59]

Les auteurs observent un maximum de la contrainte de traction sous l'indenteur proche de l'interface et relient ces simulations aux observations réalisées par Demirci. Le même constat est fait par Holmberg *et al.* pour des films épais [55].

Kermouche *et al.* [59] ont également analysé la distribution de la contrainte normale et de la contrainte de cisaillement (hors plan) à l'intersection entre l'interface substrat/vernis et le plan de symétrie pour expliquer l'origine des phénomènes de délaminage. La figure III-42 montre cette distribution selon l'axe x pour une vitesse de rayure de $v=0,0001 \text{ mm.s}^{-1}$ et une profondeur de pénétration caractérisée par un rapport $h/t=2$.

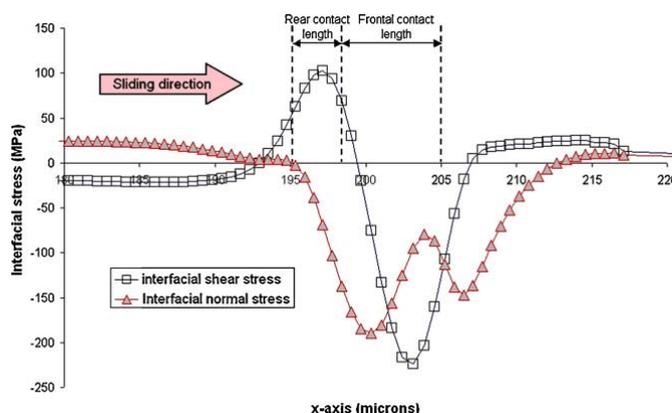


Figure III-42 : Profils de contrainte normale et de cisaillement hors plan en fonction de l'axe x lors du processus de rayure du vernis élastique à $v=0,0001 \text{ mm.s}^{-1}$ et $h/t=2$ [59]

Une forte zone de compression est logiquement observée sous l'indenteur, elle s'étend même à l'avant de celui-ci. Le processus de glissement à une profondeur de pénétration élevée induit une flexion importante du vernis élastique et donc une zone de compression à l'avant. De plus, l'interface est soumise à un cisaillement important, le maximum étant localisé sous l'aire de contact, entre le centre et le bord avant.

Kermouche *et al.* [59] proposent un critère à partir des travaux de Dnag Van et Maitournam [60] qui est le suivant :

$$\tau + a\sigma_n \leq b \quad (18)$$

avec τ : la contrainte de cisaillement et σ_n : la contrainte normale. a et b sont des constantes propres à l'interface.

Les auteurs ont tracé les diagrammes (τ ; σ_n) pour différentes vitesses de rayure et les ont comparé au critère de rupture proposé (figure III-43).

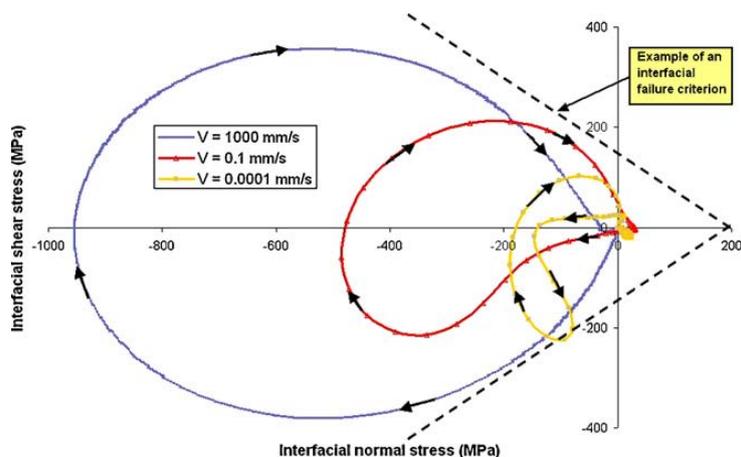


Figure III-43 : Diagrammes représentant la contrainte de cisaillement en fonction de la contrainte normale pour différentes vitesses de rayure – Exemple de critère de rupture interfaciale définie arbitrairement (en pointillés) [59]

La région se trouvant sous le critère de rupture correspond à l'absence de rupture. Au-delà, le délaminage est susceptible d'intervenir. L'allure du critère de rupture traduit notamment le fait que l'introduction d'une contrainte de compression retarde l'apparition du délaminage. La taille de la zone de $\sigma_n > 0$ semble toutefois être surestimée puisqu'elle s'étend jusqu'à 200 MPa pour un cisaillement nul, ce qui constitue une contrainte de traction très élevée pour une interface entre polymères.

A partir de ces résultats, les auteurs émettent l'hypothèse qu'une rupture interfaciale peut intervenir pour une vitesse de $v=0,0001 \text{ mm.s}^{-1}$. Elle serait située sur la zone de contrainte de cisaillement maximale également soumise à un état de compression, soit entre le centre et le bord avant de l'aire de contact (figure III-42). Il faut cependant tenir compte que cette analyse ne porte que sur une seule « ligne » extraite de l'interface, et non sur l'ensemble de l'interface.

Ainsi, des résultats et interprétations différents sont retrouvés dans la littérature concernant l'origine des endommagements et notamment du délaminage. Ces différences peuvent provenir des conditions différentes (nature et propriétés des matériaux, géométrie du contact, épaisseur du revêtement, frottement), mais également du choix des critères d'initiation.

Le phénomène de délaminage est associé à un état de contrainte qui tient compte des composantes normale et de cisaillement. Selon Kermouche *et al.* [59], la rupture interfaciale est susceptible d'intervenir sous l'indenteur où la contrainte de cisaillement est maximale. Or, les observations *in situ* nous ont permis de montrer que le cloquage intervient à l'avant de l'indenteur. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une analyse basée sur des simulations numériques utilisant la méthode des éléments finis afin de mieux comprendre l'origine de l'apparition de la cloque.

III. Compréhension de l'origine du cloquage par la méthode des éléments finis

III.1 Modèle numérique

III.1.a) Géométrie du problème

Les simulations numériques utilisant la méthode des éléments finis ont été réalisées avec le logiciel ABAQUS 6.9-2. Afin de modéliser les systèmes vitrificateurs déposés sur un substrat verre, un modèle parallélépipédique tridimensionnel à trois couches a été mis au point, auquel nous avons associé un repère (x,y,z) . Le modèle géométrique est présenté sur la figure III-44. Pour gagner en temps de calcul et en tenant compte de la symétrie du problème, nous avons pu réduire la géométrie de l'assemblage (figure III-44).

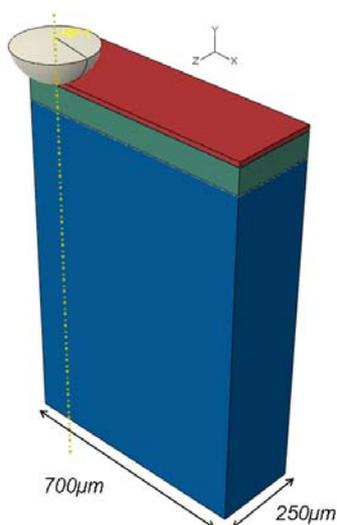


Figure III-44 : Modèle géométrique à trois couches

L'assemblage présente une longueur selon x (direction de glissement de la pointe) de $700\ \mu\text{m}$ et une largeur selon z de $250\ \mu\text{m}$. Concernant les dimensions selon y , le verre et le basecoat ont une épaisseur de $1\ \text{mm}$ et de $75\ \mu\text{m}$ respectivement. Par analogie aux « *micro-visio-scratch* », l'épaisseur du topcoat a été fixée à $15\ \mu\text{m}$. L'indentateur est modélisé par une portion de sphère de rayon $R=116\ \mu\text{m}$.

Le maillage est également généré par le logiciel ABAQUS 6.9-2. Des éléments de types tétraèdres à interpolation linéaire ont été utilisés pour discrétiser le verre alors que des éléments parallélépipèdes rectangles maillent le basecoat et le topcoat (figure III-45). La densité de maillage a été ajustée à l'aide de coefficients de telle manière que la densité soit la plus fine au niveau de la surface et près de la zone de glissement de la pointe. Cette densité devient plus grossière lorsque l'on s'éloigne de cette zone.

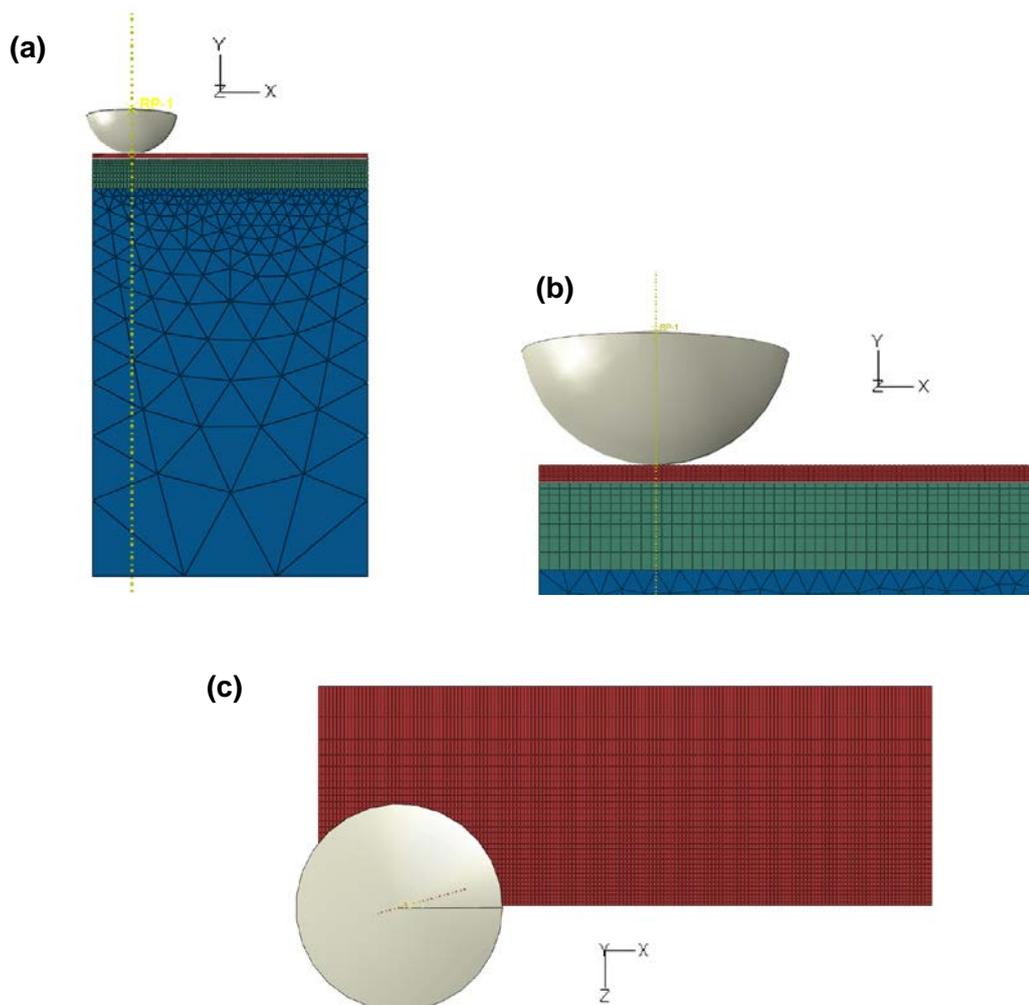


Figure III-45 : Maillage du modèle selon différentes vues : (a) vue de côté (plan xy), (b) vue de côté zoomée (plan xy) et (c) vue de dessus (plan xz)

III.1.b) Conditions aux limites et aux interfaces

Le substrat verre est bloqué en déplacement par une condition d'encastrement introduite au niveau de sa base. Une condition de symétrie a été introduite par rapport au plan xy pour $z=0$, les déplacements suivant z ne sont donc pas autorisés sur ce plan.

Concernant l'indenteur, des conditions de blocage ont été utilisées pour empêcher le déplacement en x et en z lors de la phase d'indentation, et les déplacements en y et en z lors de la phase de glissement. Toute rotation est également empêchée par une condition de blocage appliquée au centre de la sphère.

Enfin, les interfaces verre/basecoat et basecoat/topcoat sont considérées comme parfaites.

III.1.c) Lois de comportement mécanique

Des lois de comportement mécaniques « simples » et isotropes ont été implémentées pour ces simulations. Le substrat verre a été modélisé par une loi élastique parfaite caractérisée par un module d'Young de 64 GPa et un coefficient de Poisson de 0,2 (données fournisseur).

Le laboratoire « Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères » de l'Institut Charles Sadron s'est chargé de l'identification des lois de comportement du basecoat et du topcoat industriel. Cette identification a été menée grâce à la technique de nanoindentation. Nous utilisons ici ces résultats sans détailler la démarche adoptée pour l'identification.

Les lois de comportement suivantes ont été utilisées :

- *Pour le topcoat industriel* : une loi élastique parfaite caractérisée par un module d'Young de 4,6 GPa et un coefficient de Poisson de 0,35.
- *Pour le basecoat* : une loi élastique plastique à écrouissage linéaire (élastoplastique bilinéaire) caractérisée par un module d'Young de 2,3 GPa, une contrainte d'écoulement de 78 MPa et une deuxième pente de 0,54 GPa (figure III-46).

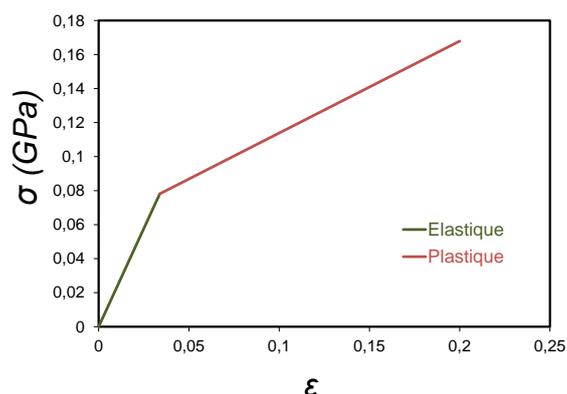


Figure III-46 : Loi de comportement élastoplastique bilinéaire du basecoat

Une loi élastoplastique à écrouissage linéaire a pu facilement être identifiée pour le basecoat. En revanche, le topcoat présentant une forte composante élastique et le module d'écrouissage étant très important, il a été difficile d'identifier une loi élastoplastique.

Nous avons considéré l'indenteur comme étant un corps infiniment rigide. Rappelons qu'un indenteur en diamant a été utilisé pour les essais. Le module d'Young du diamant s'élevant à 1140 GPa, cette hypothèse est judicieuse dans notre cas.

Enfin, nous avons simplement modélisé les phénomènes de frottement en introduisant un coefficient de frottement local indépendant de la vitesse de rayure et de la pression de contact (loi de Coulomb). Deux cas sont étudiés : $\mu_{local}=0,15$ et $\mu_{local}=0,30$.

III.1.d) Conditions de chargement

Le chargement adopté est un chargement en déplacement. Il a lieu en deux étapes :

- Phase d'indentation : la pointe pénètre dans le matériau jusqu'à une profondeur définie avant le calcul. La pointe ne se déplace que selon la direction y.
- Phase de glissement-rayure : la pointe se déplace selon la direction x sur une longueur de 400 μm en maintenant un déplacement constant selon y. Aucun déplacement de la pointe n'est autorisé selon les axes y et z.

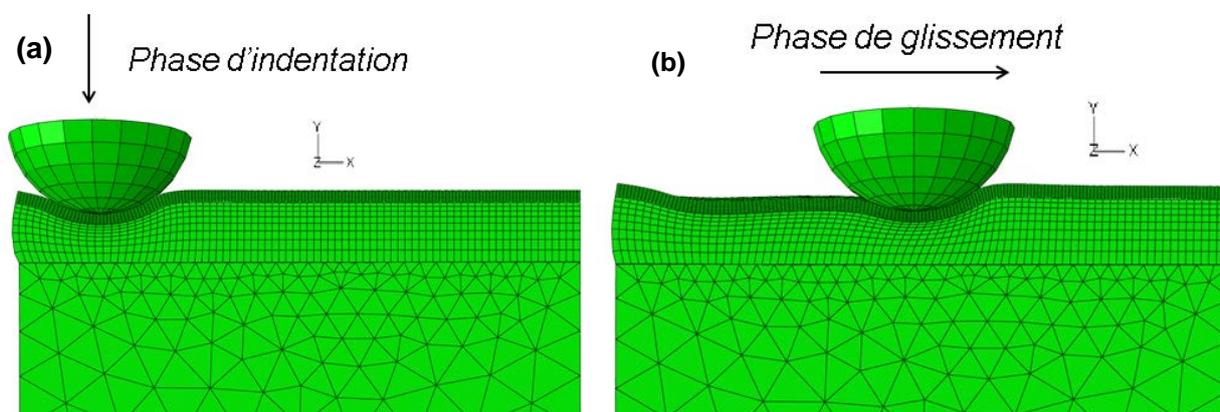


Figure III-47 : Chargement imposé par le déplacement de la pointe au cours (a) de la phase de pénétration et (b) de glissement de celle-ci

III.2 Résultats

III.2.a) Analyses préliminaires

i) Analyse des efforts normal et tangentiel

Pour simuler l'essai de rayure sur le topcoat industriel lorsqu'il est déposé à $e=15 \mu\text{m}$ d'épaisseur, nous avons réalisé des simulations en introduisant un coefficient de frottement local de 0,15 et de 0,30. Dans un premier temps, nous avons réalisé des simulations pour trois valeurs d'aire de contact a :

- $a=23 \mu\text{m}$ soit $\varepsilon=0,20$
- $a=46 \mu\text{m}$ soit $\varepsilon=0,40$
- $a=78 \mu\text{m}$ soit $\varepsilon=0,65$

Nous avons comparé la force normale et le coefficient de frottement résultants avec les valeurs expérimentales (figure III-48). Nous avons identifié par un trait vertical en pointillés la limite élastique déterminée expérimentalement.

