

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT
SPECIALITE : CHIMIE INORGANIQUE

(Arrêté du 7 Août 2006)

par

Krystelle LIONTI

Elaboration d'un revêtement dense et protecteur sur polycarbonate

Soutenue le : 21 novembre 2012

Thèse dirigée par **Pr. Philippe MIELE & Dr. Bérangère TOURY**

Membres du jury :

| | |
|----------------------------|--------------------|
| Pr Bénédicte LEBEAU | Président |
| Pr Eric LE BOURHIS | Rapporteur |
| Pr Laurence ROZES | Rapporteur |
| Pr Stéphane DANIELE | Examineur |
| Dr Géraud DUBOIS | Examineur |
| Mr Laurent BLOND | Invité |
| Pr Philippe MIELE | Directeur de thèse |
| Dr Bérangère TOURY | Encadrant |

Remerciements

Je tiens ici à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Pour commencer, je tiens à remercier **Mme Laurence Rozes** et **Mr Eric Le Bourhls** d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie également **Mme Bénédicte Lebeau**, **Mr Stéphane Daniele**, **Mr Géraud Dubois** ainsi que **Mr Laurent Blond** d'avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Cette thèse ayant été réalisée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université de Lyon, je tiens à remercier chaleureusement **Phillippe Miele** et **Christlan Bryllnski** (directeurs successifs) de m'y avoir accueillie et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions.*

*Mes remerciements vont une nouvelle fois à **Mr Philippe Miele**, mon directeur de thèse, ainsi qu'à **Mme Bérandère Toury**, qui a su m'encadrer et me guider tout au long de ce travail, tout en me laissant une très grande liberté et une très large place à la prise d'initiatives. Ces trois années sous leur encadrement m'ont appris à conjuguer rigueur scientifique et efficacité. Je les remercie d'avoir su m'encourager et me donner confiance pour continuer dans la recherche.*

*Cette thèse a été financée dans le cadre d'un projet FUI. Je remercie tous les membres du consortium, et plus particulièrement les membres de l'industrie leader de ce projet, le Groupe SEB. En effet, mes contacts réguliers avec **Mr Thierry Coutureau**, **Mr Nicolas Valence** et **Mr Laurent Blond** m'ont permis de mesurer l'intérêt qu'ils portent à ce travail. Je tiens aussi à remercier chaleureusement **Mr Jean-Luc Perillon**, **Mr Aurélien Dubanchet**, **Mr Aurélien Berrux** et **Melle Gaëlle Barcikowski** du service Recherche Innovation Revêtements de Téfal, pour leurs conseils avisés lors de mes visites dans leur laboratoire d'essais.*

*Ensuite, je remercie vivement **Mr Géraud Dubois**, chef du service Hybrid Polymeric Materials du centre de recherche IBM Almaden (San José, USA) et **Mr Reinhold Dauskardt**, professeur à l'université de Stanford (USA), pour l'opportunité qu'ils m'ont offerte de venir découvrir au sein de leur unité de recherche respective, des techniques de caractérisation à la pointe de la technologie, au service de ma thèse. Les échanges que j'ai pu avoir avec eux ainsi qu'avec **Mr Willy Volksen**, **Mr Théo Frot**, **Mr Kumar Virwanl** et **Melle Jacquana Diep** à IBM d'une part, et **Melle Linying Cui** et **Mr Yusuke Matsuda** à Stanford d'autre part, ont été extrêmement intéressants et enrichissants autant pour ma thèse que personnellement.*

*Je remercie également **Mme Florence Babonneau**, **Mr Cédric Boissière**, et **Mme Christelle Gervais**, du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, pour leur aide précieuse lors de nos collaborations. Merci aussi à **Mr Philippe Steyer**, du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation de mesures électrochimiques et de m'avoir guidée dans ce domaine. Enfin, un merci tout spécial à **Mr Stéphane Benayoun**, du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, qui a été d'excellent conseil tout au long de ma thèse.*

*Le quotidien n'aurait pas été le même sans mes fabuleux collègues de thèse et techniciens. Je pense en particulier à **Sheng**, **Franck**, **Jullen**, **Olivier**, **Mirna**, **Alice**, **Vanessa**, **Pauline**, **Florian**,*

Mélanie, France et Victor dont l'amitié, les gestes attentionnés et les fous rires partagés ont contribué au déroulement de cette thèse dans la bonne humeur !

J'ajoute des remerciements groupés à tous les membres du laboratoire. Ces années passées auprès de vous ont été particulièrement enrichissantes, autant scientifiquement qu'en amitié.

Enfin, mes remerciements sans limite vont à ma famille, qui m'a toujours soutenue et donné la chance d'arriver jusqu'ici.

Résumé :

Ce travail s'intéresse à la synthèse et à la caractérisation de revêtements hybrides O/I à base de silice, préparés par voie sol-gel et déposés sur polycarbonate (PC), pour des applications en milieu chaud et humide dans le domaine culinaire. Le PC étant connu pour sa sensibilité à l'hydrolyse dans ce type de milieux (provoquant sa dépolymérisation progressive et ainsi la libération de bisphénol A, molécule suspectée comme étant toxique), le rôle du revêtement est donc de protéger le PC et d'éviter son vieillissement prématuré, tout en améliorant ses propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, de nombreux sols ont été synthétisés et optimisés, principalement en termes de nature et quantités de précurseurs, et de pH, dans le but d'obtenir des revêtements homogènes et transparents. Un suivi des réactions d'hydrolyse et de condensation des sols a également été réalisé afin de déterminer le temps minimal de maturation de ces derniers.

Après dépôt des revêtements par dip-coating, les propriétés mécaniques des films ont été étudiées par de nombreuses techniques. D'un point de vue général, les propriétés des échantillons revêtus ont été trouvées supérieures à celles du PC nu. L'influence de nombreux paramètres de synthèse comme le ratio organoalcoxysilane(s)/silice colloïdale, l'ajout d'additifs, le type de traitement de surface du PC pré-dépôt ou encore les conditions de recuit, a également été étudiée.

L'ensemble de ce travail a permis d'obtenir, à partir de deux systèmes sol-gel différents, des revêtements performants en termes de transparence, d'adhésion au substrat, de non-toxicité, couplés à des valeurs élevées de dureté, de densité et de module de Young.

Abstract :

This work deals with the synthesis and the characterization of hybrid O/I silica coatings prepared by the sol-gel route and deposited on polycarbonate (PC), for applications in hot and humid environment in the alimentary field. PC is well-known for undergoing hydrolysis in such conditions (causing its progressive depolymerization and thus leading to the release of bisphenol A, a molecule suspected to be toxic): the function of the coating would thus consist in preventing PC from this kind of premature ageing, along with the enhancement of its mechanical properties.

As a first step, a lot of different sols were synthesized and optimized, mainly in terms of type and quantity of precursors, along with the pH, in order to obtain transparent and homogeneous coatings. The hydrolysis and condensation reactions were monitored in order to determine the minimum ageing time to be waited before any film deposition.

After deposition by dip-coating, the mechanical properties of the films were assessed by using many different techniques. Basically, the coated-PC samples display higher properties than the uncoated one. The influence of numerous synthesis parameters such as the organoalkoxysilanes/colloidal silica ratio, the presence of additives, the kind of surface treatment of PC before film deposition, or the annealing conditions was also studied.