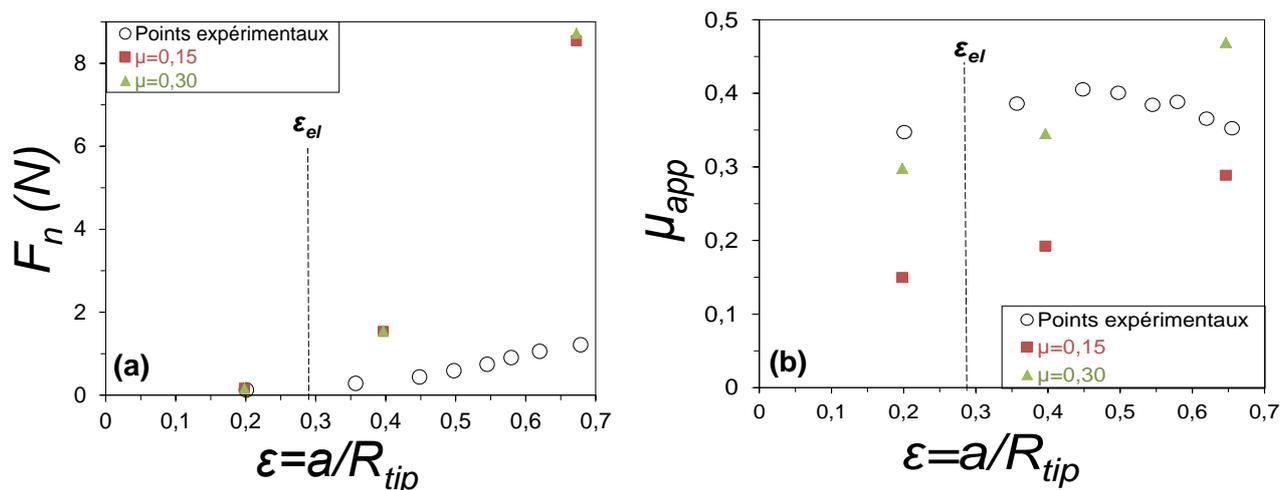


Figure III-48 : Evolution (a) de la force normale et (b) du coefficient de frottement apparent en fonction de la déformation dans le contact – Comparaison des valeurs expérimentales et celles issues des simulations numériques

Sur la figure III-48.a), nous observons d'abord que les résultats numériques pour $\varepsilon=0,2$ sont proches des résultats expérimentaux. La force normale mesurée expérimentalement vaut $F_n=0,13\text{ N}$ alors que les valeurs calculées par simulation numérique sont de $F_n=0,16\text{ N}$.

Dès que $\varepsilon > \varepsilon_{el}$, la valeur de la force normale issue des simulations augmente fortement et devient très supérieure aux valeurs expérimentales. Pour $\varepsilon \approx 0,65$, la valeur numérique est près de sept fois supérieure à la valeur expérimentale. Nous supposons que cette différence est induite par la loi de comportement du topcoat implémentée dans le modèle (loi élastique parfaite). La plasticité du topcoat n'étant pas prise en compte, la raideur du topcoat, et donc l'effort normal, sont surestimés lorsque le topcoat plastifie. C'est la raison pour laquelle la force normale est surestimée lorsque le régime de déformation est élastoplastique. Or, l'analyse du phénomène de cloquage que nous présentons dans la suite sera réalisée pour des déformations importantes ($\varepsilon=0,65$). Il faudra donc tenir compte lors de nos conclusions, que l'effort normal appliqué est largement surestimé.

Concernant le coefficient de frottement apparent (figure III-48.b)), nous retrouvons logiquement une augmentation de μ_{app} lorsque la déformation dans le contact augmente. Pour $\varepsilon=0,65$ ($a=78\ \mu\text{m}$), le coefficient de frottement vaut 0,28 pour $\mu_{local}=0,15$ et 0,47 pour $\mu_{local}=0,30$. Nous avons constaté expérimentalement que pour un rapport $a/R=0,66$, le coefficient de frottement apparent s'élevait dans ce cas à 0,35. Les deux cas considérés encadrent donc les valeurs expérimentales.

ii) Aire de contact

Nous avons représenté l'aire de contact entre l'indenteur et le topcoat industriel lors du glissement de l'indenteur pour des rayons de contact de $a=23\ \mu\text{m}$ et $a=78\ \mu\text{m}$. La figure III-49 montre une vue de dessus de ces aires. Le tracé en pointillés blancs représente le cercle de rayon a .

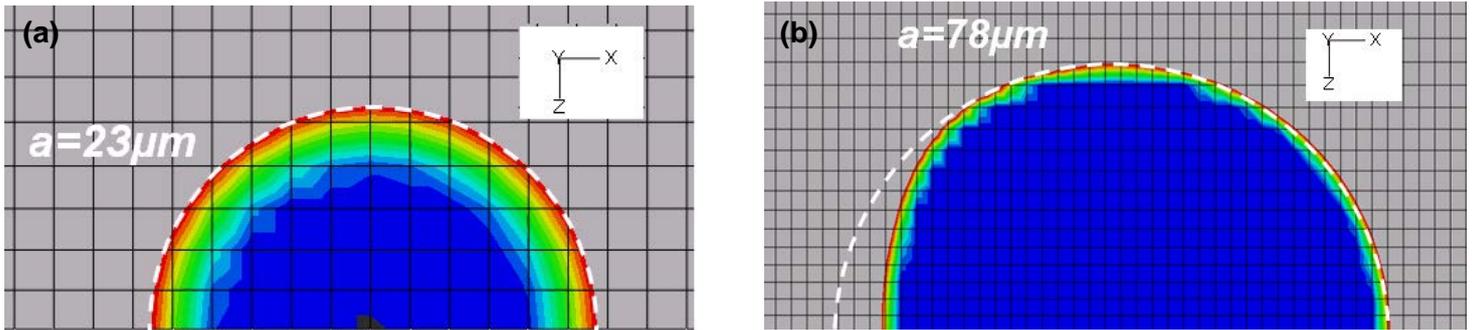


Figure III-49 : Aire de contact entre l'indenteur et le topcoat industriel déposé à $e=15 \mu\text{m}$ et $\mu=0,15$ vu de dessus pour (a) $a=23 \mu\text{m}$ ($\varepsilon=0,20$) et (b) $a=78 \mu\text{m}$ ($\varepsilon=0,65$)

Lorsque $a=23 \mu\text{m}$ ($\varepsilon=0,20$), nous retrouvons une géométrie de contact circulaire typique d'un comportement élastique, cohérent avec les observations expérimentales puisque pour cette valeur de a , nous sommes dans un régime de déformation élastique.

Lorsque $a=78 \mu\text{m}$ ($\varepsilon=0,65$), il est intéressant de noter que l'on retrouve une géométrie de contact « élastoplastique ». En effet, l'aire dorsale est tronquée comparativement à un contact élastique représenté en pointillés blancs. Les résultats des simulations, en termes de régime de déformation, sont donc bien corrélés aux résultats expérimentaux. Précisons que la valeur de $a=78 \mu\text{m}$ correspond à l'aire de contact mesurée au moment du cloquage.

Pour la suite de l'étude, nous allons traiter le glissement de l'indenteur pour une aire de contact $a=78 \mu\text{m}$ afin de se placer dans les conditions d'apparition du cloquage. Pour les simulations numériques présentées ci-après, le rapport a/e vaut donc 5,2.

III.2.b) Etude des champs de contrainte à l'intersection entre l'interface et le plan de symétrie

A l'image de la démarche adoptée par Kermouche *et al.* [59], nous avons dans un premier temps analysé le profil des contraintes hors plan sur l'intersection entre le plan interfacial basecoat/topcoat et le plan de symétrie. Cette ligne correspond à $z=0$ sur l'interface. Nous avons adimensionné l'abscisse x par le rayon de contact a , le point $x/a=0$ représentant l'extrémité de l'indenteur. La figure III-50 représente la ligne considérée à l'interface basecoat/topcoat.

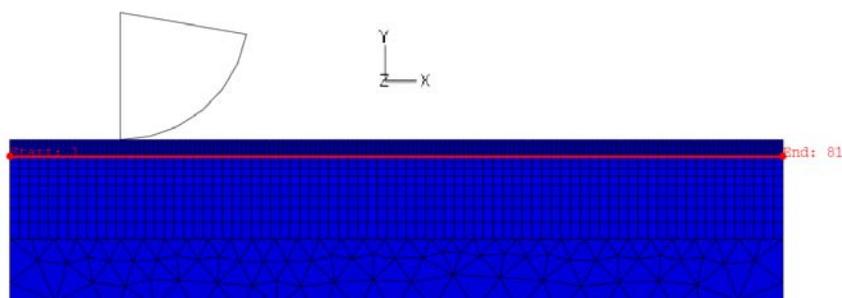


Figure III-50 : Ligne d'intersection entre le plan interfacial et le plan de symétrie

Nous avons analysé la distribution des trois contraintes hors plan sur cette ligne (figure III-51). Nous avons signalé par deux droites en pointillés, les limites de la zone délaminée estimées expérimentalement.

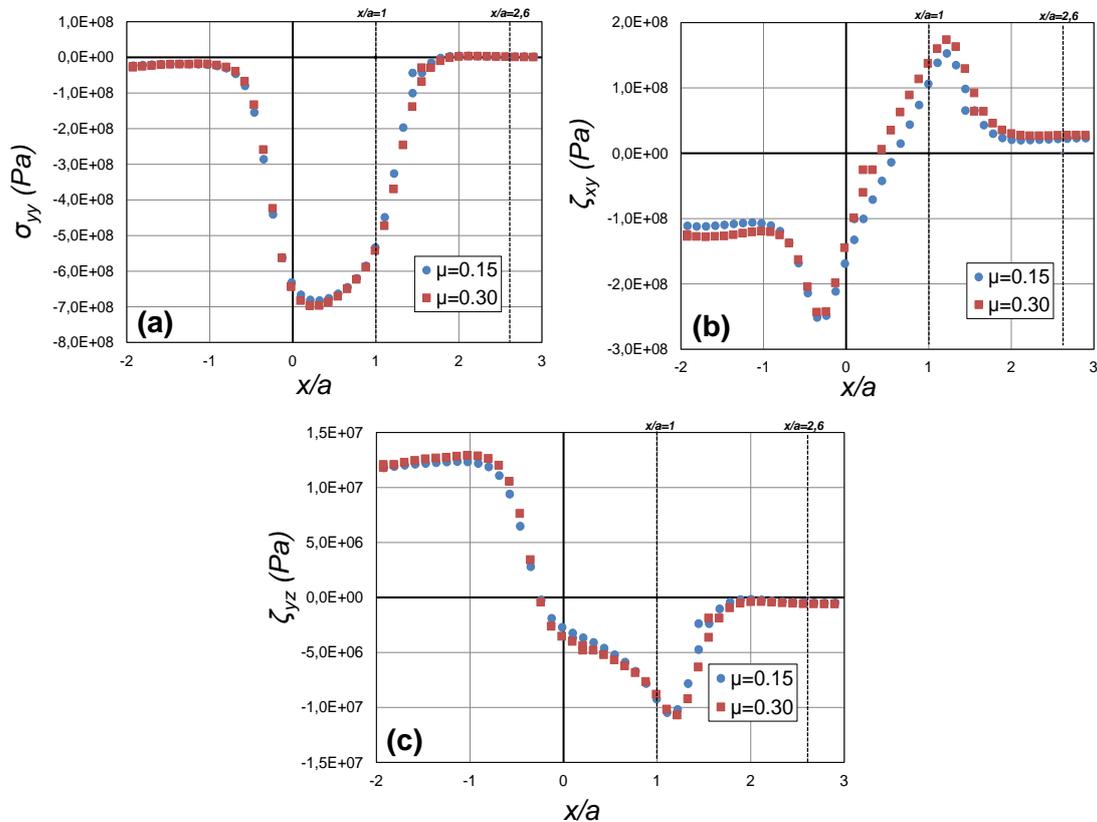


Figure III-51 : Profil des contraintes hors plan (a) σ_{yy} , (b) ζ_{xy} et (c) ζ_{yz} à l'interface basecoat/topcoat pour $z=0$

Le profil de la contrainte normale montre logiquement une forte compression majoritairement situé sous l'indenteur, mais qui est présente également à l'avant de l'indenteur jusqu'à environ $x/a \approx 1,8$ où σ_{yy} devient positive. Ces résultats sont en accord avec ceux de Kermouche *et al.* [59]. Nous observons que le profil de la contrainte normale est identique pour $\mu_{local}=0,30$ et $\mu_{local}=0,15$.

Concernant les contraintes de cisaillement, on remarque premièrement que ζ_{xy} est très supérieure à ζ_{yz} sur le trajet étudié. Le maximum de la première s'élève à 250 MPa en valeur absolue alors que celui de la seconde atteint environ 12 MPa. Ici aussi, les profils sont identiques pour $\mu_{local}=0,30$ et $\mu_{local}=0,15$.

Les formulations de critères de délaminage prenant en compte les contraintes de cisaillement hors plan et la contrainte normale, il est nécessaire d'analyser toutes ces composantes simultanément. Le cisaillement a été analysé en exprimant une valeur globale calculée à partir de la norme des composantes ζ_{xy} et ζ_{xz} :

$$\tau = \sqrt{\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2} \quad (19)$$

Nous pouvons alors tracer l'évolution du cisaillement global en fonction de la contrainte normale le long de l'intersection entre le plan interfacial et le plan de symétrie (figure III-52).

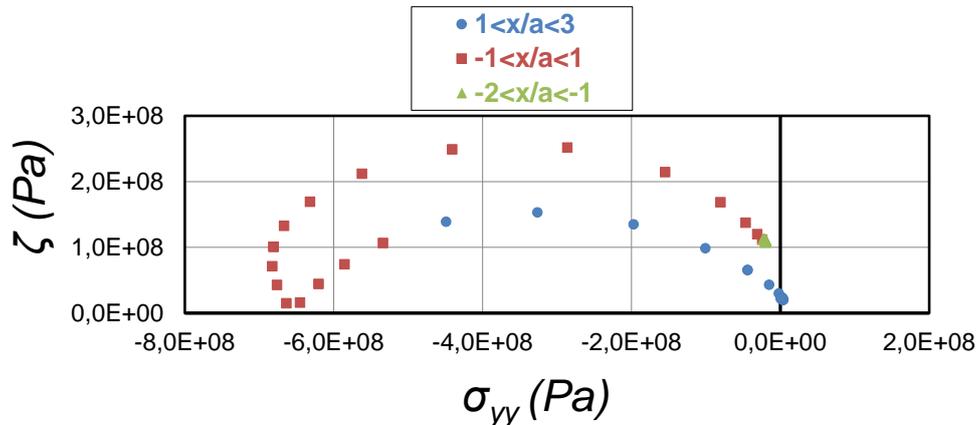


Figure III-52 : Evolution du cisaillement global ζ en fonction de la contrainte normale σ_{yy} à l'interface basecoat/topcoat pour $z=0$

Au vu de ce diagramme, nous supposons que la rupture peut intervenir dans deux zones :

- Certains points du tracé bleu ($1 < x/a < 3$) ayant une abscisse σ_{yy} positive sont soumis à un effort de traction et sont susceptibles de subir un délaminage.
- Pour les tracés rouge et verts, plusieurs points présentent une faible contrainte de compression et une contrainte de cisaillement élevée (environ 100 MPa).

Considérons les points présentant une contrainte normale positive. Nous les avons représentés sur la figure III-53.

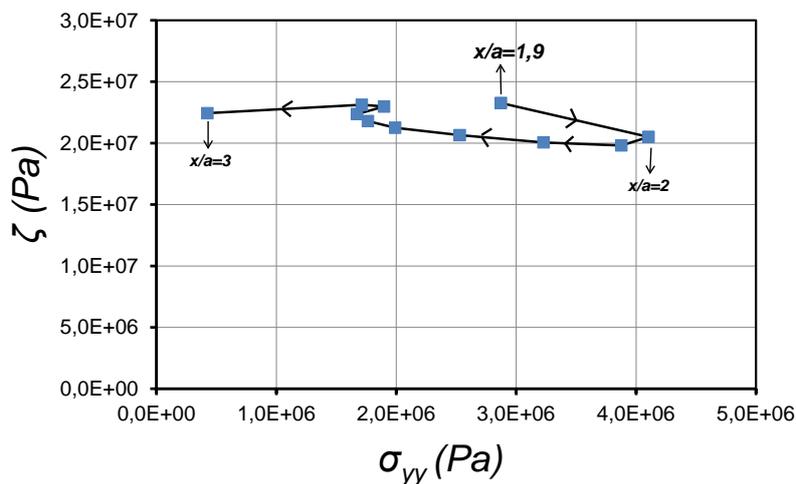


Figure III-53 : Evolution du cisaillement global ζ en fonction de la contrainte normale σ_{yy} à l'interface basecoat/topcoat pour $z=0$ pour $\sigma_{yy} > 0$

Ainsi, à partir de $x/a=1,9$, la contrainte normale devient positive sur cette ligne de l'interface et atteint un maximum de 4MPa. Le cisaillement est compris entre 20 MPa et 25 MPa.

En émettant l'hypothèse que le délaminage intervient à l'interface sur le plan de symétrie, nous pouvons proposer un critère de rupture qualitatif présentant une corrélation satisfaisante avec l'expérience. En effet, la zone d'apparition de la rupture a été encadrée par $[x/a=1 - x/a=2,6]$, intervalle qui contient les zones de contraintes normales les plus élevées. Le cisaillement à cet endroit est non négligeable [20 MPa-25 MPa], mais reste bien inférieur aux valeurs retrouvées sous l'indenteur et même à l'arrière de l'indenteur. Il semble donc que sur les zones à fort cisaillement, le délaminage soit inhibé par la forte compression exercée par la pointe. Dès que la contrainte normale devient positive le délaminage apparaît.

Cet aspect traduit bien l'influence de la contrainte normale sur le phénomène de délaminage. D'après ces résultats, la rupture serait une combinaison des modes de rupture I et II.

L'étude des profils de contraintes hors plan sur l'intersection entre l'interface basecoat/topcoat et le plan de symétrie (démarche déjà utilisée dans la littérature [59]), nous a conduit à proposer des hypothèses de rupture cohérentes avec les résultats expérimentaux. Cependant, la caractérisation de l'état de contrainte d'une seule « ligne » n'est pas suffisante pour tirer des conclusions définitives puisqu'elle ne permet pas de décrire l'ensemble de l'interface.

III.2.c) Etude des champs de contrainte à l'interface basecoat/topcoat

Nous proposons, dans ce paragraphe, d'étendre le raisonnement précédent à une surface suffisamment étendue de l'interface basecoat/topcoat.

i) Distribution des champs des contraintes hors plan

La figure III-54 présente la distribution du champ de contrainte normale à l'interface, ainsi que l'aire de contact indenteur/échantillon (pointillés). Afin d'analyser le plus finement possible ce champ de contrainte, nous avons séparé le cas des valeurs négatives (compression) de celui des valeurs positives (traction).

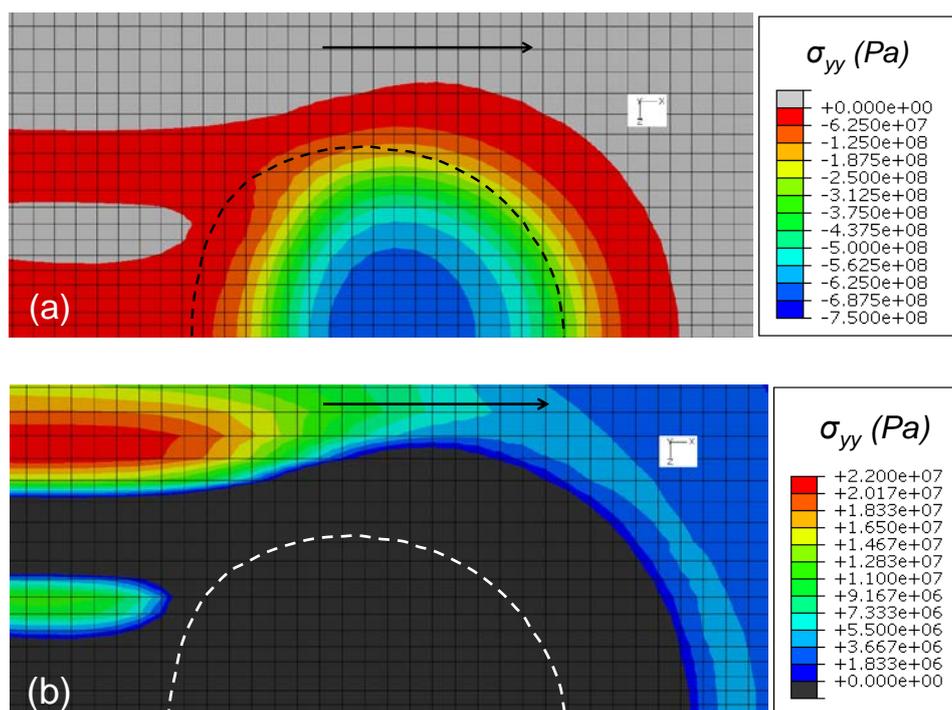


Figure III-54 : Distribution du champ de contrainte normale σ_{yy} pour les valeurs (a) négatives (compression) et (b) positives (traction) à l'interface basecoat/topcoat

On retrouve d'abord logiquement une forte compression sous l'indenteur (figure III-54.a). La zone de compression s'étend à l'avant, mais également sur le côté de l'aire de contact. Le phénomène de glissement à forte profondeur de pénétration mène à un fléchissement important du topcoat et induit des contraintes de compression sur une zone étendue de l'interface. La valeur maximale se trouve sous l'indenteur et atteint environ 700 MPa.

Concernant les sollicitations en traction, on retrouve un maximum à l'arrière de l'indenteur mais à l'extérieur de la trajectoire de glissement. La valeur maximale enregistrée est d'environ 22 MPa. Une autre zone sollicitée en traction est localisée à l'arrière de l'indenteur, sur la trajectoire de glissement cette fois-ci, mais éloigné du plan de symétrie. La contrainte normale s'élève dans cette zone à 12 MPa. Enfin, l'interface est légèrement sollicitée en traction à l'avant et sur le côté de l'indenteur.

La distribution des champs de contraintes de cisaillement a également été analysée. La figure III-55 représente la distribution des champs ζ_{xy} et ζ_{xz} .

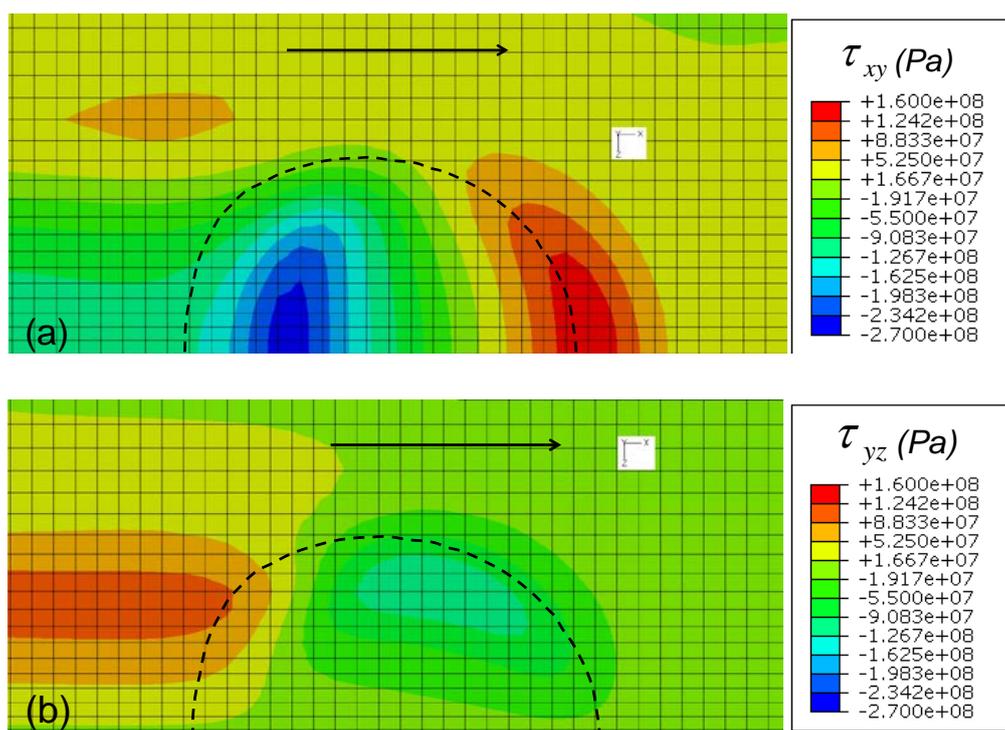


Figure III-55 : Distribution des champs de contraintes (a) ζ_{xy} et (b) ζ_{yz} à l'interface basecoat/topcoat

La contrainte de cisaillement ζ_{xy} présente un maximum sous le contact (environ -260 MPa), entre le centre et le bord arrière. Notons qu'une autre zone de fort cisaillement ζ_{xy} , de signe opposé, est présente sur le bord avant de l'indenteur (160 MPa). La moitié de cette seconde zone de cisaillement se trouve en dehors de l'aire de contact. Un cisaillement important est également noté à l'arrière du contact, près du plan de symétrie (-115 MPa). Enfin, une zone isolée est détectée également présentant un cisaillement non négligeable (zone orange à l'arrière) de 60 MPa.

Concernant la contrainte de cisaillement ζ_{yz} , deux zones de forte contrainte sont observées. La première se trouve sur le côté avant et majoritairement sous l'aire de contact (-125 MPa). La seconde est localisée à l'arrière de l'indenteur, vers l'extérieur de la trajectoire de glissement de la pointe (110 MPa).

Notre objectif étant d'expliquer l'origine de la rupture interfaciale observée expérimentalement, il est nécessaire d'analyser ces trois champs de contrainte simultanément.

Afin d'identifier les zones pouvant être concernées par un délaminage, nous avons entrepris de tracer un diagramme (τ ; σ_{yy}) sur une large zone englobant le contact, mais aussi les contraintes maximales enregistrées. Nous avons édité pour cela une série de nœuds permettant de quadriller la zone de travail au niveau de l'interface basecoat/topcoat (figure III-56).

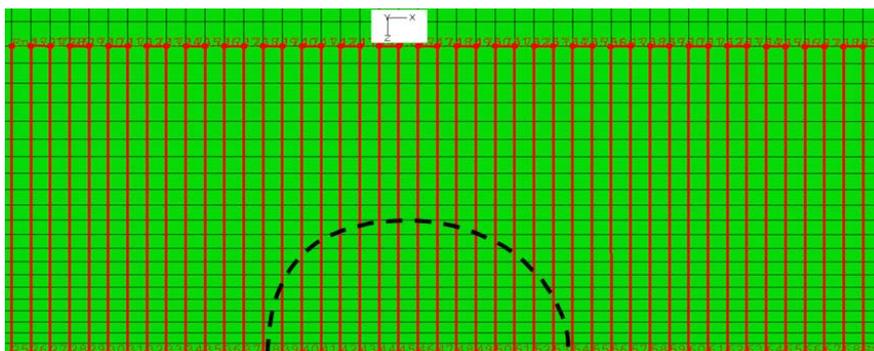


Figure III-56 : Série de nœuds sélectionnée (intersections compris) pour le quadrillage de la zone d'analyse au niveau de l'interface basecoat/topcoat

La figure III-57 présente le diagramme (τ ; σ_{yy}) sur l'ensemble des nœuds sélectionnés précédemment. Les carrés rouges représentent les nœuds situés sur le plan de symétrie et analysés précédemment.

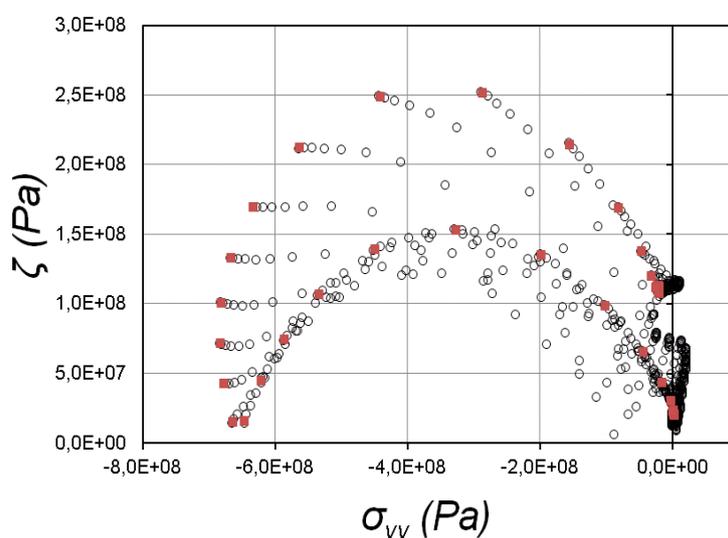


Figure III-57 : Diagramme (τ ; σ_{yy}) pour l'ensemble des nœuds compris dans le quadrillage – Les points rouges représentent les nœuds du plan de symétrie

Au vu de ce diagramme, la rupture peut être attribuée aux points constituant « l'enveloppe externe » de ce nuage de points. Nous allons traiter séparément les zones où l'interface est sollicitée en traction et celles où l'interface est sollicitée en compression.

ii) Interface sollicitée en traction ($\sigma_{yy} > 0$)

Nous avons représenté sur la figure III-58 une cartographie de la zone sollicitée en traction, c'est-à-dire la zone pour laquelle $\sigma_{yy} > 0$. Nous retrouvons bien une allure identique à celle de la figure III-54.b).

Cette zone de l'interface sollicitée en traction a été ensuite séparée en 4 zones distinctes, suivant leur position par rapport à l'indenteur. Une couleur a été attribuée à chaque zone pour faciliter leur identification pour la suite.

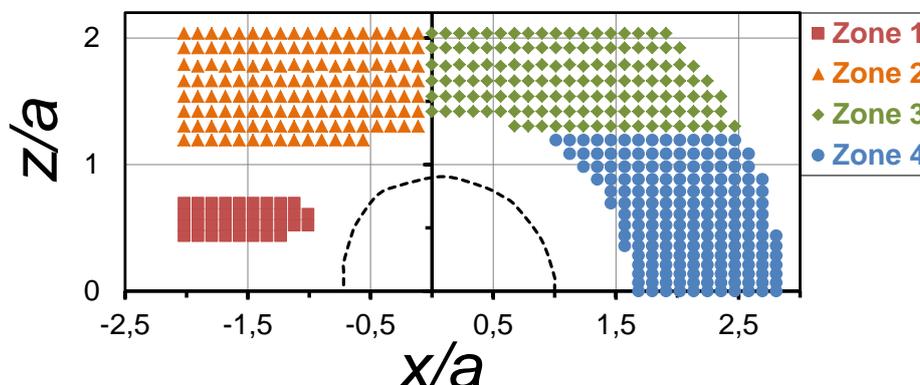


Figure III-58 : Cartographie des différentes zones de l'interface sollicitées en traction proches du contact

Le diagramme (τ ; σ_{yy}) pour des valeurs de σ_{yy} positives est représentée sur la figure III-59. Grâce à la différenciation des 4 zones par leur couleur, nous sommes capables d'associer chaque point à une zone.

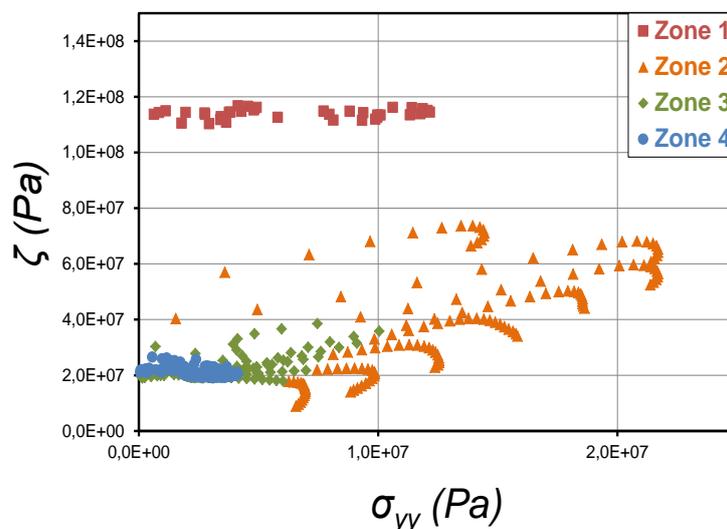


Figure III-59 : Diagramme (τ ; σ_{yy}) pour les différentes zones sollicitées en traction ($\sigma_{yy} > 0$)

Il apparaît que les zones susceptibles de connaître une rupture sont les zones 1 et 2. La zone 1 est caractérisée par un cisaillement très important et une contrainte en traction pouvant atteindre 12 MPa. Quant à la zone 2, elle présente également un fort cisaillement (maximum à 75 MPa environ), mais est davantage sollicitée en traction puisque la contrainte normale atteint 22 MPa.

Les zones 3 et 4 présentent un état de contrainte moins critique. Ces résultats de simulation ne sont pas corrélés aux observations expérimentales réalisés *in situ*. En effet, ces dernières traduisent une rupture interfaciale en zone 4, voire en zone 3.

iii) Interface sollicitée en compression ($\sigma_{yy} < 0$)

Au vu du diagramme ($\tau ; \sigma_{yy}$) présenté sur la figure III-57, une autre zone susceptible de subir un délaminage mérite d'être identifiée. En effet, concernant les zones soumises à une compression ($\sigma_{yy} < 0$), plusieurs points présentent un cisaillement très important. Ces points constituent « l'enveloppe » du nuage de points pour les contraintes de compression les plus faibles. Nous avons représenté ces points en bleu sur le diagramme, ainsi que leur localisation par rapport à l'aire de contact de l'indenteur.

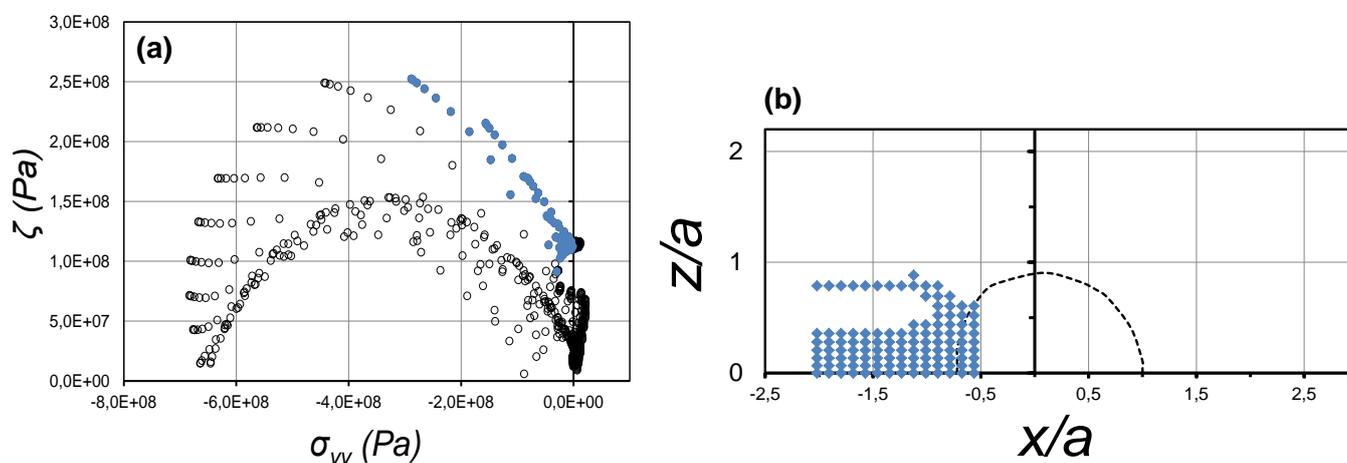


Figure III-60 : (a) Diagramme ($\tau ; \sigma_{yy}$) pour l'ensemble des nœuds compris dans le quadrillage et (b) localisation des points bleus par rapport à l'aire de contact

Ces points correspondent donc à l'interface présentant une compression résiduelle à l'arrière de la pointe, et soumis à un cisaillement important. Cette zone ne correspond pas non plus à la zone d'initiation observée expérimentalement.

L'analyse d'une zone étendue de l'interface près du contact mène donc à des conclusions bien différentes de celles émises dans le paragraphe précédent, mais également dans la littérature. Nous voyons là l'importance de ne pas se restreindre à la caractérisation d'une zone très limitée.

III.3 Conclusion

L'objectif de cette partie était de trouver une explication à l'origine du phénomène de cloquage observé expérimentalement. Nous avons utilisé la méthode des éléments finis pour simuler les essais de rayure de systèmes de vitrification bicouches déposés sur un substrat verre.

Des lois « simples » ont été implémentées dans le calcul : une loi élastique pour le substrat et le topcoat, et une loi élastoplastique avec un écrouissage linéaire pour le basecoat. Aucune composante visqueuse n'a été prise en compte. Connaissant le coefficient de frottement apparent, nous avons pu ajuster le coefficient de frottement local pour se trouver dans des conditions proches de celles de l'expérience.