This whole work led to the synthesis, from two different sol-gel systems, of superior quality coatings in terms of transparency, adherence to the substrate, non-toxicity, along with elevated hardness, density and Young's modulus values.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE AU PROJET | 8 |
| 1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE DU PROJET | 8 |
| 2 LE ROLE DU LMI DANS LE PROJET : | 9 |
| CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... | 11 |
| 1 LE POLYCARBONATE (PC) | 11 |
| 1.1 <i>Présentation générale du polycarbonate</i> | 11 |
| 1.2 <i>Structure et mise en œuvre du polycarbonate</i> | 11 |
| 1.3 <i>Propriétés du polycarbonate</i> | 12 |
| 1.3.1 Propriétés mécaniques | 12 |
| 1.3.2 Autres propriétés | 12 |
| 1.4 <i>Limites / controverse du polycarbonate</i> | 13 |
| 1.5 <i>Solutions envisagées pour améliorer les propriétés du PC</i> | 13 |
| 1.6 <i>Cahier des charges du revêtement sur PC</i> | 14 |
| 2 PROCEDES DE SYNTHESE | 15 |
| 2.1 <i>Voie sèche</i> : | 15 |
| 2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD) | 15 |
| 2.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) | 16 |
| 2.2 <i>Voie humide</i> : | 16 |
| 2.2.1 Electrodeposition | 16 |
| 2.2.2 Sol-gel | 16 |
| 3 PRECURSEURS DE SILICE | 20 |
| 3.1 <i>Avantages des alcoxydes de silicium</i> | 20 |
| 3.2 <i>Avantages des organoalcooxysilanes</i> | 21 |
| 4 CLASSIFICATION DES SOLS A BASE DE SILICE | 22 |
| 4.1 <i>Revêtements classiques avec recuit résistif (catégorie A)</i> | 23 |
| 4.2 <i>Revêtements avec fonctions organiques nécessitant un recuit UV (catégorie B)</i> | 25 |
| 4.3 <i>Revêtement mixtes avec recuit résistif + polymérisation UV (catégorie C)</i> | 26 |
| 4.4 <i>Résumé des organoalcooxysilanes les plus répandus</i> | 27 |
| 5 METHODES DE DEPOT | 28 |
| 5.1 <i>Le spray-coating</i> | 29 |
| 5.2 <i>Le roll-coating</i> | 29 |
| 5.3 <i>Le spin-coating</i> | 30 |
| 5.4 <i>Le dip-coating</i> | 30 |
| 6 TRAITEMENT DE SURFACE DU POLYCARBONATE PAR PLASMA AVANT DEPOT | 32 |
| 7 CONCLUSION DU CHAPITRE BIBLIOGRAPHIQUE | 32 |
| CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE | 34 |
| 1 PREPARATION DES ECHANTILLONS | 34 |
| 1.1 <i>Découpe et nettoyage du polycarbonate</i> | 34 |
| 1.2 <i>Conditions de dépôt du revêtement</i> | 35 |
| 1.3 <i>Différents traitements de surface testés sur polycarbonate</i> | 35 |
| 1.4 <i>Différents types de recuit testés</i> | 36 |
| 2 PROTOCOLE DE CARACTERISATION DES SOLS ET DES REVETEMENTS | 37 |
| 3 DESCRIPTION DES TECHNIQUES | 38 |

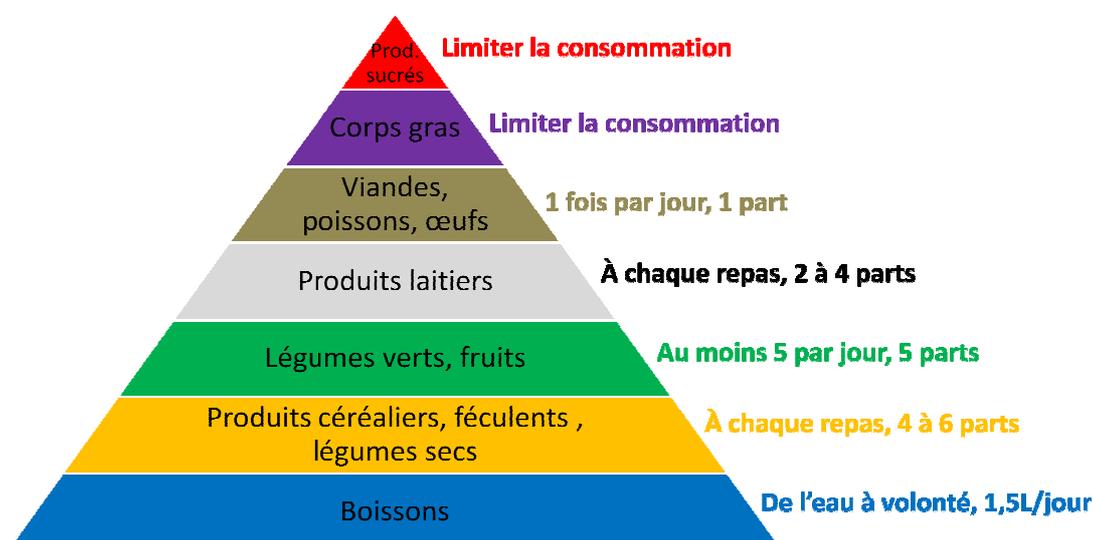
| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE III : AMELIORATION DES PROPRIETES DU POLYCARBONATE PAR LE DEPOT D'UN REVETEMENT HYBRIDE O/I A BASE DE SILICE PAR VOIE SOL-GEL..... | 40 |
| 1 PRESENTATION DU POLYCARBONATE FOURNI PAR L'INDUSTRIEL..... | 40 |
| 1.1 Introduction..... | 40 |
| 1.2 Caractéristiques..... | 40 |
| 2 ETUDE DU POLYCARBONATE REVETU..... | 44 |
| 2.1 Systèmes sol-gel..... | 44 |
| 2.1.1 Optimisation de la synthèse des systèmes..... | 46 |
| 2.1.2 Modification du ratio organoalcoxysilane/silice colloïdale..... | 48 |
| 2.1.3 Partie expérimentale détaillée..... | 49 |
| 2.1.4 Dilution des sols..... | 50 |
| 2.1.5 Incorporation de précurseurs de zircon dans les sols..... | 50 |
| 2.1.6 Coloration des sols..... | 50 |
| 2.1.7 Caractérisation des systèmes sol-gel..... | 50 |
| 2.2 Caractérisation des films obtenus..... | 65 |
| 2.2.1 Evaluation générale des films..... | 65 |
| 2.2.2 Evaluation des performances des films..... | 71 |
| 2.2.2.1 Caractérisations du PC après traitement de surface..... | 71 |
| 2.2.2.2 Caractérisations mécaniques..... | 80 |
| 2.2.2.3 Caractérisation de surface des revêtements..... | 119 |
| 2.2.2.4 Résistance en milieu chaud et humide :..... | 123 |
| 2.2.2.5 Simulation des conditions de lave-vaisselle..... | 125 |
| 2.2.2.6 Caractérisations toxicologiques..... | 131 |
| ANNEXE 1 : CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)..... | 150 |
| ANNEXE 2 : SCRATCH-TEST..... | 151 |
| ANNEXE 3 : ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE..... | 152 |
| ANNEXE 4 : REFLECTIVITE DES RAYONS X..... | 154 |
| ANNEXE 5 : RMN DU SOLIDE ²⁹ Si..... | 156 |
| ANNEXE 6 : VISCOSIMETRIE..... | 158 |
| ANNEXE 7 : SPECTROMETRIE PHOTOELECTRON X (XPS)..... | 159 |
| ANNEXE 8 : DOUBLE CANTILEVER BEAM..... | 161 |
| ANNEXE 9 : NANOINDENTATION..... | 164 |
| ANNEXE 10 : MESURE DE POROSITE PAR ELECTROCHIMIE..... | 166 |
| ANNEXE 11 : ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE..... | 169 |
| ANNEXE 12 : TEST D'AMES..... | 171 |
| ANNEXE 13 : TEST DE MIGRATION GLOBALE..... | 173 |
| ANNEXE 14 : TEST DU MICRONOYAU..... | 174 |
| ANNEXE 15 : TEST DE PERTURBATION ENDOCRINIENNE..... | 176 |
| ANNEXE 16 : RESULTATS XPS SUR PC AVEC DIFFERENT TRAITEMENTS DE SURFACE..... | 179 |
| ANNEXE 17 : RETRAIT DES CONTRIBUTIONS EN CARBONE ET EN OXYGENE DES AGENTS DEMOULANTS SUR DES ECHANTILLONS DE PC AVEC DIFFERENTS TRAITEMENTS PLASMA OU UN TRAITEMENT PIRANHA..... | 185 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 190 |

Introduction générale au projet

Cette thèse s'inscrit dans le projet « Saveurs Vapeurs », porté par le Groupe SEB, soutenu par le pôle de plasturgie PLASTIPOLIS et labellisé par le pôle de compétitivité Vitagora. Ce projet a été retenu dans le cadre du 7^{ième} appel à projets de Recherche et Développement du Fonds Unique Interministériel (FUI). Il dispose d'un budget de 3,82 millions d'euro, sur trente-six mois.

1 Contexte et problématique du projet

Dans un contexte d'alimentation de plus en plus déséquilibrée dans le monde occidental, le Programme National Nutrition Santé 2006-2010 présente, dans le cadre de la santé publique, un programme d'objectifs nutritionnels prioritaires. Parmi eux figurent la hausse de consommation de fruits et légumes, la baisse de consommation d'acides gras saturés, la réduction du taux de cholestérolémie des français et la baisse de la prévalence de surpoids et d'obésité chez les adultes.



Pyramides des besoins alimentaires journaliers d'un adulte.

S'il est largement reconnu que le choix des aliments joue un rôle important dans le cadre d'une alimentation saine et équilibrée, le rôle de la cuisson est beaucoup moins considéré. Cependant, le mode de cuisson est primordial puisqu'il a un impact direct sur la valeur nutritive et les qualités organoleptiques d'un aliment. A l'heure actuelle, la cuisson vapeur est le mode de cuisson le plus satisfaisant d'un point de vue santé. Malheureusement, cette dernière est perçue comme fade, sans goût par un grand nombre de consommateurs, qui privilégient donc d'autres modes de cuisson.

Le projet « Saveurs Vapeurs » vise à développer de nouveaux procédés de cuisson-vapeur permettant une optimisation des saveurs et des qualités organoleptiques et nutritionnelles des aliments. Il souhaite proposer une nouvelle gamme de cuiseurs-vapeur, basée sur une meilleure conservation et diffusion des arômes des aliments.

Afin de répondre à ces objectifs, plusieurs partenaires participent à ce projet. On compte six partenaires de recherche :

- L'Ecole Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation (ENSBANA, Dijon), et plus précisément les laboratoires Eau-Molécules actives-Macromolécules-Activités (EMMA) et Génie des Procédés Microbiologiques et Alimentaires (GPMA)
- Le Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique Agroalimentaire et Bio-industriel (CRITT 2abi, Dijon)
- L'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB, Univ. Bourgogne)
- L'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Recherche En Matériaux (ESIREM, Univ. Bourgogne)
- L'Institut de Caractérisation des Matériaux (ICM, Univ. Bourgogne)
- Le Centre Européen des Sciences et du Goût (CESG, Dijon)
- Le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI, UCB Lyon 1)

Ce projet compte également un partenaire industriel : le fabricant d'arômes FRUTAROM.

2 Le rôle du LMI dans le projet :

Le développement de nouveaux outils de cuisson passe entre autres par l'amélioration des matériaux déjà utilisés. Ainsi, l'objectif de la thèse est de synthétiser un revêtement protecteur à l'intérieur des cuves, du couvercle ainsi que sur les grilles en polycarbonate (PC) du cuiseur-vapeur. Ainsi, la dégradation connue du polycarbonate en milieu de vapeur d'eau pourrait être ralentie, voire stoppée, évitant le vieillissement prématuré de l'article culinaire et prolongeant ainsi sa durée de vie. Au préalable, il faut réfléchir à un procédé d'élaboration compatible avec les propriétés intrinsèques du substrat (morphologie de surface, affinité chimique, tenue en température...).



Dans notre cas, plusieurs contraintes sont à prendre en compte. Tout d'abord, la température de densification du revêtement (qui peut potentiellement monter jusqu'à plusieurs centaines de degrés) doit être compatible avec la température de transition vitreuse du polycarbonate afin de ne pas altérer la cohésion mécanique de ce dernier. C'est une contrainte assez sévère si l'on souhaite utiliser

un mode de chauffage classique puisque la température de transition vitreuse du PC est assez basse (148°C). Ensuite, il n'est pas concevable de synthétiser de nouvelles molécules ou de modifier la structure chimique de molécules existantes, et de les rendre disponibles au niveau industriel en quelques mois, comme cela doit pouvoir être le cas. Le choix s'orientera donc vers des molécules déjà disponibles commercialement et si possible à faible coût.

Le cahier des charges du revêtement ainsi que les choix expérimentaux de la nature du revêtement, du procédé d'élaboration, de la méthode de dépôt ainsi que du traitement thermique seront explicités dans la suite du manuscrit.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Ce chapitre a pour but de réaliser un état de l'art des propriétés du polycarbonate ainsi que des solutions proposées dans la littérature pour améliorer ses performances, afin de justifier notre choix de précurseurs, de procédé de synthèse et de technique de dépôt.

1 Le polycarbonate (PC)

1.1 Présentation générale du polycarbonate

Le polycarbonate (PC) est un matériau de la famille des polymères mis au point en 1953 par trois industriels du groupe Bayer AG. Son intérêt d'un point de vue industriel est rapidement détecté et il ne faut que quelques années pour le retrouver commercialisé sous différents noms : Makrolon chez Bayer, mais également Lexan (Sabic) ou encore Durolon (Unigel) ^[1].

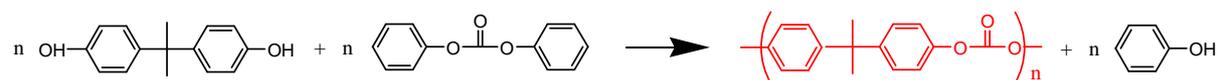
Le PC est utilisé de manière intensive dans de nombreux domaines d'applications : on le trouve aussi bien dans des objets de grande distribution que dans des technologies de pointe. On peut citer :

- L'usuel : chaises, lampes, boîtes...
- Les objets de protection : casques de moto, boucliers, lunettes de protection, vitres...
- Les contenants alimentaires : gobelets, bouteilles, barquettes, appareils culinaires...
- Le milieu médical : prothèses, lentilles de contact, verres de lunettes...
- L'électronique : lentilles de caméra thermiques, téléphones portable, CD, DVD, cellules photovoltaïques...