Dans un premier temps, nous avons étudié les profils des contraintes hors plan sur l'axe constituant l'intersection entre l'interface et le plan de symétrie, à l'image de la démarche adoptée par Kermouche *et al.* [59] qui ont traité un cas similaire. L'unique analyse de ce trajet permet d'émettre l'hypothèse de l'apparition d'une rupture interfaciale à l'avant de l'indenteur pour un rapport $x/a \approx 2$. Cette hypothèse est corrélée de manière satisfaisante aux observations expérimentales puisque nous avons estimé expérimentalement que le délaminage est initié dans l'intervalle $[x/a=1 - x/a=2,6]$.

Cependant, nous avons étendu cette démarche à une surface englobant assez largement l'aire de contact pour analyser l'état de contrainte des différentes zones sollicitées. Les résultats révèlent que la zone à l'avant de l'indenteur, identifiée précédemment, n'est pas celle qui présente l'état de contrainte le plus critique. Nous avons identifié deux zones se situant à l'arrière du contact qui sont soumises à un fort cisaillement et une contrainte normale en traction importante (10 MPa à 25 MPa). Une autre zone localisée exactement à l'arrière du contact, soumise à un état de compression faible mais un cisaillement très important, a été également identifiée comme zone d'initiation de rupture possible.

Les simulations numériques n'ont donc pas permis de corréler la zone d'initiation du délaminage à un état de contrainte de l'interface. Néanmoins, la zone d'initiation du délaminage (« Zone 4 ») étant sollicitée en traction et en cisaillement, la rupture interfaciale résulterait d'une combinaison des modes de rupture I et II.

Plusieurs axes d'amélioration sont envisageables. L'identification de lois de comportement de films minces polymères est une démarche très délicate (faible épaisseur, fort écrouissage, viscosité...). La collaboration avec le laboratoire « Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères » de l'Institut Charles Sadron nous a néanmoins permis d'implémenter des lois représentatives de nos matériaux.

Les simulations peuvent encore être améliorées en introduisant des lois de comportement plus « réalistes ». Dans un premier temps, nous pouvons envisager d'introduire de la plasticité dans la loi du topcoat, et d'analyser son influence sur la distribution des champs de contrainte à l'interface. Il est aussi possible de prendre en compte la viscosité du basecoat et

du topcoat grâce à l'utilisation d'une loi adaptée. La viscoélasticité et la viscoplasticité des matériaux ont certainement une influence sur la répartition des contraintes. Leur prise en compte peut amener à une redistribution des champs des contraintes au sein du topcoat, mais également à l'interface.

Par ailleurs, il est possible que l'état de contrainte de l'interface basecoat/topcoat ne soit pas un critère suffisant pour prédire l'initiation de la rupture interfaciale durant un processus de rayure. Dans un domaine différent, celui des composites, Parvizi *et al.* [61] ont constaté que la satisfaction du seul critère en contrainte ne suffit pas à initier une rupture. Leguillon [62] et Martin *et al.* [63] proposent ainsi une approche prenant en compte à la fois un critère en contrainte et un critère énergétique dans le cas d'une rupture sur matériau massif et sur composites stratifiés respectivement. Les deux critères doivent être satisfaits pour l'initiation de la rupture. Martin *et al.* [63] utilisent ainsi un critère en contrainte combiné à une analyse énergétique pour prédire l'initiation du délaminage au sein de stratifiés.

Dans notre cas, il est envisageable d'adopter une approche similaire en analysant l'état énergétique de l'interface basecoat/topcoat. Ceci peut être mené en calculant le taux de restitution d'énergie à partir d'un modèle de refermeture, ou en associant un modèle cohésif à l'interface.

Références bibliographiques

- [1] Bulychev S.I., Alekhin V.P., Shorshorov M.Kh., Ternovskii A.P., Shnyrev, G.D. (1975) Determination of Young's modulus according to the indentation diagram. *Industrial Lab.* 41 : 1409–1412.
- [2] Doerner M.F. , Nix W.D. (1986) A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Material Research.* 1 (4) : 601-609.
- [3] Oliver W.C., Pharr G.M. (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Material Research.* 7 (6) : 1564-1583.
- [4] den Toonder J., Malzbender J., de With G., Belkenende R. (2001) Fracture toughness and adhesion energy of sol-gel coatings on glass. *Journal of Material Research.* 17 (1) : 224-233.
- [5] Malzbender J., de With G., den Toonder J.M.J. (2000) Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass. *Thin Solid Films.* 366 : 139-149.
- [6] Etienne-Calas S., Duri A., Etienne P. (2004) Fracture study of organic-inorganic coating using nanoindentation technique. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 344 : 60-65.
- [7] Ferchichi A., Calas-Etienne S., Smaïhi M., Etienne P. (2008) Study of the mechanical properties of hybrid coating as a function of their structures using nanoindentation. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 354 : 712-716.
- [8] Ferchichi A., Calas-Etienne S., Smaïhi M., Prévot G., Solignac P., Etienne P. (2009) Relation between structure and mechanical properties (elastoplastic and fracture behavior) of hybrid organic-inorganic coating. *Journal of Material Science.* 44 : 2752-2758.
- [9] Ferchichi A. Etude des propriétés mécaniques de couches hybrides organiques-inorganiques en fonction de leur structure. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier II (2007).
- [10] Hu L., Zhang X., Sun Y., Williams R. (2004) Hardness and elastic modulus profiles of hybrid coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 34 : 41-46.
- [11] Bautista Y., Gomez M.P., Ribes C., Sanz V. (2011) Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings.* 70 : 358-364.

[12] Belon C., Chemtob A., Croutxé-Barghorn C., Rigolet S., Le Houérou V., Gauthier C. (2010) Combination of radical and cationic photoprocess for the single-step synthesis of organic-inorganic hybrid films. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*. 48 : 4150-4158.

[13] Blanc D., Last A., Franc J., Pavan S., Loubet J. (2006) Hard UV-curable coatings for optical applications. *Thin Solid Films*. 515 : 942-946.

[14] Bucaille J.L. Simulation numérique de l'indentation et de la rayure des polymères organiques. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2001).

[15] Briscoe B., Evans P., Pelillo E., Sinha S. (1996) Scratching maps for polymers. *Wear*. 200 : 137-147.

[16] Jardret V., Morel P. (2003) Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers : relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. *Progress in Organic Coatings*. 48 : 322-331.

[17] Gauthier C., Schirrer R. (2000) Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces. *Journal of Materials Science*. 35 : 2121-2130.

[18] Gauthier C., Lafaye S., Schirrer R. (2001) Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface : experiments and analysis. *Tribology International*. 34 : 469-479.

[19] Demirci I. Mécanique de l'endommagement par rayure des polymères. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur Strasbourg 1 (2004).

[20] Gauthier C., Durier A., Fond C., Schirrer R. (2006) Scratching of a coated polymer and mechanical analysis of a scratch resistance solution. *Tribology International*. 39 : 88-98.

[21] Consiglio R., Durand N., Badawi K., Macquart P., Lerbert F., Assoul M., von Stebut J. (1997) Mechanical strength assessment of very thin films for optical and electronic applications. *Surface and Coatings Technology*. 97 : 192-199.

[22] Consiglio R., Randall N., Bellaton B., von Stebut J. (1998) The nano-scratch tester (NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films. *Thin Solid Films*. 332 : 151-156.

[23] Lin L., Blackman G., Matheson R. (2000) A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings. *Progress in Organic Coatings*. 40 : 58-91.

[24] Lin L., Blackman G., Matheson R. (2001) Quantitative characterization of scratch and mar behavior of polymer coatings. *Materials Science and Engineering A*. 317 : 163-170.

[25] Browning R., Lim G., Moyse A., Sue H., Chen H., Earls J. (2006) Quantitative evaluation of scratch resistance of polymeric coatings based on a standardized progressive load scratch test. *Surface and Coatings Technology*. 201 : 2971-2976.

[26] Roche S., Pavan S., Loubet J.L., Barbeau P., Magny B. (2003) Influence of the substrate characteristics on the scratch and indentation properties of UV-cured clearcoats. *Progress in Organic Coatings*. 47 : 37-48.

[27] Demirci I., Gauthier C., Schirrer R. (2005) Mechanical analysis of the damage of a thin polymeric coating during scratching : role of the ratio of the coating thickness to the roughness of a scratching tip. *Thin Solid Films*. 479 : 207-215.

[28] Han Y., Taylor A., Mantle M., Knowles K. (2007) UV-curing of organic-inorganic hybrid coating materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 43 : 111-123.

[29] Amerio E., Fabbri P., Malucelli G., Messori M., Sangermano M., Taurino R. (2008) Scratch resistance of nano-silica reinforced acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 62 : 129-133.

[30] Sangermano M., Gaspari E., Vescovo L., Messori M. (2011) Enhancement of scratch-resistance properties of methacrylated UV-cured coatings. *Progress in Organic Coatings*. 72 : 287-291.

[31] Zhang X., Hu L., Sun D. (2006) Nanoindentation and nanoscratch profiles of hybrid films based on (γ -methacryloxypropyl)trimethoxysilane and tetraethoxysilane. *Acta Materialia*. 54 : 5469-5475.

[32] Frings S. Organic-inorganic hybrid coatings based on polyester resins and in situ formed silica. PhD Thesis. Technische Universiteit (1999).

[33] Tang B., Ngan A. (2003) Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials. *Journal of Material Research*. 18 (5): 1141-1148.

[34] Mencik J., Munz D., Quandt E., Weppelmann E. (1997) Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Material Research*. 12 (9): 2475-2484.

[35] Mammeri F. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel. Thèse de Doctorat. Université de Paris VI (2003).

[36] Bhattacharya A., Nix W. (1988) Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates. *International Journal of Solids and Structures*. 24 (12) : 1287-1298.

[39] Griffith A.A. (1921) The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*. 221 : 163-198.

[40] Bull S.J., Berasategui E.G. (2006) An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*. 39 (2) : 99-114.

[41] Bles M.H., Winkelman G.B., Balkenende A.R., den Toonder J.M.J. (2000) The effect of friction coefficient on scratch adhesion testing : application to a sol-gel coating in polypropylene. *Thin Solid Films*. 359 : 1-13.

[42] Burnett P.J., Rickerby D.S. (1987) The mechanical properties of wear-resistant coatings : I : Modelling of hardness behavior. *Thin Solid Films*. 148 (1) : 41-50.

[43] Bull S.J., Rickerby D.S. (1988) The use of a scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion : The importance of frictional drag. *Surface and Coatings Technology*. 36 (1-2) : 503-517.

[44] Malzbender J., de With G. (2002) A model to determine the interfacial fracture toughness for chipped coatings. *Surface and Coatings Technology*. 154 : 21-26.

[45] Le Houérou V., Robert C., Gauthier C., Schirrer R. (2008) Mechanisms of blistering and chipping of a scratch-resistant coating. *Wear*. 265 : 507-515.

[46] Le Houérou V., Gauthier C., Schirrer R. (2010) Mechanical analysis of the blistering of a thin film deposited on a glassy polymer. *Tribology International*. 43 : 129-135.

[47] Bucaille L.L., Felder E., Hochstetter G. (2001) Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with three-dimensional finite element modeling. *Wear*. 249 : 422-432.

[48] Bucaille J.L., Gauthier C., Felder E., Schirrer R. (2006) The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: Experiments and numerical modeling. *Wear*. 260 : 803-814.

[49] Pelletier H., Gauthier C., Schirrer R. (2008) Strain and stress fields during scratch tests on amorphous polymers : Influence of the local friction. *Tribology Letters*. 32 (2) : 108-116.

[50] Pelletier H., Durier A-L., Gauthier C., Schirrer R. (2008) Viscoelastic and elastic-plastic behaviors of amorphous polymeric surfaces during scratch. *Tribology International*. 41 : 975-984.

[51] Jiang H., Browning R., Sue H. (2009) Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers. *Polymer*. 50 : 4056-4065.

[52] Baietto M.C., Rannou J., Gravouil A., Pelletier H., Gauthier C., Schirrer R. (2011) 3D crack network analysis during a scratch test of a polymer : A combined experimental and multigrid X-FEM based numerical approach. *Tribology International*. 44 : 1320-1328.

- [53] Djabella H., Arnell R. (1993) Finite element analysis of the contact stresses in elastic coating/substrate under normal load and tangential load. *Wear*. 223 : 87-97.
- [54] Dongfeng H., Koji K. (1994) Interface yield map of a hard coating under sliding contact. *Wear*. 245 : 115-121.
- [55] Holmberg K., Laukkanen A., Ronkainen H., Wallin K., Varjus S., Koskinen J. (2006) Tribological contact analysis of a rigid ball sliding on a hard coated surface. Part II : Material deformations, influence of coating thickness and Young's modulus. *Surface and Coatings Technology*. 200 : 3810-3823.
- [56] Holmberg K., Laukkanen A., Ronkainen H., Wallin K., Varjus S. (2003) A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated surfaces. *Wear*. 254 : 278-291.
- [57] Li J., Beres W. (2006) Three-dimensional finite element modeling of the scratch test for a TiN coated titanium alloy substrate. *Wear*. 260 : 1232-1242.
- [58] G'Sell C., Jonas J.J. (1979) Determination of the plastic behavior of solid polymers at constant true strain rate. *Journal of Materials Science*. 14 : 583-591.
- [59] Kermouche G., Aleksy N., Loubet J.L., Bergheau J.M. (2009) Finite element modeling of the scratch response of a coated time-dependent solid. *Wear*. 267 : 1945-1953.
- [60] Dang Van K., Maitournam M.H. (2002) On some recent trends in modeling of contact fatigue and wear in rail. *Wear*. 253 : 219-227.
- [61] Parvizi A., garrett K.W., Bailey J.E. (1978) Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates. *Journal of Materials Science*. 13 : 195-201.
- [62] Leguillon D. (2002) Strength or toughness ? A criterion for crack onset at a notch. *European Journal of Mechanics A/Solids*. 21 : 61-72.
- [63] Martin E., Leguillon D., Carrère N. (2010) A twofold strength and toughness criterion for the onset of free-edge shear delamination in angle-ply laminates. *International Journal of Solids and Structures*. 47 : 1297-1305.

Chapitre IV :

Aspects industriels, caractérisations macroscopiques et mise en œuvre sur bois

I. Performances mécaniques macroscopiques par essais d'abrasion _____	203
I.1 Mise en œuvre des systèmes de vitrification _____	203
I.2 Essais de résistance à l'abrasion _____	204
II. Etude de la stabilité des vernis sol-gel _____	209
II.1 Introduction _____	209
II.2 Evolution de la distribution des masses molaires au cours d'un stockage _____	210
II.3 Evolution de l'état de condensation des sols au cours du stockage _____	212
III. Conclusion _____	216
<i>Références bibliographiques</i> _____	216

Les travaux de cette thèse entrant dans le cadre d'un projet très appliqué (cf. **Chapitre I**), il était important de présenter également une approche industrielle. L'étude présentée dans les **Chapitres II et III** avait pour but de caractériser les structures et les propriétés mécaniques des revêtements sol-gel élaborés à partir du MAPTMS. Compte tenu de la nature « hybride » des films et de leur dimension, des techniques de caractérisation locales ont été mises en œuvre, permettant de déterminer leurs performances mécaniques à l'échelle microscopique.

Les essais mécaniques mis en œuvre en industrie pour qualifier la tenue d'un vitrificateur sont à classer dans la catégorie des essais « macroscopiques ». Des essais d'abrasion sont classiquement utilisés pour caractériser la résistance à l'usure des vernis. Nous présentons dans une première partie les résultats d'essais d'abrasion TABER réalisés sur des éprouvettes de Pin maritime revêtues par les différents systèmes de vitrification (industriel et hybrides).

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la stabilité des vernis sol-gel prêts à l'emploi. Nous présentons ainsi quelques résultats préliminaires sur l'évolution structurale des vernis sol-gel grâce aux outils déjà utilisés dans le **Chapitre II** (RMN ^{29}Si , CES).

I. Performances mécaniques macroscopiques par essais d'abrasion

I.1 Mise en œuvre des systèmes de vitrification

I.1.a) Les substrats bois

Toutes les finitions utilisées dans ce travail de thèse ont été déposées sur du Pin maritime. Les échantillons de Pin maritime proviennent de la scierie *Beynel-Manustock* (33), où ils ont subi un séchage en condition industrielle.

La découpe du bois été réalisée par la société *Mobilier Goisnard Frères* (33). Les échantillons sont découpés dans le sens longitudinal-tangentiel aux dimensions 100 x 100 x 10 mm et poncés au papier abrasif P150. L'humidité relative des éprouvettes de Pin maritime est contrôlée en laboratoire. Celle-ci se situe entre 8-10 % HR.

I.1.b) Technique de dépôt

Le dépôt des finitions UV dans des conditions industrielles est réalisé par dépôt cylindre ou rideau. Face à la difficulté de reproduire ces procédés de dépôt en laboratoire, nous avons entrepris de réaliser manuellement les dépôts à l'aide d'une « mousse tampon » comme présenté sur la figure IV-1.



Figure IV-1 : Opération de dépôt sur substrat Pin maritime à l'aide d'une « mousse-tampon »

A chaque dépôt, les grammages déposés sont contrôlés avec une balance de précision (10^{-3} g). Trois couches de basecoat sont d'abord déposées à $20-25 \text{ g.m}^{-2}$ chacune. Après chaque dépôt, l'échantillon subit l'étape de polymérisation sous UV. Celle-ci est menée sur un banc UV de type industriel muni d'un convoyeur et détaillé en Annexe I.

Les échantillons sont ensuite ponçés manuellement à l'aide d'un papier abrasif fin P240. Cette opération se nomme *l'égrenage*. Elle a pour but de fournir un état de surface le plus lisse possible avant le dépôt du topcoat. Le topcoat est ensuite appliqué à $13 \pm 2 \text{ g.m}^{-2}$, et l'échantillon subit une dernière phase de polymérisation sous irradiation UV. Tous les substrats bois revêtus sont ensuite stockés pendant une semaine dans une salle à atmosphère contrôlée ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50% HR) avant leur caractérisation mécanique.

I.2 Essais de résistance à l'abrasion

I.2.a) Conditions des essais

Les essais d'abrasion sont réalisés avec un abrasimètre circulaire TABER. Chaque échantillon est percé en son centre afin de pouvoir s'adapter à l'outil de maintien du dispositif (figure IV-2).