Au niveau économique, le PC est le polymère transparent possédant d'excellentes propriétés de résistance mécanique le moins cher du marché. Ainsi, de nombreux fabricants essaient en permanence de développer des nouveaux produits à base de PC, rendant cette matière indispensable sur le marché ^[2].

1.2 Structure et mise en œuvre du polycarbonate

Le PC est le plus souvent issu de la polycondensation du bisphénol A et d'un carbonate (comme le carbonate de diphenyle) par transestérification catalysée :



Le PC est généralement obtenu sous forme de granulés dont la masse moléculaire est assez élevée : elle peut être ajustée à volonté entre 10000 et 200000 g/mol^[3]. La température de transition vitreuse du PC (T_g) se situe aux alentours de 148°C.

Il existe deux principaux procédés de mise en œuvre de ces granulés : l'extrusion et le moulage par injection ^[4]. Dans notre cas, le Groupe SEB nous fournit des plaques de PC injectées de dimensions 10.1cm X 15.4cm et d'épaisseur 2mm.

1.3 Propriétés du polycarbonate

Le PC est un polymère de hautes performances. Ses principaux atouts sont sa légèreté ($d=1.2 \text{ g/cm}^3$, soit deux fois plus léger que le verre), sa transparence, son coût peu élevé et son excellente résistance aux chocs.

1.3.1 Propriétés mécaniques

Tout d'abord, le PC a un très faible coefficient de retrait* lors de son démoulage, après injection. Ce polymère étant le plus souvent amorphe, il se solidifie à la manière d'un verre, sans subir de modifications morphologiques importantes. Son retrait se situe généralement entre 0.5% et 0.8% : le PC possède donc une grande stabilité dimensionnelle.

Ensuite, le PC présente une résistance aux chocs très élevée, quelle que soit sa température d'utilisation entre -50°C et 135°C . En effet, le PC ne présente pas de rupture lorsqu'il subit un essai de choc Charpy*. En particulier, sa résilience dépasse les 30 kJ/m^2 à l'ambiante. Son allongement à la rupture est d'environ 120% et son module d'élasticité (ou module d'Young) de 2.5 GPa. Enfin, sa dureté Vickers est d'environ 12 Hv.

1.3.2 Autres propriétés

L'indice de réfraction du PC est de 1.58 (mesuré à $\lambda=550\text{nm}$). Dans le domaine du visible, le coefficient de transmission du PC se situe entre 0.85 et 0.90 : la transparence de ce polymère permet donc d'imaginer de nombreuses applications dans le domaine de l'éclairage, ou plus généralement de l'optique.

A température ambiante, il est compatible avec un grand nombre d'agents chimiques, dont l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, ou encore les acides acétique et chlorhydrique, faiblement concentrés.

Concernant la tenue en température du PC, ce dernier est bien sûr limité par sa T_g : une exposition prolongée du PC au-delà de 145°C entraîne une modification excessive de sa géométrie. En effet, lorsqu'on augmente la température au-dessus de la T_g , la transition fragile/ductile a lieu et le PC présente alors un comportement caoutchoutique. Il faudra donc s'assurer que le procédé de synthèse du revêtement ne sollicite pas le PC au dessus de sa T_g .

Le PC possède un coefficient d'absorption d'humidité assez faible (0.15%, jusqu'à 0.50% lorsqu'il est immergé). Aucune modification dimensionnelle ou de propriété n'est donc observée lors de la reprise en eau. Cependant, un contact prolongé avec de l'eau, et plus particulièrement avec de l'eau chaude ($>60^\circ\text{C}$), n'est pas sans conséquences : une régression chimique a lieu. Le PC s'hydrolyse, ce qui se traduit par une dépolymérisation : l'épaisseur de matière diminue et les performances du polymère sont aussi considérablement affectées. En plus de la vapeur d'eau, il est à noter que le PC est également perméable à bon nombre d'autres gaz, parmi lesquels le dioxygène (1.38 barrer), le dioxyde de carbone (6 barrer) ou encore l'hydrogène^[5].

Enfin, le PC est sensible aux rayonnements UV et subit un vieillissement prématuré, qui se traduit par un jaunissement lors d'applications en extérieur^[6].

1.4 Limites / controverse du polycarbonate

Dans le cadre de l'application visée, le polycarbonate est très souvent au contact de l'eau, qu'elle soit sous forme vapeur (lors de l'utilisation du cuiseur-vapeur) ou sous forme liquide (lors du nettoyage de l'appareil au lave-vaisselle) ; dans le second cas, l'eau est extrêmement agressive puisqu'elle contient des agents détergents. Dans ce contexte, on comprend aisément que le polycarbonate subit un vieillissement prématuré, se traduisant par un jaunissement et un amincissement de la matière, pouvant même aboutir à une perforation des cuves du cuiseur-vapeur.

D'autre part, la cuisson des aliments se faisant à la vapeur d'eau, la température d'utilisation de l'appareil se situe aux alentours de 100°C. D'après ce qui a été dit précédemment, les cuves du cuiseur-vapeur subissent donc une hydrolyse. Le PC se dépolymérise peu à peu, conduisant à la libération de molécules de ses constituants dans l'eau de cuisson des aliments, en particulier le bisphénol A dont la toxicité sur le corps humain est en débat. En effet, cette molécule est connue pour être un perturbateur endocrinien : tout comme l'œstradiol (hormone naturellement présente chez l'être humain), elle est capable de se lier à certains récepteurs des œstrogènes, mais avec une action mille fois supérieure à celle de l'œstradiol. Ainsi, le bisphénol A est un leurre hormonal, pouvant dérégler le fonctionnement ou le développement de certains organes. En juin 2010, la France avait déjà suspendu la commercialisation de biberons contenant du bisphénol A, les nourrissons étant les plus sensibles à cette molécule. Le 12 octobre 2011, l'Assemblée Nationale française a voté une loi visant à interdire l'utilisation du bisphénol A dans les emballages alimentaires. L'interdiction est à compter de 2014, mais sera effective dès 2013 pour les produits destinés aux enfants de moins de 3 ans.

Le PC présente également d'autres limites, moins incommodantes, mais auxquelles nous tenterons de palier par la même occasion. Parmi ces limites, on peut citer une résistance à la rayure et à l'abrasion moyenne, une hydrophobie pas suffisamment marquée ainsi qu'une perméabilité non nulle à certains gaz, comme précisé précédemment.

Le polycarbonate étant un polymère indispensable pour l'industrie, il est donc urgent de réfléchir à une solution à ces problèmes. Le Groupe SEB souhaitant conserver la transparence, la résistance et la légèreté des cuves du cuiseur-vapeur ainsi qu'un prix de l'appareil abordable pour tous, il n'est pas possible pour eux de s'orienter vers un autre matériau que le polycarbonate.

1.5 Solutions envisagées pour améliorer les propriétés du PC

Deux types de modifications sont possibles afin de changer les propriétés du PC : modifications en masse ou bien en surface.

La modification en masse (ou intrinsèque) a lieu au niveau de la formulation du PC : des copolymères à base de PC sont synthétisés^[7,8] ou bien des additifs spécifiques peuvent être incorporés^[9] (souvent en grande quantité pour en voir les effets), dans le but de rendre le PC plus résistant à l'hydrolyse, au feu ou encore d'améliorer sa résistance aux chocs, à la rayure etc. Cependant, ce type de modifications peut induire d'importants changements (autres que ceux recherchés) dans les propriétés finales du matériau. De plus, il n'est pas rare d'assister à une extraction des additifs lors de l'utilisation du matériau. Enfin, le problème de libération de molécules de bisphénol A, tout au mieux

retardé dans le temps, n'est pas définitivement réglé par ce type de modifications. Cette possibilité ne serait donc pas en accord avec la loi qui interdit complètement le bisphénol A (ou tout matériau en contenant) au contact des aliments.

Les modifications de surface (ou extrinsèques) sont réalisées quant à elles sur le PC brut : il s'agit par exemple de déposer un revêtement fonctionnel sur le polymère. Dans la mesure où un revêtement peu sensible à l'hydrolyse, bien adhérent, affichant de bonnes propriétés mécaniques est déposé, ce type de modification semble une solution adaptée et durable pour palier aux limites du PC. C'est cette deuxième option qui a donc été retenue.

1.6 Cahier des charges du revêtement sur PC

Enormément d'articles traitant de l'élaboration de revêtements protecteurs sur PC sont disponibles dans la littérature. La nature de ces revêtements et leurs applications sont aussi diverses que variées^[10,11,12]. Sans être exhaustifs, on peut citer des applications de protection contre la rayure, l'abrasion ou les rayons UV, des applications d'éclaircissement optique, de revêtements interférentiels ou photochromiques, une meilleure résistance chimique, des surfaces hydrophobes donc plus faciles à nettoyer, etc.

Dans notre cas, en accord avec le Groupe SEB, nous souhaitons obtenir un revêtement qui soit :

- Transparent : cette caractéristique de base du PC doit être conservée par le revêtement afin que les consommateurs puissent en permanence voir les aliments qui cuisent dans l'appareil
- Non toxique : une compatibilité avec les aliments est bien sûr primordiale
- Résistant à tout pH : lors d'éventuels contacts avec des aliments acides et basiques
- Adhérent au PC : comme précisé précédemment, le cuiseur-vapeur subit de nombreuses sollicitations, le revêtement ne doit donc pas s'arracher afin de conserver son caractère protecteur
- Hydrophobe : pour mieux résister à l'hydrolyse mais aussi afin d'apporter une fonction « *easy-to-clean* » au cuiseur-vapeur
- Résistant à la rayure et à l'abrasion : ces caractéristiques sont nécessaires afin d'augmenter les performances du PC nu et d'éviter son vieillissement prématuré
- Dense : en particulier, barrière aux gaz, toujours pour limiter son vieillissement
- Résistant aux sollicitations d'un lave-vaisselle : pour le confort du consommateur, afin de pouvoir éviter le nettoyage de l'appareil à la main. Une tenue du revêtement à 50 cycles de lavage au minimum doit être assurée
- Peu onéreux

Aux vues du cahier des charges, nous avons décidé de nous orienter vers des dépôts de type oxyde, pour leur transparence ainsi que leur inertie chimique caractéristiques, et plus particulièrement vers l'oxyde de silicium (ou silice) pour son faible coût et l'existence de plusieurs procédés de dépôts compatibles avec la T_g du polycarbonate, présentés par la suite.

2 Procédés de synthèse

Il existe un grand nombre de procédés de synthèse très différents permettant de réaliser des films en couche mince sur polycarbonate. Ces procédés sont répartis en deux familles, selon le principe de déposition : voie humide ou voie sèche. Les caractéristiques de la couche obtenue et l'adhésion entre la couche et le substrat dépendent bien sûr très fortement du procédé utilisé. Le tableau ci-dessous regroupe quelques procédés de synthèse très répandus de chaque famille.

| Voie sèche | Voie Humide |
|---|-------------------------------------|
| Dépôt physique en phase vapeur (PVD) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ... | Electrodéposition Sol-gel ... |

Ces procédés permettent d'obtenir des revêtements très variés, tant en nature (organique, inorganique ou hybride) qu'en architecture (couche mince, core-shell, nanoparticules...). Le choix du procédé se fait selon l'application et les propriétés de surface souhaitées. Les principaux procédés de synthèse sont décrits ci-dessous.

2.1 Voie sèche :

2.1.1 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

La PVD^[13,14,15] est une famille de techniques de dépôt nécessitant un vide poussé et reposant sur un même principe : la condensation du matériau à déposer sur le substrat. Les sous-familles de la PVD diffèrent essentiellement sur la manière de rendre le précurseur à déposer sous forme vapeur. Le procédé le plus connu est la *pulvérisation cathodique*, utilisé sur polycarbonate pour déposer des nitrures^[16] (titane, bore...) pour des applications optiques, mais également des oxydes^[17], comme l'oxyde mixte de zirconium-silicium ou encore la silice^[18], par exemple pour la fabrication de dispositifs biomédicaux. Ce procédé aboutit à des revêtements qui présentent en général une bonne adhésion au substrat^[19]. L'*évaporation* est une autre technique de PVD très répandue : l'adhésion des films de silice déposés sur PC est en revanche assez faible et le dépôt d'une sous-couche promotrice d'adhésion est généralement nécessaire^[20]. La technique de PVD la plus couramment utilisée pour déposer des oxydes est l'*EBPVD (Electron-beam physical vapor deposition)*. Des revêtements d'oxyde de silicium ou de titane de (respectivement) faible et fort indice de réfraction peuvent être obtenus, très utilisés dans des applications de revêtements antireflet^[21, 22]. Cependant, lors du dépôt des films, il est difficile de contrôler l'épaisseur et des inhomogénéités sont alors souvent observées^[20]. L'EBPVD peut également être couplée à l'*IAD (Ion-beam Assisted Deposition)*, qui provoque l'implantation d'ions lors du dépôt. Shulz *et al.* reporte ainsi une transition graduelle entre substrat (polycarbonate) et film (silice), aboutissant à une excellente adhésion et à l'inutilité d'un prétraitement du substrat avant dépôt^[23]. Des revêtements à base d'oxyde de silicium très denses peuvent être obtenus, avec d'excellentes propriétés d'imperméabilité^[24] qui trouvent leur utilité dans des applications de revêtements barrière aux gaz ou à la vapeur d'eau. Cependant, l'inconvénient majeur de ces techniques de dépôt réside dans l'équipement lourd qu'elles nécessitent, d'autant plus que la forme à revêtir est complexe et imposante.