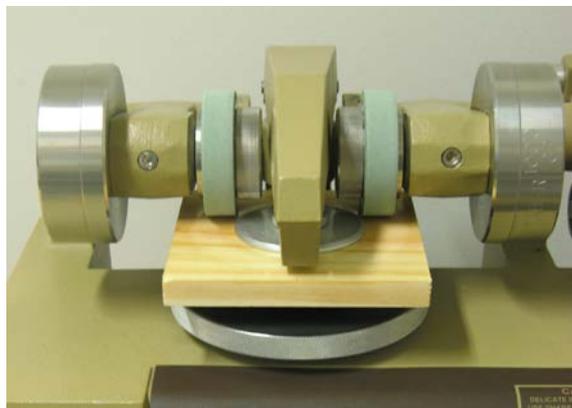


Figure IV-2 : Dispositif d'essai d'abrasion circulaire TABER

Des meules abrasives spécifiques à la qualification de la résistance à l'abrasion de parquets ont été utilisées (CALIBRASE CS-17). D'après le fournisseur, ces meules induisent un endommagement sévère. La composition des meules étant confidentielles, nous n'avons que très peu d'informations sur celles-ci. Nous savons seulement qu'elles sont constituées d'un liant et de particules abrasives (oxyde d'aluminium ou carbure de silicium) de géométrie inconnue.

Lors des essais d'abrasion TABER, des poids sont classiquement ajoutés aux meules afin d'augmenter leur action abrasive (500 g ou 1000 g). Pour nos essais, aucun poids n'a été ajouté. Nous travaillons donc à la masse minimale, c'est-à-dire 250 g. Nous avons volontairement sélectionné des conditions peu sévères puisque nous souhaitons mettre en évidence les différents comportements en abrasion conférés par les topcoats, qui représentent la première couche attaquée et de plus faible épaisseur.

L'échantillon est fixé sur un porte-échantillon rotatif, ce qui a pour effet d'entraîner le roulement des meules sur sa surface. La zone subissant l'abrasion est un anneau de 30,4 cm² de superficie qui est représenté sur la figure IV-3.

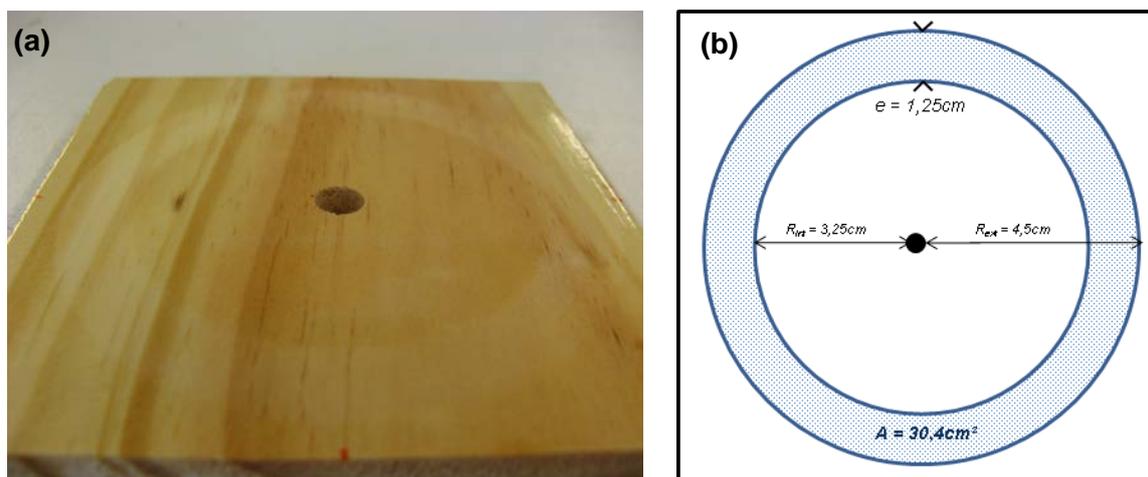


Figure IV-3 : (a) Photographie d'un échantillon de Pin maritime revêtu d'un vitrificateur après 1000 cycles d'abrasion et (b) représentation de l'aire de la zone abrasée

Afin de caractériser la résistance à l'abrasion des différents vitrificateurs, nous avons procédé à une mesure gravimétrique des échantillons au cours de 2000 cycles d'abrasion. Il est ainsi possible de comparer l'évolution de la perte de masse des différents systèmes.

1.2.b) Résultats

La surface abrasée constituant 30,4 % de la surface de l'échantillon et connaissant le grammage déposé, il est possible d'identifier approximativement la perte de masse correspondant à la dégradation totale du topcoat. Après calcul, il en résulte que le topcoat est totalement dégradé sur la zone abrasée lorsque la perte de masse s'élève à $39,5 \pm 6,1\text{mg}$ pour nos échantillons.

Nous présentons sur la figure IV-4 l'évolution moyenne de la perte de masse pour chaque type de vitrificateur, moyenne calculée à partir de 5 essais/type de topcoat. Les écarts-types relatifs à ces essais sont importants et peuvent aller jusqu'à 35 %. Par soucis de lisibilité, ils ne sont pas représentés sur cette figure.

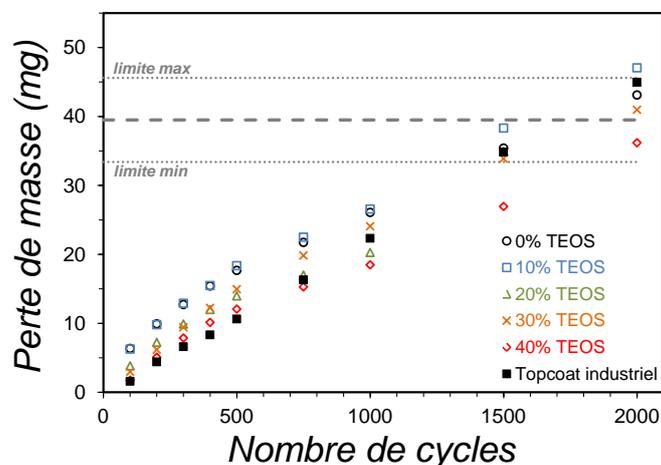


Figure IV-4 : Evolution moyenne de la perte de masse au cours des essais d'abrasion TABER (m=250g) pour tous les vitrificateurs – Les écarts-types ne sont pas représentés

Nous retrouvons logiquement une augmentation progressive de la perte de masse au cours des cycles d'abrasion pour tous les vitrificateurs. L'intervalle de perte de masse correspondant à l'élimination du topcoat est reporté en pointillés sur la figure IV-4 et est de [33,4 mg – 45,6 mg]. Les limites minimale et maximale correspondent au plus petit grammage (11 g.m^{-2}) et au grammage le plus élevé (15 g.m^{-2}) respectivement. Il est ainsi possible d'identifier approximativement le nombre de cycles nécessaires à la dégradation du topcoat.

Les premières observations que nous pouvons faire sur ces valeurs moyennes sont les suivantes :

- Sur la partie 0-500 cycles, les vitrificateurs qui intègrent les topcoats hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS (90/10) présentent les pertes de masse les plus élevées. Pour ce qui est des autres systèmes, la référence industrielle et le topcoat hybride à 40% de TEOS montrent les plus faibles pertes de masse.
- Entre 500 et 1000 cycles, cette différence semble s'atténuer. On note également que la perte de masse moyenne du vitrificateur industriel est légèrement supérieure à celle des topcoats hybrides à 30 % et 40 % de TEOS.
- Au-delà de 1000 cycles, le topcoat hybride à 40 % de TEOS semble conférer la meilleure tenue au vitrificateur. L'élimination du topcoat est constatée pour 2000 cycles, alors que les autres topcoats sont éliminés dès 1500 cycles. Tous les autres systèmes présentent des pertes de masses assez proches.

Cependant, ces tendances sont observées sur des valeurs moyennes. Nous comparons ainsi sur la figure IV-5 l'évolution de la perte de masse du topcoat industriel avec celle des topcoats hybrides en représentant les écarts-types.

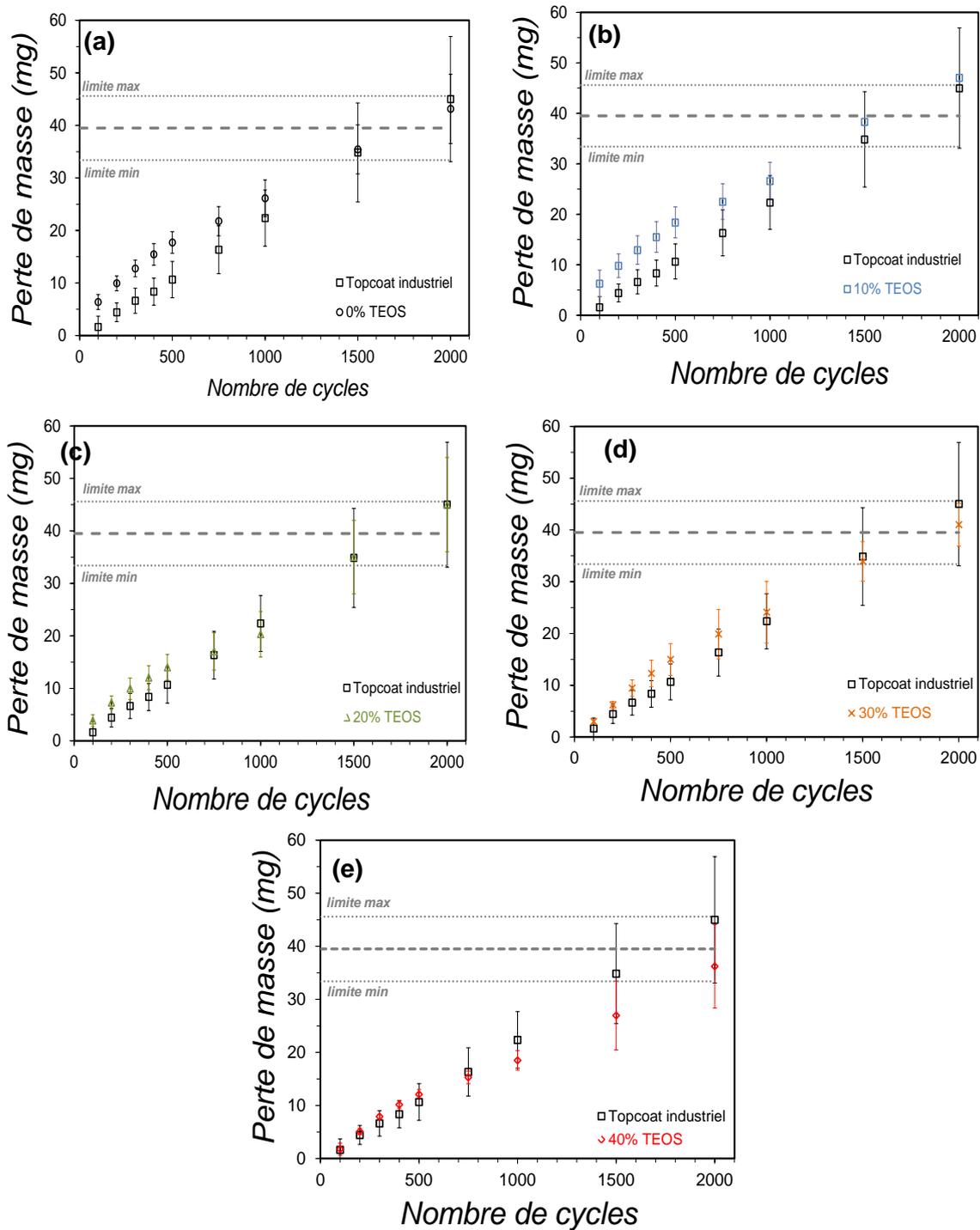


Figure IV-5 : Comparaison de l'évolution de la perte de masse au cours des essais TABER ($m=250g$) entre le vitrificateur industriel de référence et les vitrificateurs intégrant les topcoats hybrides (a) MAPTMS, (b) MAPTMS/TEOS (90/10), (c) MAPTMS/TEOS (80/20), (d) MAPTMS/TEOS (70/30) et (e) MAPTMS/TEOS (60/40)

La mauvaise tenue des topcoats hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS (90/10) par rapport au vitrificateur industriel est confirmée sur les 500 premiers cycles. Au-delà, la perte de masse de ces trois systèmes est équivalente.

Les pertes de masse des topcoats hybrides à 20 % et 30 % de TEOS présentent une évolution très proche de celle du topcoat industriel. Enfin, la meilleure tenue détectée pour le topcoat hybride à 40 % de TEOS est à modérer : les écarts-types pour les mesures à 1500 et 2000 cycles sont importantes et se superposent avec ceux du topcoat industriel. Il est donc difficile de conclure et de classer rigoureusement ces systèmes vitrificateurs en fonction de leurs performances à la tenue d'abrasion TABER.

I.2.c) Conclusion

Nous avons mis en œuvre des essais d'abrasion TABER afin de comparer la tenue macroscopique des différents systèmes de vitrification. La perte de masse des différents vernis a été suivie au cours de 2000 cycles d'abrasion (meules CS-17, m=250 g). La simple comparaison des valeurs moyennes a permis de montrer que les topcoats hybrides MAPTMS et MAPTMS/TEOS (90/10) présentent les plus mauvaises tenues mécanique sur les 500 premiers cycles. Ce constat peut être corrélé avec les résultats d'indentation et de rayure présentés dans le **Chapitre III**. Cette corrélation n'est toutefois pas évidente puisque la différence est minime et la perte de masse de ces systèmes à partir de 1000 cycles est proche de celle de la référence industrielle.

Enfin, la comparaison des valeurs moyennes a permis de montrer que le topcoat hybride à 40 % de TEOS est celui qui confère au vitrificateur la meilleure résistance à l'abrasion. Dans ce cas, 2000 cycles sont nécessaires pour dégrader le topcoat, alors que 1500 cycles sont suffisants pour éliminer tous les autres topcoats (y compris la référence). Cependant, les écarts-types importants constatés ne permettent pas d'être catégoriques. En effet, les valeurs de perte de masse se superposent lorsque les écarts-types sont pris en compte.

Ces essais d'abrasion macroscopiques n'ont pas vraiment permis de mettre en évidence des comportements très différents lorsque ces vernis sont soumis à une sollicitation mécanique de type abrasive. Le choix des essais TABER n'est pas des plus judicieux dans notre cas, il est surtout utilisé pour qualifier le système vitrificateur dans son ensemble {basecoat + topcoat}. Dans le domaine du parquet, il est utilisé pour caractériser la résistance à l'abrasion de la finition.

Des « essais de résistance à la rayure » sont également utilisés au niveau industriel afin de caractériser véritablement la tenue à la rayure des vernis au niveau macroscopique. Ces essais permettent de caractériser plus précisément la tenue du topcoat, c'est la raison pour laquelle ils seraient plus indiqués dans notre cas.

II. Etude de la stabilité des vernis sol-gel

II.1 Introduction

Nous consacrons cette dernière partie à la stabilité des finitions sol-gel élaborés au cours de notre travail. La stabilité des vernis prêts à l'emploi est un aspect crucial dans l'optique d'une application industrielle. Les finitions UV classiques sont par exemple conditionnées dans des conteneurs opaques afin d'éviter tout contact avec un rayonnement UV et garantir ainsi une bonne stabilité du produit. La polymérisation des groupements (méth)acrylates est en effet le principal paramètre susceptible de modifier un changement d'état.

Le cas des finitions sol-gel que nous avons mises au point est différent. Ces produits hybrides, en plus de présenter des groupements méthacrylates polymérisables, sont constitués d'espèces silsesquioxanes et siloxanes susceptibles d'évoluer. Durant un stockage et même à température ambiante, le mécanisme de polycondensation peut entraîner une augmentation du degré de condensation et induire un changement de viscosité ou de propriétés du vernis. Il s'agit de **« systèmes vivants »**.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris de suivre l'évolution des finitions sol-gel au cours d'un stockage de 30 jours en milieu fermé (hermétique) et à 23°C, conditions comparables à une période de stockage « en pot ». Le photoamorceur n'a pas été ajouté à la formulation pour cette étude. Les finitions n'ont pas gélifié après ces 30 jours de stockage. Nous avons ainsi suivi l'évolution de la distribution des masses molaires par CES et l'évolution de l'état de condensation par RMN ²⁹Si liquide pour l'ensemble des finitions sol-gel.

Cet aspect du vieillissement des sols est peu traité dans la littérature. Nous pouvons cependant citer les travaux de Feuillade *et al.* qui ont traité un cas similaire au notre [1,2]. Les auteurs ont étudié le vieillissement de sols MAPTMS ayant subis ou non une étape d'évaporation. L'évaporation est menée sous 20 mbar et à 20 °C pendant 20 h. Après vieillissement des sols en milieu fermé, une augmentation du degré de condensation de tous les sols a été observée. Toutefois, cette augmentation est beaucoup moins importante lorsque le sol a subi une étape d'évaporation. Au bout de 4 mois de vieillissement, le sol évaporé présente un degré de condensation de 0,67 alors que celui du sol non évaporé s'élève à 0,81.

Ce phénomène est causé par une diminution de la cinétique de condensation attribuable à l'élimination d'eau acidifiée (catalyseur) et/ou à l'augmentation de la viscosité du milieu.

II.2 Evolution de la distribution des masses molaires au cours d'un stockage

Nous comparons dans un premier temps les distributions des masses molaires des finitions sol-gel immédiatement après préparation (t_0) et après 30 jours de vieillissement en milieu fermé à 23°C (t_0+30 jours). Signalons qu'il nous manque cette distribution pour la finition sol-gel contenant 40 % de TEOS.