2.1.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ces types de dépôts se rapprochent fortement des techniques PVD : il s'agit ici encore de précurseurs gazeux qui viennent au contact de la surface du substrat. Cependant, alors qu'en PVD on a un simple transfert d'atomes d'une cible vers un substrat, en CVD on assiste à une véritable réaction chimique localisée au niveau de la surface du substrat, entre ce dernier et les précurseurs. Il existe un grand nombre de techniques différentes en CVD, on peut notamment les classer en fonction de la pression de l'enceinte : certaines techniques nécessitent un vide poussé contrairement à d'autres qui sont réalisées à pression atmosphérique. Une principale technique est utilisée sur polycarbonate : le *dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)*, réalisé avec une pression d'enceinte très faible, pour déposer des films SiO_x ^[25,26,27,28] et DLC-SiO_x ^[29,30], principalement pour des applications de protection du PC contre le vieillissement prématuré pour des utilisations en extérieur : des valeurs élevées de module de Young et de dureté sont ainsi reportées. Les principaux précurseurs utilisés sont un mélange SiH_4 et N_2O dans le premier cas, et un mélange de silane ou siloxane avec de l'acétylène ou du méthane dans le second cas, aboutissant à des revêtements hybrides organique/inorganique. Les films DLC-SiO_x ont l'avantage d'avoir une grande inertie chimique entraînant une excellente durabilité dans le temps. Cependant, le dépôt par PECVD crée des contraintes résiduelles assez fortes dans ces films^[31] ; l'interface substrat/film est donc souvent de mauvaise qualité, ce qui se traduit par une adhésion assez faible. Plus récemment, le dépôt de silice pure ou hybride par plasma atmosphérique a été reporté^[32] pour des applications de résistance mécanique. En vue d'une industrialisation de procédé, cette technique possède l'avantage d'un équipement beaucoup plus léger que les techniques sous vide.

2.2 Voie humide :

Le dépôt par cette voie ayant lieu en solution, des formes de substrat complexes peuvent plus facilement être revêtues qu'en voie sèche.

2.2.1 Electrodéposition

Il s'agit là de réduire des précurseurs métalliques grâce à un agent chimique. Cette technique nécessite de faire passer un courant pour que l'oxydoréduction puisse avoir lieu : le substrat doit donc être conducteur. Lorsque cette technique est utilisée sur PC, ou sur tout autre substrat isolant, il est nécessaire de les recouvrir préalablement d'une fine couche métallique. Le dépôt réalisé ensuite par électrodéposition est un dépôt métallique, destiné à renforcer les propriétés mécaniques du PC^[33]. Le dépôt d'oxyde de silicium n'est cependant pas possible par cette technique.

2.2.2 Sol-gel

Ce procédé est actuellement en pleine expansion, avec un marché mondial des produits dérivés de cette technologie qui représente plusieurs milliards d'euro. C'est aussi le procédé le plus utilisé et le plus reporté dans la littérature pour le dépôt de revêtements sur polycarbonate grâce à sa compatibilité avec la T_g du PC et aux propriétés intéressantes auxquelles il permet d'aboutir.

Le terme sol-gel est un condensé de « solution-gélification ». Ce procédé, très simple dans la pratique, permet de réaliser des couches d'oxydes métalliques purs ou hybrides par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution.

Deux types de précurseurs différents existent : les sels métalliques et les alcoxydes métalliques.

La réduction de sels métalliques en solution aqueuse est une voie peu onéreuse, mais les réactions qu'elle met en jeu sont difficiles à contrôler^[34]. Les précurseurs typiquement utilisés sont des nitrates, des chlorures, ou encore des oxychlorures de métaux, qui permettent d'obtenir l'oxyde correspondant (oxyde de titane, zirconium, cérium etc.). En revanche pour l'obtention de silice, seul un type de sel existe : le chlorure de silicium^[35]. Concernant les alcoxydes métalliques, de nombreux précurseurs aboutissant à la formation de silice existent. Il est également à noter que des alcoxydes de silicium hybrides (c'est-à-dire liés de façon covalente à des fonctions organiques, dénommés organoalcoxydes) sont disponibles dans le commerce et qu'il est donc possible de synthétiser de la silice hybride, contrairement aux sels métalliques qui permettent uniquement d'aboutir à des réseaux d'oxyde pur. Les films à base de sels métalliques sont donc généralement plus fragiles que leurs homologues à base d'organoalcoxydes.

Notre choix s'est arrêté sur ce second type de précurseurs, à savoir les alcoxydes métalliques, de formule générale $M(OR)_x$.

M : un métal (Ti, Zr, Al, Sn..) ou le silicium

x : nombre de liaisons covalentes réalisées par M

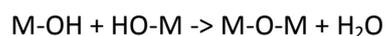
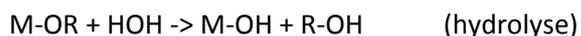
R : un groupement alkyle de type C_nH_{2n+1}

Le procédé sol-gel étant déjà largement décrit dans la littérature, cette partie décrira ce procédé de façon non-exhaustive.

On part d'un sol (suspension de colloïdes) qui évolue dans le temps : les molécules condensent entre elles et on aboutit à un matériau solide (le « gel », de viscosité infinie). Cette transformation peut potentiellement avoir lieu à température ambiante, d'où l'utilisation des termes « chimie douce » pour décrire ce procédé : on est par exemple capable de réaliser des verres sans avoir à monter à haute température et passer par la fusion.

La composition typique d'un sol est la suivante : un ou plusieurs types d'alcoxydes de métaux, de l'eau, un solvant, et éventuellement un catalyseur et des additifs spécifiques.

Le passage du sol au gel se fait grâce à deux principales réactions : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse se déclenche dès que les précurseurs sont au contact de l'eau ; puis les réactions de condensation peuvent avoir lieu :



A ce stade, on comprend que le processus est en réalité très complexe puisque trois états de la matière vont se côtoyer simultanément : la solution (précurseurs n'ayant pas réagi), les colloïdes (précurseurs en cours de réaction) et le solide (précurseurs en fin de réaction). En effet, selon les quantités de réactifs introduits, la vitesse des réactions est plus ou moins élevée. Pour commencer, les différents types d'alcoxydes ont des réactivités différentes. Ensuite, la quantité d'eau introduite

avec les alcoxydes de métaux influence directement la vitesse de la réaction d'hydrolyse : cette dernière est maximale lorsque l'eau est introduite en quantité stœchiométrique ou légèrement supérieure, de façon à permettre l'hydrolyse complète des précurseurs^[35]. Cela s'explique par le fait qu'il y a suffisamment d'eau pour avoir une hydrolyse complète, mais pas trop non plus pour ne pas trop diluer le milieu et éviter de mettre une trop grande distance entre les molécules qui doivent réagir ensemble. Des conditions d'hydrolyse sous-stœchiométriques ou en large excès mènent, elles, à des systèmes de silice de structure sous forme de cycles/cages^[36-37], dont les propriétés mécaniques sont inférieures à celles de la silice sous forme de réseau^[38].

Il y a également d'autres facteurs à prendre en compte : on peut citer la nature du solvant, ainsi que sa quantité : selon la polarité et la proticité* du solvant, les espèces intermédiaires qui se créent lors de la réaction d'hydrolyse ou de condensation sont plus ou moins stabilisées. En catalyse acide, les solvants les plus favorables à la formation d'une phase de silice sont les solvants protiques et polaires (méthanol, isopropanol, formamide...), qui forment des liaisons hydrogènes avec les espèces intermédiaires^[39]. La quantité de solvant introduite influe quant à elle sur le taux de dilution du sol.

Un autre facteur concerne d'éventuels catalyseurs (acide, bases, ou agents nucléophiles) : la synthèse par voie sol-gel en catalyse acide ou basique aboutit à des matériaux de morphologie très différente. En effet, le pH influençant fortement les vitesses de réactions d'hydrolyse et condensation, il est très important de bien choisir le type de catalyseur utilisé ainsi que sa concentration^[40]. La Figure I-1 illustre cela pour le tétraéthylorthosilicate (TEOS).