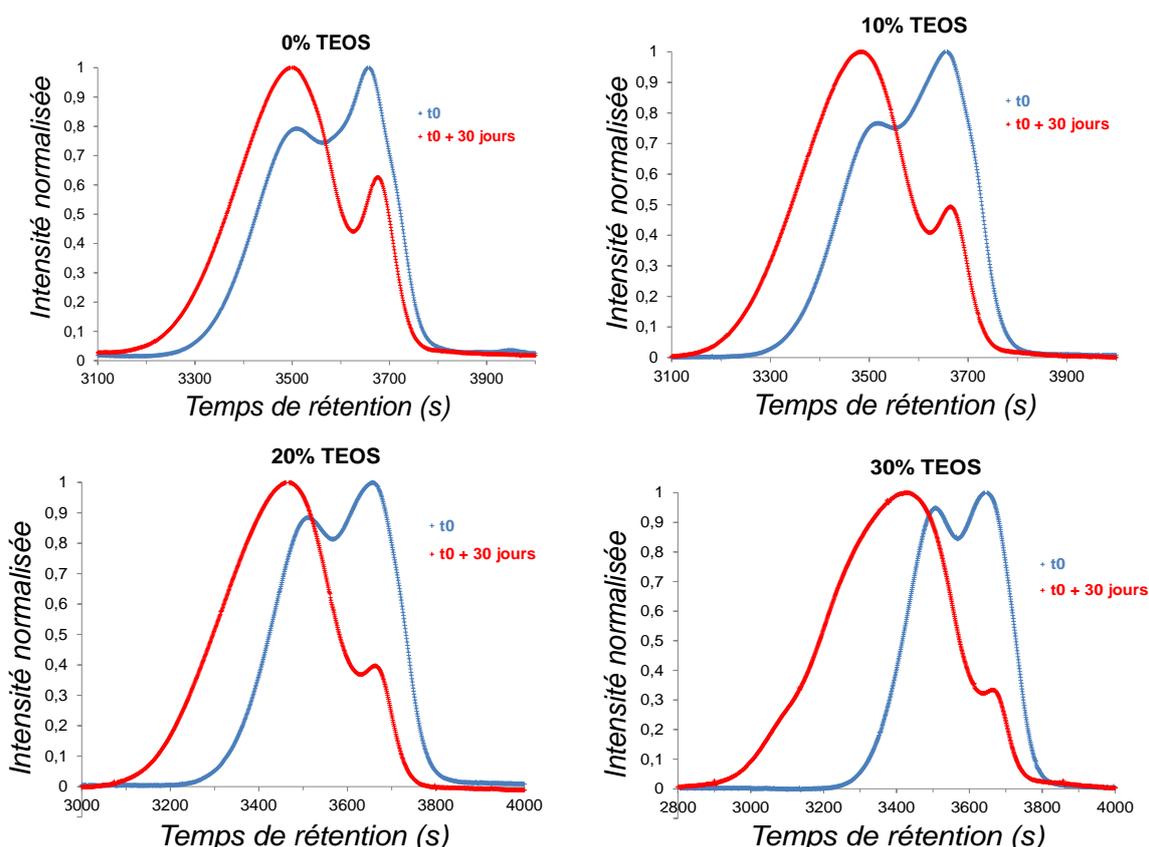


Figure IV-6 : Distribution des masses molaires pour les cinq finitions sol-gel prêtes à l'emploi (t_0) et après 30 jours de stockage à 23 °C (t_0+30 jours)

Initialement, les sols sont caractérisés par la présence de deux populations d'espèces d'environ 1400 g.mol^{-1} (population 1) et 2700 g.mol^{-1} . Nous avons décrit ces espèces comme étant des cages octaédriques isolées et des « cages doubles » respectivement.

Au cours du vieillissement, la proportion relative de la population 1 diminue alors que la proportion relative de la population 2 augmente. Cette dernière devient largement majoritaire pour toutes les finitions. Cette tendance traduit la condensation des cages isolées entre elles et confirme le mécanisme de croissance de cluster. De plus, une nette augmentation des masses molaires est observée pour la population 2.

L'influence du TEOS est mise en évidence sur la figure IV-7. Plus la proportion de TEOS est importante, plus la proportion relative de la population 2 et sa masse molaire augmentent. On note même un élargissement important du signal vers les masses molaires élevées pour 30% de TEOS.

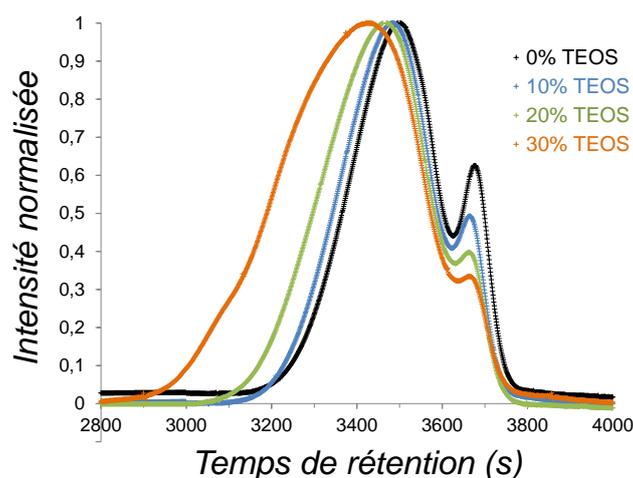


Figure IV-7 : Distribution des masses molaires pour les cinq finitions sol-gel et après 30 jours de stockage à 23°C (t_0+30 jours)

Analysons plus en détail les masses molaires des différentes populations détectées. Nous avons représenté sur la figure IV-8 les valeurs des masses molaires au pic M_p pour les finitions avant et après stockage en fonction du pourcentage de TEOS.

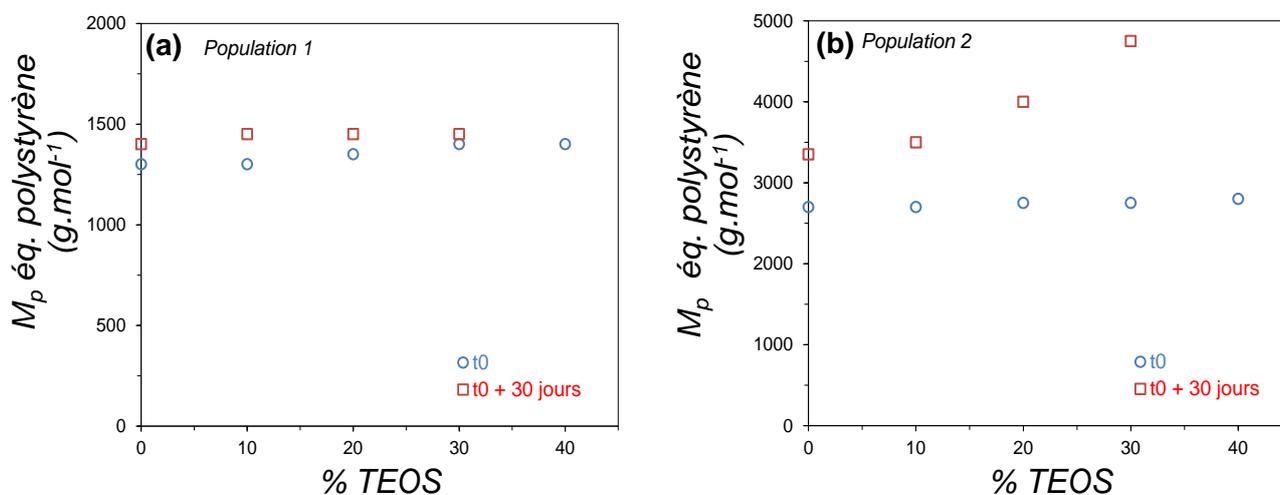


Figure IV-8 : Masses molaires au pic des espèces (a) de la première population et (b) de la deuxième population pour les finitions sol-gel à t_0 et à t_0+30 jours

La présence de TEOS a peu d'effet sur la masse molaire des espèces de la population 1. L'influence du TEOS est la plus marquée sur la masse molaire des espèces de la deuxième population.

Nous pouvons identifier deux types de comportements :

- *Pour $0\% \leq TEOS \leq 10\%$* : la masse molaire de la deuxième population augmente légèrement. Nous associons cette augmentation à la condensation des cages avec des espèces de petite taille faiblement condensées.
- *Pour $20\% \leq TEOS \leq 30\%$* : la masse molaire de la deuxième population augmente de façon significative pour dépasser 4000 g.mol^{-1} . Nous supposons que ces structures sont créées à partir de la condensation entre les structures « cages doubles » et les cages isolées. Ces masses correspondent en effet à des structures formées par la répétition de trois cages octaédriques. De plus, un élargissement vers des masses les plus élevées est observable, ce qui traduit la présence d'espèces de masse molaire encore plus élevée.

Nous avons bien confirmé que ces produits sont des systèmes « vivants ». Une évolution significative a lieu lors d'un stockage de 30 jours à 23°C qui se traduit par une augmentation importante des masses molaires.

Au cours du stockage, la présence de TEOS favorise les réactions intermoléculaires. Ceci est en accord avec nos hypothèses de structures et de polymérisation émises dans le **Chapitre II**, et notamment le mécanisme de croissance par cluster. Les structures cages sont plus ouvertes en présence de TEOS, ce qui augmente leur possibilité de condensation.

II.3 Evolution de l'état de condensation des sols au cours du stockage

Nous avons déterminé par RMN ^{29}Si liquide l'état de condensation des finitions sol-gel avant et après stockage.

II.3.a) Analyse des noyaux T_i

L'influence du stockage sur les noyaux T_i est d'abord analysée (figure IV-9).

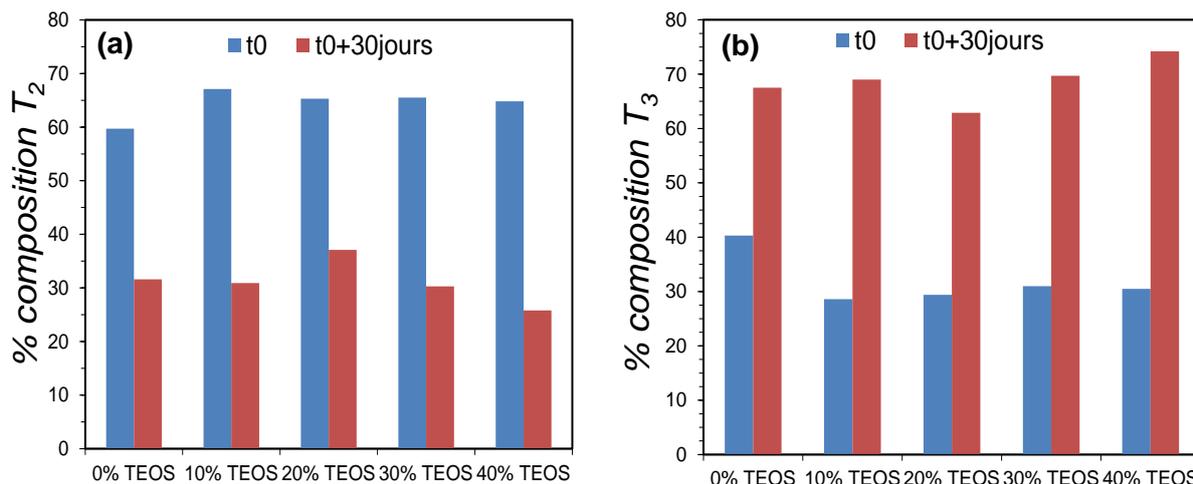


Figure IV-9 : Concentration des noyaux (a) T_2 et (b) T_3 en fonction de la proportion de TEOS sur les finitions sol-gel avant et après stockage de 30 jours à 23°C

Nous n'avons volontairement pas représenté les noyaux T_1 car ils ne sont plus présents après 30 jours de stockage. Une forte conversion des noyaux T_2 en noyaux T_3 est observée au cours du vieillissement. Ceci se traduit par une augmentation du degré de condensation des noyaux T_i , qui est compris entre 0,88 et 0,90 pour l'ensemble des finitions vieillis. Ce phénomène semble être indépendant de la proportion de TEOS.

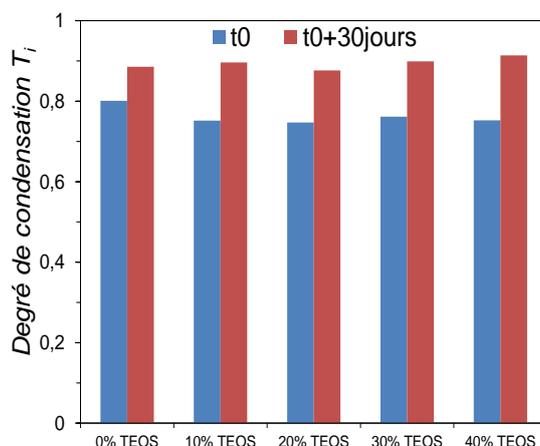


Figure IV-10 : Degré de condensation des noyaux T_i en fonction de la proportion de TEOS sur les finitions sol-gel avant et après stockage de 30 jours à 23°C

II.3.b) Analyse des noyaux Q_i

De la même manière, l'influence du stockage sur la concentration des noyaux Q_i a été analysée (figure IV-11).

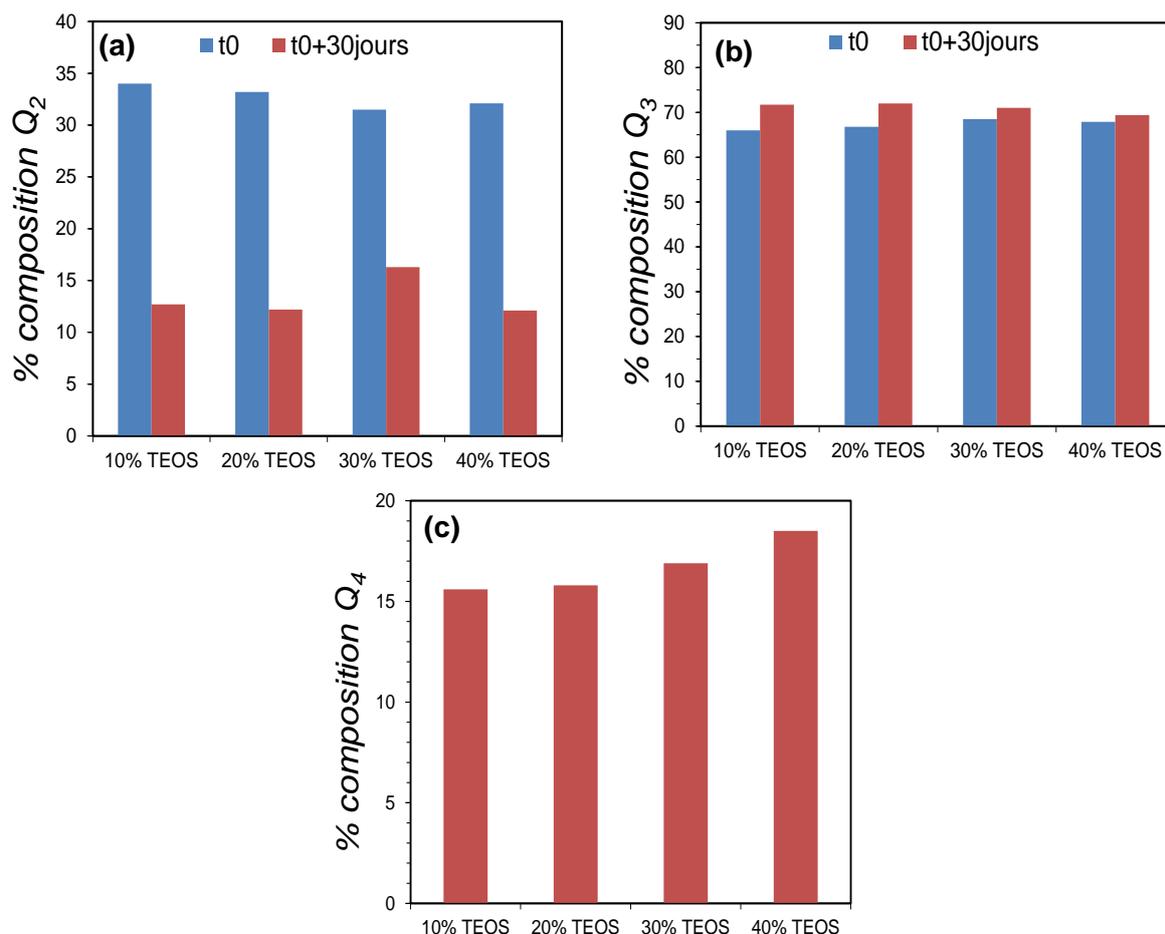


Figure IV-11 : Concentration des noyaux (a) Q_2 et (b) Q_3 en fonction de la proportion de TEOS sur les finitions sol-gel avant et après stockage de 30 jours à 23°C et (c) concentration des noyaux Q_4 après stockage

Une condensation importante des noyaux Q_i est également observée. La concentration en noyaux Q_2 diminue considérablement alors que celle en noyaux Q_3 reste relativement stable. Ceci s'explique par la condensation des noyaux Q_3 et Q_4 qui constituent les espèces complètement condensées. La concentration des noyaux Q_4 est comprise entre 15% et 19%.

La polycondensation des noyaux Q_i continue donc au cours du stockage et se traduit également par une augmentation de leur degré de condensation qui atteint 0,76 à 0,78 selon les finitions (figure IV-12).

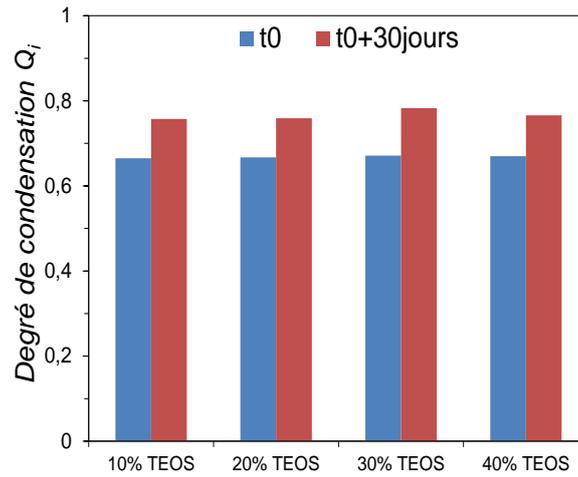


Figure IV-12 : Degré de condensation des noyaux Q_i en fonction de la proportion de TEOS sur les finitions sol-gel avant et après stockage de 30 jours à 23°C

Ainsi, le caractère vivant des finitions sol-gel se traduit logiquement par une évolution importante de l'état de condensation des noyaux T_i et Q_i . Cette évolution semble être indépendante de la proportion de TEOS dans la finition.

III. Conclusion

Nous avons voulu traiter dans ce chapitre des aspects davantage orientés vers l'application industrielle du projet. En effet, l'étude de la corrélation « Structure-Propriétés » des revêtements sol-gel que nous avons présenté dans les **Chapitres II et III** s'est appuyée sur des outils de caractérisation mécanique locale en utilisant le verre comme substrat.

Nous avons mis en œuvre des essais d'abrasion TABER sur des substrats de Pin maritime revêtus des différents systèmes de vitrification (industriel et hybrides). A cause d'une dispersion souvent élevée des mesures, ces essais n'ont pas définitivement permis de classer les différents systèmes selon leur tenue.

Nous pouvons noter cependant que les revêtements hybrides les plus performants sont au moins aussi performants que le vitrificateur industriel.