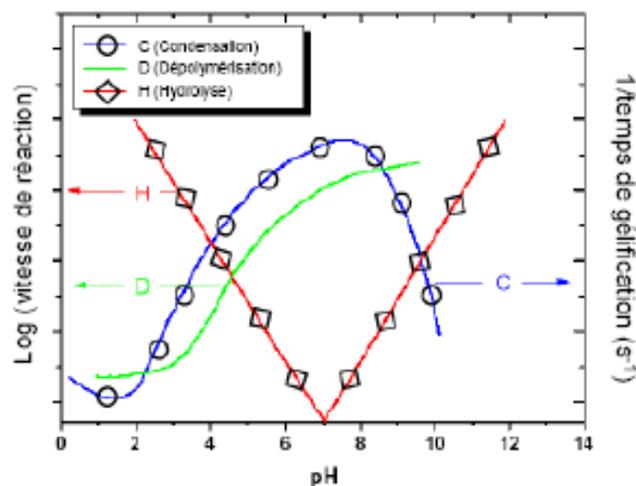


Figure I-1 : vitesses de réactions d'hydrolyse (rouge) et condensation (bleu) du TEOS en fonction du pH^[41]

En voie acide, la vitesse d'hydrolyse est maximisée tandis que la condensation est lente. En effet, les ions H_3O^+ sont attirés par l'oxygène et la substitution des groupes OR est facilitée. On aboutit dans ce cas à une réticulation longitudinale (Figure I-2).

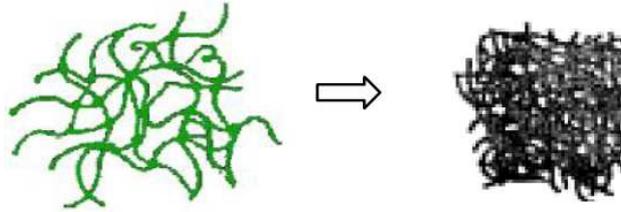


Figure I-2 : Morphologie du réseau obtenu en voie acide : « gel polymère »^[34]

En voie basique, on observe que la vitesse de condensation augmente (relativement à celle de l'hydrolyse) : les anions OH^- sont attirés par le métal M électro-négatif, privilégiant la formation de liaisons M-O-M par condensation. Le réseau obtenu est alors formé d'une multitude d'amas sphériques (Figure I-3).

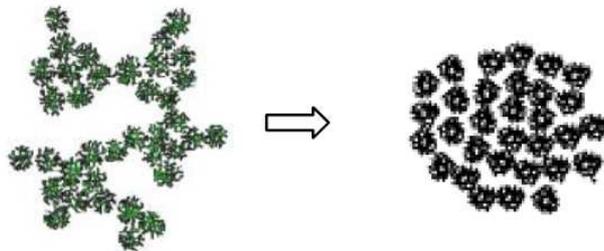


Figure I-3 : Morphologie du réseau obtenu en voie basique : « gel colloïdal »^[34]

Un dernier paramètre très influent sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et condensation est la température : plus elle est élevée, plus les vitesses de réactions sont élevées.

En fonction de ces paramètres et de la technique de mise en forme, on peut obtenir des matériaux aux aspects et propriétés très différents (Figure I-4).

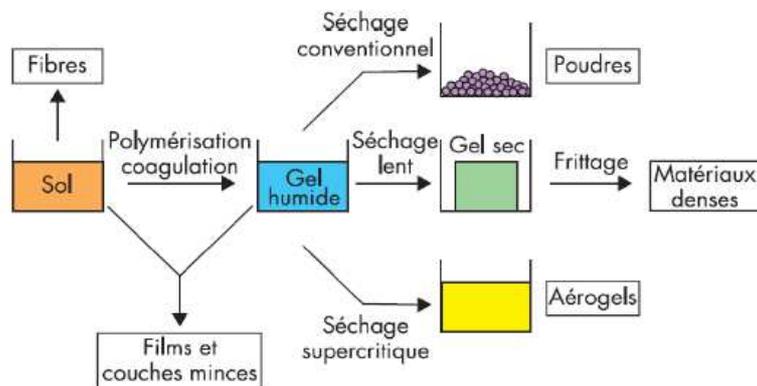


Figure I-4: Différents états de la matière lors d'une synthèse par voie sol-gel^[34]

Aux vues du cahier des charges du revêtement et des différents procédés de synthèse présentés, la voie sol-gel à base d'alcoxydes de silicium a été retenue pour la réalisation du revêtement. En effet, ce procédé d'élaboration s'inscrit dans un contexte de chimie douce qui est particulièrement compatible avec la faible T_g du polycarbonate. Pour notre application, nous avons sélectionné la catalyse acide car, en comparaison de la voie basique, il s'agit de la voie de synthèse la plus rapide pour l'hydrolyse et de la plus lente pour la condensation. C'est typiquement ce qui est recherché ici pour maximiser la durée de vie de nos sols. Enfin, le nombre important d'articles dans la littérature traitant de revêtements à base de silice par la voie sol-gel, ainsi que la possibilité de synthétiser des revêtements hybrides organique/inorganique, nous ont décidés à choisir les alcoxydes de silicium comme précurseurs.

3 Précurseurs de silice

La synthèse par voie sol-gel permet d'aboutir à différents types de matériaux selon la nature des précurseurs utilisés^[42]. Comme précisé précédemment, notre choix s'est arrêté sur les alcoxydes de silicium.

3.1 Avantages des alcoxydes de silicium

Tout d'abord, une large gamme d'alcoxydes de silicium est disponible dans le commerce, contribuant à rendre ces derniers bien moins onéreux que leurs équivalents à base de métaux de transition. C'est probablement aussi une des raisons pour laquelle ces précurseurs sont très travaillés et donc très reportés dans la littérature. La chimie des alcoxydes de silicium est également bien répandue dans le monde industriel^[43]. On peut donc penser à juste titre que la production et la commercialisation des cuiseurs-vapeurs revêtus en seront facilitées, le moment venu.

Ensuite, les alcoxydes de métaux sont bien plus réactifs que les alcoxydes de silicium vis-à-vis des attaques nucléophiles et donc en particulier lors des réactions d'hydrolyse et condensation^[40]. Cela s'explique par le caractère plus électropositif des métaux de transition par rapport au silicium ainsi qu'une coordinence maximale plus élevée (Tableau I-1)^[44].

Tableau I-1 : charge partielle et coordinence maximale de quelques alcoxydes métalliques

| Alcoxyde (z=4) | Charge partielle δ | Coordinence maximale |
|------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Si(OEt) ₄ | +0,32 | 4 |
| Ti(OEt) ₄ | +0,63 | 6 |
| Zr(OEt) ₄ | +0,65 | 7 |
| Ce(OPr ⁱ) ₄ | +0,75 | 8 |

Les alcoxydes de silicium peuvent ainsi être manipulés sous air, contrairement aux autres alcoxydes qui doivent être stockés et prélevés sous atmosphère inerte (nécessitant de lourdes installations).