Par ailleurs, le caractère « vivant » des finitions sol-gel a été mis en évidence grâce à une étude de vieillissement. Une évolution importante de la distribution des masses molaires et de l'état de condensation de tous les systèmes a été observée lors d'un stockage à 23°C. Cette évolution est accompagnée par une augmentation de la viscosité des finitions que nous n'avons constaté que qualitativement.

Ces résultats préliminaires doivent être complétés par une analyse plus fine. En effet, il est nécessaire de réaliser une analyse quantitative de l'évolution de la viscosité des finitions, aspect non traité dans notre travail. Une augmentation trop importante peut être critique, conduisant à une viscosité non adaptée de la finition. Par ailleurs, même si nous avons constaté une évolution des finitions sol-gel, nous ne connaissons pas l'impact de cette évolution sur les propriétés mécaniques finales.

Références bibliographiques

[1] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Investigation of inorganic network formation in photopatternable hybrid sol-gel films by ^{29}Si liquid NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 : 334-341.

[2] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Photopatternable hybrid sol-gel films : A liquid ^{29}Si NMR investigation of the inorganic network formation. *Progress in Solid State Chemistry*. 34 : 87-94.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de développer des finitions hybrides organiques-inorganiques élaborées par voie sol-gel pour la protection du bois. Il s'est inscrit dans un contexte à la fois académique et industriel, ce qui a demandé une double approche. Nous avons ciblé un cas précis : celui de la protection du bois par des systèmes de vitrification à haut extrait sec.

Le but particulier était de remplacer le topcoat acrylique (entièrement organique) utilisé dans l'industrie par un revêtement hybride organique-inorganique préparé par voie sol-gel et présentant des caractéristiques de mise en œuvre équivalentes (viscosité, photopolymérisable). Les systèmes hybrides sélectionnés, de type méthacrylate-silane, sont obtenus à partir de précurseurs sol-gel. Nous avons ainsi étudié deux types de systèmes : les revêtements hybrides obtenus à partir du MAPTMS, et les revêtements hybrides obtenus à partir de mélanges binaires MAPTMS/TEOS. Il est connu dans la littérature que l'introduction de TEOS entraîne une augmentation significative des propriétés mécaniques du revêtement final [1-2]. En revanche, cette augmentation reste mal expliquée. Les premiers enjeux fondamentaux de nos travaux étaient donc *d'améliorer la compréhension du mécanisme de polymérisation inorganique de sols binaires MAPTMS/TEOS* et d'établir ainsi *une relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements hybrides binaires MAPTMS/TEOS*.

Les résultats obtenus grâce à l'analyse structurale en phase liquide (RMN ^{29}Si , CES, diffusion des rayons X) ont d'abord confirmé l'existence du phénomène d'auto-organisation, connu dans la littérature [3-10], lors de la polymérisation inorganique du MAPTMS par procédé sol-gel (HCl 0,1N - $r=3$). Nous avons identifié l'existence de structures fermées (structures types POSS) de faible masse molaire pouvant être décrites par des polyèdres à 8 unités de répétition (cages octamères).

La même démarche adoptée sur les sols binaires MAPTMS/TEOS ont permis de mettre en évidence la persistance de l'auto-organisation du MAPTMS en présence de TEOS. Nous avons montré que la présence de ce dernier induit deux effets qui entrent en compétition :

- l'accélération de la cyclisation du MAPTMS
- la présence de réactions de co-condensation $T_i\text{-}Q_i$ empêchent la fermeture des structures T

Le MAPTMS et le TEOS subissent principalement une homopolymérisation. En présence de TEOS, le sol est donc composé de structures T moins « fermées » et d'espèces polysiloxanes en formation (structures Q). Ainsi, l'introduction de TEOS entraîne l'ouverture des structures silsesquioxanes (SSQO), et non leur fermeture comme avancée dans la littérature [2].

De plus, l'étude structurale menée durant le procédé de préparation des finitions (évaporation et dilution), nous a mené à établir une corrélation entre *temps d'hydrolyse-condensation long* et *évaporation des sols*. Ceci nous a permis de proposer une microstructure schématique des finitions hybrides MAPTMS et binaires MAPTMS/TEOS. La polymérisation des fonctions méthacrylates sous irradiation UV mène à un revêtement caractérisé par une morphologie particulière : les dimensions caractéristiques sont les mêmes qu'en phase liquide et sont associées à l'organisation des structures T. **La polymérisation inorganique durant le procédé sol-gel gouverne donc la microstructure finale du matériau.**

Les propriétés mécaniques (module élastique, dureté) des revêtements hybrides ont été déterminées grâce à des essais d'indentation instrumentée. Nous avons mis en évidence une augmentation du module élastique et de la dureté lorsque la proportion de TEOS dans le sol augmente. Ces résultats, couplés à l'analyse structurale, nous ont permis de remettre en cause le critère de « *degré de condensation* » émis dans la littérature [1-2] pour expliquer ce renforcement mécanique. Nous proposons un critère axé sur ***l'organisation du réseau inorganique***, et notamment sur le rôle des structures Q qui, en jouant le rôle d'espaceur, permettent un renforcement du matériau. Nous avons ainsi pu établir une relation entre la microstructure des revêtements hybrides et leurs propriétés mécaniques.

Nous nous sommes également intéressés au comportement à la rayure des différents films hybrides et du vernis industriel lorsqu'ils sont insérés en tant que topcoat dans une configuration type « vitrificateur de parquet ». Pour cela, des systèmes bicouches (basecoat + topcoat) ont été déposés sur un substrat de verre. Les essais de rayure des différents systèmes avec une pointe de petite taille ($R=2\ \mu\text{m}$ au *NST*) ont montré que les films hybrides avec plus de 20 % de TEOS, présentent une résistance à la rayure au moins équivalente à celle de la référence industrielle. Nous avons corrélé la fragilité constatée des films hybrides sans et à 10 % de TEOS à leur microstructure : l'absence ou la faible quantité de TEOS mène les structures fermées T à s'interconnecter durant la polymérisation sous irradiation UV, ce qui conduit à un revêtement très contraint et fragile.

Une analyse plus fine du comportement à la rayure de deux systèmes de vitrification a été réalisée : l'un comportant le topcoat industriel et l'autre le topcoat hybride MAPTMS/TEOS (80/20). Des expériences avec une observation *in situ* de la rayure (*micro-visio-scratch* à l'Institut Charles Sadron) ont permis de mettre en évidence une meilleure résistance à la rayure du topcoat hybride comparé au topcoat industriel. En effet, l'utilisation du revêtement organique-inorganique retarde l'entrée dans le régime élastoplastique et donc l'apparition d'un sillon. Le topcoat hybride présente de plus une meilleure adhésion sur le basecoat. Divers endommagements ont pu être observés durant ces essais : la fissuration du topcoat hybride et le cloquage du topcoat industriel pour $e=15\ \mu\text{m}$. Le cas du cloquage du topcoat industriel a été analysé via la modélisation de la rayure par la méthode des éléments finis. L'origine de la rupture interfaciale n'a pas pu être corrélée à l'état des contraintes hors plan à l'interface basecoat/topcoat par simulation numérique.

Ces travaux s'inscrivant dans un contexte industriel, il nous a paru intéressant de caractériser la tenue mécanique macroscopique des différents systèmes de vitrification par des essais d'abrasion TABER. Ces essais, utilisés en industrie pour qualifier la tenue mécanique des finitions, ont révélé une tenue mécanique similaire pour l'ensemble des systèmes, hybrides et industriels organiques. Ces essais d'abrasion ne sont pas les plus judicieux pour détecter des différences de comportement conférées par le topcoat.

Une étude structurale des finitions hybrides durant 30 jours de stockage a révélé le caractère vivant de ces produits. En effet, la masse molaire des espèces et l'état de condensation des noyaux T_i et Q_i augmentent de façon significative. Nous avons également constaté de manière qualitative une augmentation importante de la viscosité. Il en résulte que le stockage à température ambiante de ces finitions n'est pas envisageable en vue d'une application industrielle.

D'un point de vue fondamental, plusieurs perspectives se dégagent de ces travaux. Premièrement, il serait intéressant d'avoir des informations complémentaires sur la morphologie et l'organisation des revêtements hybrides. Des observations par microscopie électronique en transmission (MET) ont été entreprises durant nos travaux, mais la difficulté technique de la découpe des échantillons a rendu leur exploitation impossible. La mise au point d'une méthode de découpe permettrait de voir si l'organisation du revêtement MAPTMS est observable par MET. L'influence de la présence de TEOS sur la morphologie finale du matériau pourrait également être analysée. Par ailleurs, la mesure des contraintes internes des différents revêtements hybrides permettrait d'appuyer notre corrélation « structure – propriétés », puisque nos résultats nous ont amené à relier la fragilité de certaines finitions hybrides à un état de contrainte.

Deuxièmement, il serait intéressant de réaliser les mêmes essais de rayure au « *micro-visio-scratch* » en utilisant cette fois-ci un substrat polymère transparent (type polycarbonate) comme substrat, dont le comportement mécanique se rapproche davantage de celui du bois. Ceci permettrait de se placer dans une configuration plus réaliste vis-à-vis de l'application finale. Enfin, l'origine du phénomène de cloquage restant mal comprise, les résultats issus des simulations numériques ouvrent plusieurs voies. L'amélioration du modèle en implémentant des lois de comportement plus « réalistes » pour les polymères est par exemple envisageable. La prise en compte de la notion de taux de restitution d'énergie permettrait également de compléter l'analyse de l'état de contrainte de l'interface basecoat/topcoat.

D'un point de vue plus appliqué, l'étude de l'évolution structurale des finitions sol-gel met en évidence la problématique de la stabilité des produits. L'étude devra être complétée par une analyse rhéologique des finitions afin de connaître l'évolution de leur viscosité durant le stockage. Nous pouvons supposer que cette évolution serait ralentie pour une température de stockage inférieure à la température ambiante. Il serait donc intéressant de mener une démarche similaire pour une température de stockage de 4°C par exemple, pour simuler un stockage au réfrigérateur.

Il serait également pertinent d'utiliser des essais de résistance à la rayure « macroscopiques » utilisés en industrie pour caractériser la tenue des topcoats hybrides lorsqu'ils sont intégrés dans un système de vitrification déposé sur Pin maritime. La comparaison de leurs performances à celles du vitrificateur industriel organique permettrait de qualifier la tenue à la rayure des systèmes hybrides selon des standards industriels.

Références bibliographiques

- [1] Hu L., Zhang X., Sun Y., Williams R. (2004) Hardness and elastic modulus profiles of hybrid coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 34 : 41-46.
- [2] Bautista Y., Gomez M.P., Ribes C., Sanz V. (2011) Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 70 : 358-364.
- [3] Miller J., Hoh K., Ishida H. (1984) Studies of the simulation of silane coupling agent structures on particulate fillers; The pH effect. *Polymer composites*. 5 (1) : 18-28.
- [4] Piana K., Schubert U. (1994) Catalyst influence on the molar mass distribution of hydrolyzed (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane and (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane. *Chemistry of Materials*. 6 : 1504-1508.
- [5] Eisenberg P., Erra-Balsells R. Ishikawa Y. (2000) Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 33 : 1940-1947.
- [6] Morin C.J., Guelin L., Desbène A., Desbène P.L. (2004) Study of the acid hydrolysis of (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane by capillary electrophoresis – ion-trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1032 : 327-334.
- [7] Wallace W., Guttman C., Antonucci J. (2000) Polymeric silsesquioxanes : degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry. *Polymer*. 41 : 2219-2226.
- [8] Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. (2001) Cyclization and self-organization in polymerization of trialkoxysilanes. *Macromolecules*. 34 : 6904-6914.
- [9] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Investigation of inorganic network in photopatternable hybrid sol-gel films by ²⁹Si liquid NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 : 334-341.
- [10] Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C. (2006) Photopatternable hybrid sol-gel films : A liquid ²⁹Si NMR investigation of the inorganic network formation. *Progress in Solid State Chemistry*. 34 : 87-94.

ANNEXES

- I. Caractéristiques du photoamorceur DAROCUR 1173 et du banc UV*
- II. Techniques de caractérisation structurale en phase liquide*
- III. Techniques de caractérisation en phase solide*
- IV. Mécanisme de polymérisation radicalaire*
- IV. Techniques de caractérisation mécanique*

Annexe I :**Caractéristiques du photoamorceur DAROCUR 1173 et du banc UV**

Le photoamorceur sélectionné pour les finitions sol-gel et les finitions organiques industrielles (références : basecoat et topcoat) est le DAROCUR 1173 fourni par la société BASF. Il est introduit à 4% en masse par rapport à la finition.

La figure AI-1 donne la formule chimique et le spectre d'absorption du DAROCUR 1173 (données issues de la fiche technique).

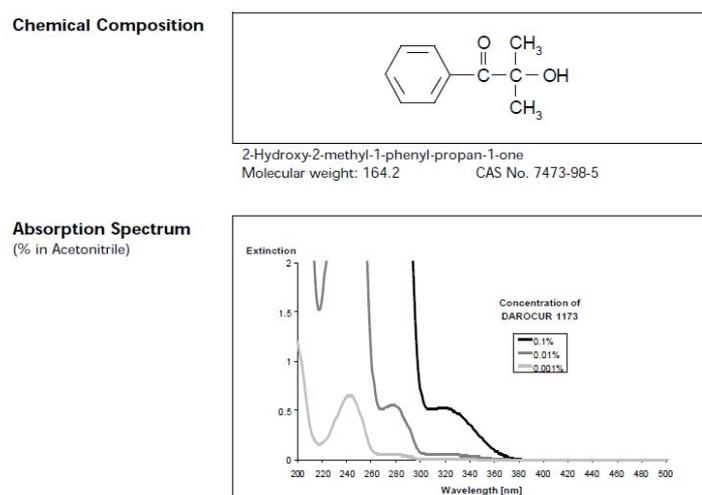


Figure AI-1 : Formule chimique et spectre d'absorption du DAROCUR 1173

Le photoamorceur DAROCUR 1173 est de la famille des acétophénones et absorbe dans les UV-A à forte concentration. Pour rappel, les différents types de rayonnement ultraviolet sont répartis de la manière suivante :

	UV-visible	UV-A	UV-B	UV-C
Longueur d'onde (nm)	> 400	400 - 315	315 - 280	280 - 100

Tableau AI-1 : Les différents types de rayonnement UV

Après chaque dépôt, le revêtement mis en œuvre subit l'étape de polymérisation sous irradiation UV. Cette étape est menée sur une lampe UV de type industriel équipé d'un convoyeur que nous possédons en laboratoire (figure AI-2).

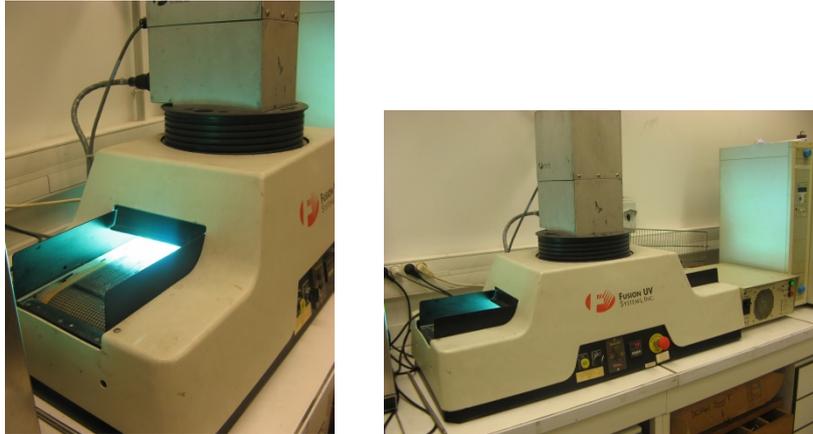


Figure AI-2 : Banc UV de type industriel utilisé pour la photopolymérisation des finitions

La lampe utilisée dans cet appareil est une lampe à vapeur de mercure. Il est possible de faire varier la hauteur de la lampe ainsi que la vitesse de convoyage. Afin de disposer des mêmes conditions opératoires tout le long des travaux, nous avons fixé la hauteur de la lampe à 7,5 cm, ainsi que la vitesse de convoyage à 2 m/min.

Le tableau AI-2 donne les valeurs de densité mesurées en fonction de la longueur d'onde :

	UV-visible	UV-A	UV-B	UV-C
Densité de puissance (mW.cm⁻²)	216	246	189	33

Tableau AI-2 : Valeurs de densité de puissance émise par la lampe UV

Ainsi, la lampe UV utilisée émet principalement dans l'UV-visible et les UV-A.

Annexe II :

Techniques de caractérisation structurale en phase liquide

I. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si

Les spectres de RMN du noyau ^{29}Si ont été enregistrés sur le spectromètre *Brucker 400MHz Avance II* du Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) de l'Université de Bordeaux I à une fréquence de 79,49MHz.

Les échantillons sont placés dans un tube en verre de 10mm, à l'intérieur duquel un autre tube en verre contenant le solvant de lock (le chloroforme deutéré, CDCl_3) de 5mm de diamètre est inséré.

Durant l'analyse, les échantillons sont maintenus à 4°C afin de ralentir la polycondensation du sol. Nous avons constaté qu'opérer à cette température basse permettait de figer le système durant le temps d'analyse. Environ 2000 scans sont réalisés pour chaque échantillon.

Afin de soustraire les signaux relatifs au verre des tubes, un programme d'acquisition (« *zggpse* ») spécifique a été utilisé. Ce programme consiste à soustraire les premières acquisitions où les signaux des noyaux ^{29}Si du verre apparaissent, et permet d'atténuer ce « bruit ».

II. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Varian/Polymer Lab au laboratoire analyse de RESCOLL. La phase stationnaire est un gel de polystyrène et l'éluant utilisé est le THF. Le débit d'éluant est de 0,5 mL.min⁻¹. Le détecteur est un réfractomètre différentiel qui mesure la différence d'indice de réfraction entre une cellule étalon qui contient de l'éluant pur et une cellule de détection où s'écoule l'échantillon élué.

Les échantillons, après dissolution dans le THF (concentration 0,5 à 1% en masse) sont filtrés ($\varnothing = 0,20\mu\text{m}$) avant d'être injectés. Les masses molaires moyennes en poids, en nombre et au pic sont déterminées d'après un étalonnage polystyrène. Les données relatives à cet étalonnage sont présentées en p.228.

Les 4 colonnes employées présentent un diamètre de billes de 5 μm , une longueur de 30cm et une porosité de 50, 1000, 10⁴ et 10⁵ Å. Elles sont thermostatées à 40°C.

Calibration Type: Narrow Standard

Curve Fit Used: 5

Calibration Curve: $200.5 - 17.65x^1 + 0.6371x^2 - 0.01139x^3 + 0.0001x^4 - 3.456e-007x^5$

High Limit MW RT: 38.60 mins

Low Limit MW RT: 75.45 mins

High Limit MW: 968743

Low Limit MW: 92

K: 14.1000

FRM Name: Toluène

Alpha: 0.7000

Flow Marker RT: 75.45 mins

FRCF: 1.0000

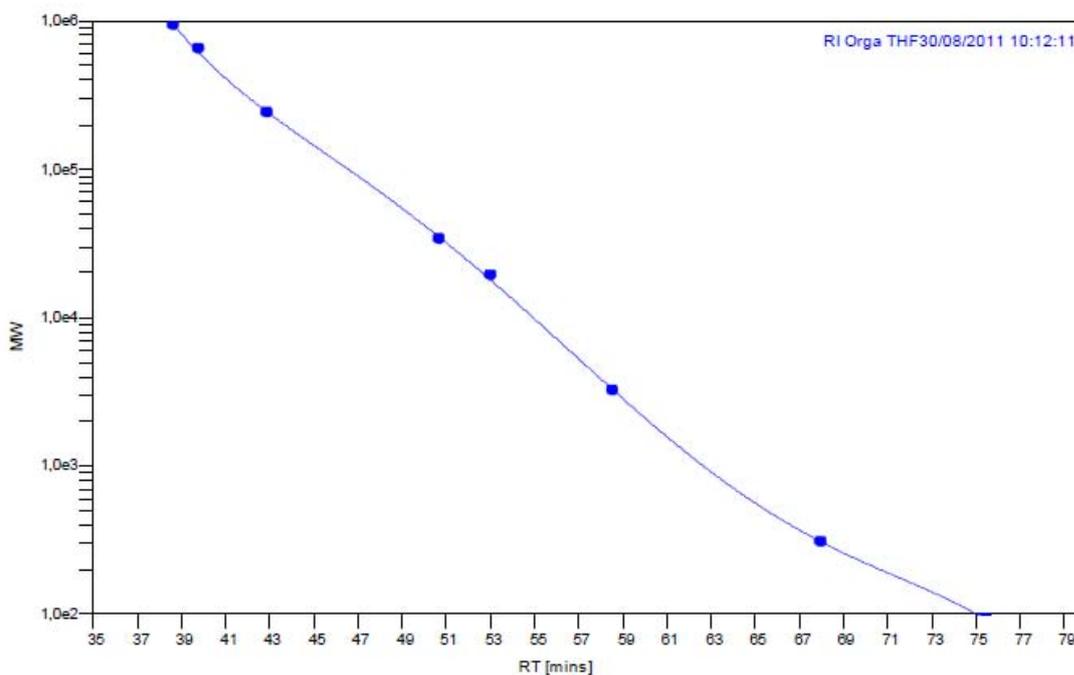
Residual Sum Of Squares: 0.001730

Corrected Sum Of Squares: 23.951242

Coeff. Of Determination: 0.999928

Standard Y Error Estimate: 0.020797

Linear Correlation Coeff.: -0.997499



III. Diffusion des rayons X aux grands angles

Les analyses de diffusion des rayons X ont été réalisées au sein du laboratoire *Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP)*, avec l'aide de Marie-France Achard. Le générateur de rayons X est un appareil Rigaku MICROMAX 007HF anode tournante en cuivre. Il est couplé à un jeu de miroirs OSMIC. Le détecteur MARRESEARCH Mar180 présente une fenêtre de 90 mm de rayon et est positionnée à 158 mm de l'échantillon. La gamme de vecteur d'onde analysée va de $q=2$ à $q=22 \text{ nm}^{-1}$. L'acquisition est réalisée pendant 2h à 5°C pour « figer » les sols.

Annexe III :

Techniques de caractérisation en phase solide

I. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{29}Si solide

Les spectres de RMN du noyau ^{29}Si ont été enregistrés sur le spectromètre *Brucker 400MHz Avance II* du Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) de l'Université de Bordeaux I en rotation à l'angle magique (MAS : Magical Angle Spinning) à une fréquence de 79,49MHz.

Les revêtements hybrides sont préalablement grattés, et les fins « copeaux » résultant sont introduits dans des rotors en zircone de 4mm de diamètre mis en rotation à la vitesse de 10kHz. Environ 1500 scans sont réalisés pour chaque échantillon.

II. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire analyse de RESCOLL, sur un appareil IRTF PERKIN ELMER Spectrum One. Les spectres (liquide ou solide) sont obtenus par réflexion totale atténuée grâce à un Golden Gate avec cristal KRS5 entre 450 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} et après 16 scans.

III. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées au sein du laboratoire analyse de RESCOLL, sur un instrument TG QA de TA instruments. Les revêtements hybrides sont déposés sur un substrat peu adhérent (wafer en verre revêtu d'un scotch tefloné), séparés du substrat et introduits dans un creuset en alumine. Les analyses sont réalisées sous atmosphère inerte (N_2) entre T_{amb} et 900 °C avec une rampe de 10 °C/min .

IV. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X sur les revêtements hybrides ont été réalisées au sein de l'*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux* (CNRS – UPR9048) avec l'aide d'Eric Lebraud.

Les revêtements ont été préalablement grattés et les fins « copeaux » ont été analysés. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips PW1820 à géométrie Bragg-Brentano Θ - 2Θ équipé d'un monochromateur arrière graphite et utilisant le rayonnement du cuivre $\text{K}\alpha$ moyen = $1,5418\text{ Å}$ (tension de travail 40 kV et intensité de travail 40 mA). Les mesures ont été effectuées de 3 ° à 80 ° avec un pas de mesure de $0,02\text{ °}$ et un temps de comptage de 2 s.

V. Mesure de l'épaisseur des revêtements par profilométrie

L'épaisseur des revêtements déposés par spin-coating ont tous été mesurés grâce à un rugosimètre-profilomètre Altisurf500 de la société ALTIMET de l'*Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (ex-LGM2B)*.

Une partie du substrat verre ayant été masquée avant dépôt, la mesure consiste à déterminer la hauteur de marche qui correspond à l'épaisseur du revêtement déposé. Ceci est réalisé sur cet appareillage via un palpeur mécanique qui balaye une surface de l'échantillon. Nous avons analysé des surfaces de 30 mm x 25 mm, en positionnant « la marche » à l'intérieur de cette aire.

La force normale imposée par le palpeur mécanique est de 0,7mN. Les mesures ont été réalisées à une vitesse d'avancée de 15 mm/s et avec un pas de mesure de 500 μm .

L'exploitation des mesures a été réalisée avec le logiciel *PaperMap* qui permet la reconstruction de la topographie en 3D et la détermination de l'épaisseur du revêtement.

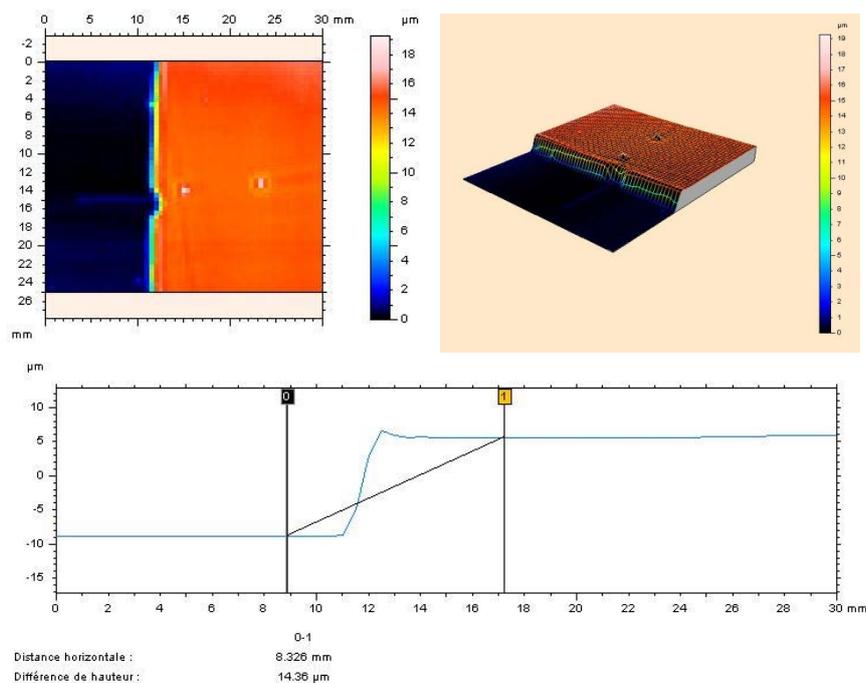


Figure AIII-1 : Exploitation des mesures d'épaisseur par profilométrie 3D

Annexe IV :***Mécanisme de polymérisation radicalaire***

La polymérisation par voie radicalaire est induite par l'irradiation UV des finitions industrielle et hybrides, et est possible grâce à la présence d'un photoamorceur. Il s'agit d'une polymérisation en chaîne. Elle consiste à ouvrir la double liaison vinylique C=C des groupements méthacryloxypropyl- pour les finitions hybrides et des groupements acrylates pour la finition industrielle.

Le mécanisme de polymérisation radicalaire se décompose en 3 étapes :

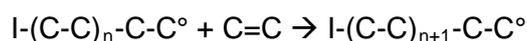
- L'amorçage :

Sous l'effet de l'irradiation UV, le photoamorceur (famille des acétophénones dans notre cas) se décompose pour former des radicaux libres. Un transfert de radical a ensuite lieu sur l'unité monomère.



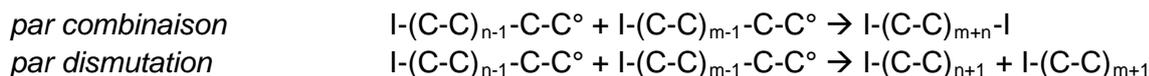
- La propagation :

La chaîne de polymère se forme durant cette étape par addition successive d'unités monomères sur la chaîne radicale en croissance :



- La terminaison :

La terminaison constitue la dernière étape du mécanisme radicalaire : la croissance des chaînes est stoppée après cette étape. La destruction des centres actifs peut intervenir suivant deux modes :



Annexe VI :

Techniques de caractérisation mécanique

Les essais d'indentation instrumentée et de rayure à force progressive ont été réalisés chez RESCOLL sur un appareil de CSM Instruments composé d'une tête d'indentation (*Nano-Hardness Tester - NHT*) et d'un module de rayure (*Nanoscratch Tester - NST*).



Figure AVI-1 : Modules NHT et NST

I. Essais d'indentation instrumentée au NHT

On parle généralement de *nanoindentation* lorsque la charge appliquée par l'indenteur est très faible (de l'ordre du milliNewton, voire de quelques centaines de milliNewton au maximum). Cependant, la norme ISO 14577 : « Matériaux métalliques – Essais de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux », définit la *nano-plage* par une profondeur de pénétration de la pointe inférieure ou égale à $0,2\mu\text{m}$. La *micro-plage* est définie par une force normale inférieure à 2N et une profondeur de pénétration supérieure à $0,2\mu\text{m}$. Suivant cette norme, les essais reportés dans nos travaux de thèse relèvent donc de la microindentation. En effet, la profondeur d'indentation minimale est de $0,6\mu\text{m}$.

L'indenteur Berkovich se trouve à l'intérieur d'une bague en zircone qui vient d'abord en contact avec l'échantillon et sert de référence au déplacement de la pointe. Le système détecte une variation de pente de la droite déplacement-temps, ce qui permet, a posteriori de localiser la surface de l'échantillon, puis l'indentation commence. La mesure du déplacement se fait grâce à un capteur capacitif.

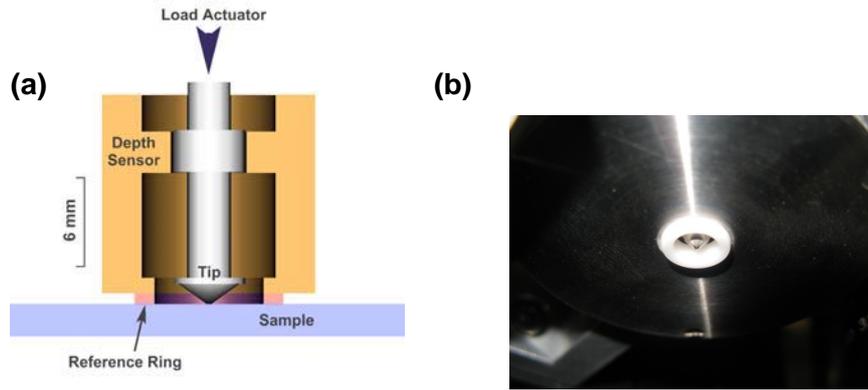


Figure AVI-2 : (a) Représentation schématique du dispositif de mesure et (b) photographie de la bague et de l'indenteur

Sur l'appareil utilisé, la gamme de force normale va de 0,1 mN à 500 mN, avec une résolution de 0,04 μ N. Sur les essais réalisés dans nos travaux, la résolution en déplacement est de 0,04 nm.

La calibration de la pointe, c'est-à-dire la détermination de la fonction d'aire $A_c=f(h_c)$ a été réalisée sur un échantillon de verre de silice. La procédure de calibration consiste à réaliser 110 indentations de charge croissante (0,1 mN à 100 mN) et a permis d'obtenir la fonction d'aire suivante pour nos essais :

$$A_c = 24,5 \cdot h_c^2 - 1,9 \cdot 10^4 \cdot h + 2,18 \cdot 10^6 \cdot h^{1/2} - 2,73 \cdot 10^7 \cdot h^{1/4} + 7,64 \cdot 10^7 \cdot h^{1/8} - 5,19 \cdot 10^7 \cdot h^{1/16}$$

II. Essais de rayure au NST

Sur l'appareillage NST, la charge est appliquée par un actionneur de déplacement composé d'une cellule électromagnétique couplée à un dispositif piézoélectrique. Le système de rétroaction permet le maintien de la charge à la valeur désirée. Le capteur de déplacement enregistre le profil de la surface durant l'essai.

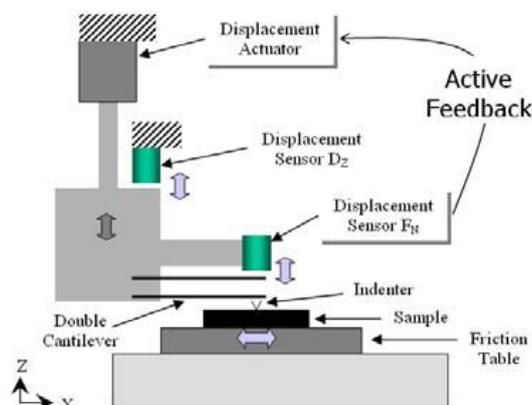


Figure AVI-3 : Schéma de principe du NST

La pointe utilisée est un indenteur conique d'angle 90° à extrémité sphérique de rayon 2 μ m.

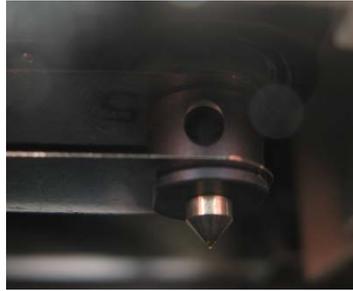


Figure AVI-4 : Photographie de la pointe utilisée pour les essais NST

L'échantillon à tester est mécaniquement fixé à un porte échantillon. Avant la réalisation de la rayure à force progressive, un *pre-scan* à faible charge permet d'obtenir le profil initial de la surface. De même, après la rayure à force progressive, un *post-scan* à faible charge permet l'obtention du profil de la surface après rayure. Les données des post-scans n'ont pas été utilisées car les profondeurs résiduelles sont très faibles (inférieures à $1\mu\text{m}$) et similaires pour l'ensemble des revêtements étudiés.

La gamme de force normale disponible sur cet appareil va de 0,3 mN à 130 mN avec une résolution de $1,5\ \mu\text{N}$. La résolution en déplacement est de 0,6 nm.

II. Essais de rayure au « micro-visio-scratch »

Les essais au « micro-visio-scratch » ont été réalisés au sein du laboratoire « Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères » de l'Institut Charles Sadron. La figure suivante présente un schéma du dispositif utilisé.

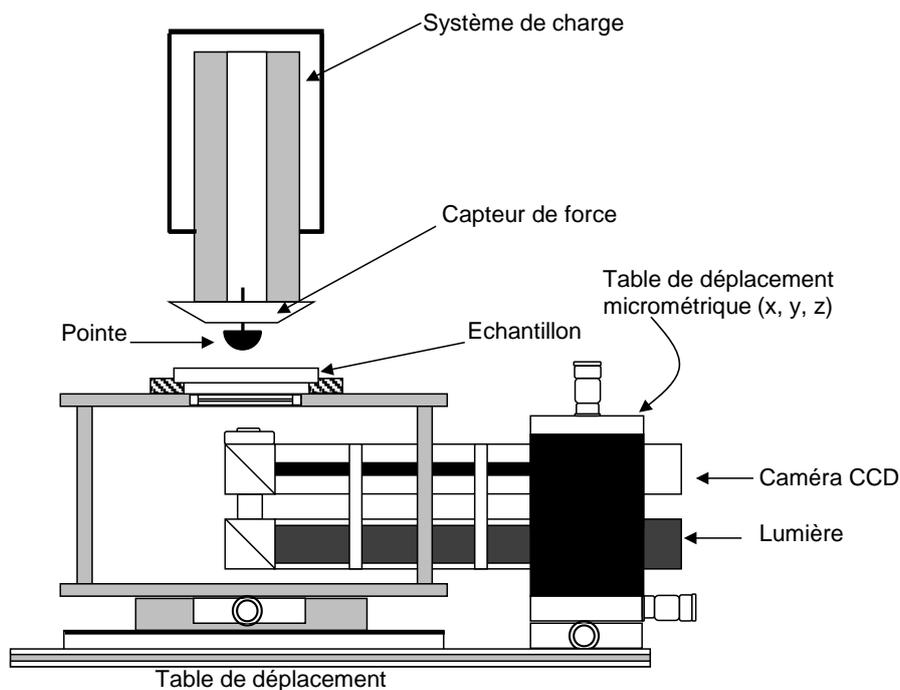


Figure AVI-5 : Schéma du dispositif « micro-visio-scratch »