Sans cette précaution, ces derniers réagiraient trop vite avec l'eau contenue dans l'air. Avec des vitesses de réactions plus lentes, un sol à base d'alcoxydes de silicium aura une durée de vie supérieure, ce qui est indispensable pour notre application. En effet, à l'échelle industrielle, il est inimaginable d'utiliser une solution qui gélifie très rapidement (quelques minutes à quelques heures) lorsqu'il y a des milliers des pièces à revêtir.

3.2 Avantages des organoalcoxysilanes

La silice pure étant trop fragile et cassante pour notre application, nous nous sommes orientés vers une silice hybride organique/inorganique (O/I) aux propriétés modifiées. En effet, la chimie douce mise en jeu dans le procédé sol-gel est compatible avec les réactions de la chimie organique.

Tout d'abord, les matériaux hybrides O/I sont divisés en deux classes^[45] :

- La classe I, où les gels sont de type « hôte/invité » : les fonctions organiques (additifs ou polymères principalement) sont imbriquées dans le réseau de silice pure à l'échelle moléculaire, sans pour autant qu'il y ait de liaisons fortes entre les deux. Les interactions sont de type électrostatiques, liaisons hydrogène, ou Van der Waals.
- La classe II, où les fonctions organiques sont liées de manière covalentes ou ionocovalentes au réseau de silice : on aboutit à la formation d'un réseau organo-minéral.

Aux vues du cahier des charges de notre revêtement, la silice hybride O/I de classe II semble plus appropriée. En effet, les cuves de cuiseur-vapeur sont régulièrement mises au contact de la vapeur d'eau ou d'eau à pH basique (lors de nettoyages en lave-vaisselle) ; il semble donc plus adapté d'avoir des liaisons fortes au sein du revêtement pour limiter au maximum sa dépolymérisation ou la perte de molécules « invitées » lors de telles sollicitations. Nous ne traiterons donc que des hybrides O/I de classe II dans la suite de la bibliographie.

Les précurseurs utilisés contiennent leur(s) fonction(s) organique(s) dès le départ : il s'agit des organoalcoxysilanes, de formule générale $R'_{(4-x)}Si(OR)_x$.

Deux types de liaisons sont présents dans ces précurseurs :

- La (les) liaison(s) Si-(OR), hydrolysable(s), qui abouti(ssen)t à la formation du réseau de silice pur selon les réactions d'hydrolyse/condensation décrites précédemment
- La (les) liaison(s) Si-R', non hydrolysable(s), qui reste(nt) donc fixée(s) sur le squelette de silice et joue(nt) le rôle de modificateur(s) ou formateur(s). Dans le premier cas, les groupements organiques sont inertes : ils ne réagissent pas mais apportent des propriétés spécifiques (optiques, électriques, chimiques...). Dans le second cas, les groupements peuvent réagir et polymériser (époxy, méthacrylate, vinyle...) : une double-réticulation a ainsi lieu, à la fois dans la partie minérale et la partie organique.

Ces matériaux, à mi-chemin entre les verres et les polymères, offrent de nombreuses nouvelles possibilités. Dans notre cas, trois principaux avantages ressortent de l'utilisation de tels précurseurs. Premièrement, les fonctions organiques apportent de la souplesse au revêtement et le rendent

moins cassant^[46]. Ensuite, ces fonctions étant non hydrolysables, il y a moins de retrait lors du dépôt du revêtement (et en particulier lors du séchage), diminuant ainsi les contraintes résiduelles au sein de la couche et donc le risque de fissuration. Enfin, un choix judicieux de ces précurseurs hybrides O/I devra nous permettre de conférer au revêtement de l'hydrophobie (pour mieux résister à l'hydrolyse et faciliter le nettoyage après utilisation) ainsi qu'une densité élevée (en partie conférée par une réticulation élevée du réseau).

4 Classification des sols à base de silice

Notre recherche bibliographique s'est axée sur des revêtements à base de silice déposés par voie sol-gel sur polycarbonate principalement, mais pas seulement : certains systèmes reportés sur d'autres substrats, potentiellement intéressants sur PC, ont également été reportés.

Après lecture des nombreux articles trouvés dans la littérature, nous avons divisé les systèmes sol-gel reportés en trois catégories, selon la nature de la partie organique des précurseurs.

La première catégorie, (que nous avons dénommée catégorie A) est aussi la plus répandue : il s'agit de revêtements à base d'organoalcoxy-silanes « classiques » nécessitant uniquement un recuit purement résistif, pour la réticulation du réseau de silice. La catégorie B est, elle, constituée de revêtements contenant pour seules fonctions organiques, des fonctions ayant la propriété de polymériser par recuit UV. Ces fonctions organiques sont issues d'organoalcoxy-silanes mais peuvent également provenir d'autres molécules purement organiques (des acrylates par exemple). Un recuit UV est alors conjugué au recuit résistif afin de permettre respectivement la polymérisation de la partie organique ainsi que la réticulation du réseau de silice. Enfin, la catégorie C est un mélange des deux premières : les revêtements sont composés d'organoalcoxy-silanes « classiques » et d'organoalcoxy-silanes et/ou de fonctions organiques nécessitant un recuit UV pour polymériser : comme pour la catégorie B, un recuit mixte résistif/UV est donc préconisé. Le Tableau I-2 résume les différents types d'organoalcoxy-silanes ainsi que le(s) recuit(s) préconisés pour chaque catégorie.

Tableau I-2 : différents types d'organoalcoxy-silanes et recuits préconisés pour chaque catégorie de revêtement reportée dans la littérature

| | Nature de la fonction organique des silanes | | Recuit préconisé | |
|-------------|---|----------------------|------------------|-----------|
| | « classique » | polymérisable par UV | Résistif | UV-curing |
| Catégorie A | X | | X | |
| Catégorie B | | X | X | X |
| Catégorie C | X | X | X | X |

4.1 Revêtements classiques avec recuit résistif (catégorie A)

De nombreux exemples de revêtements à base d'organoalcoxysilanes nécessitant un recuit résistif sont reportés dans la littérature.

Les applications sont aussi diverses que variées mais ont toutes la même finalité : protéger le substrat et éviter son vieillissement prématuré. En particulier on peut citer :

- l'amélioration des propriétés mécaniques (augmentation de la résistance à la rayure, à l'abrasion, dureté plus élevée)

Ce genre d'application s'adresse tout particulièrement aux substrats polymères. En effet, même si certains plastiques (comme le polycarbonate) possèdent une bonne résistance à l'impact, le dépôt d'un revêtement hybride O/I, d'une dureté plus élevée, permet d'améliorer leur résistance à la rayure et à l'abrasion, à condition d'avoir une bonne adhésion entre substrat et revêtement. Trois principaux systèmes d'organoalcoxysilanes sont utilisés dans le but d'obtenir ces bonnes propriétés. Le premier, à base de methyltriethoxysilane (MTES) + tetraethylorthosilicate (TEOS) ^[47] constitue un revêtement classique et très simple, dont la proportion fortement inorganique suffit à augmenter la dureté du substrat. Le second, à base de TEOS, glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) et amine ^[48] est un peu plus complexe et original puisque la fonction époxy du GPTMS réagit avec l'amine, formant ainsi un réseau fortement réticulé. L'amine peut également provenir d'un organoalcoxysilane, comme l'aminopropyltriethoxysilane (APTMS) ^[49]. Ces liaisons intra-revêtement confèrent alors à ce dernier plus de résistance. Ce système est particulièrement performant puisqu'il est également utilisé sur des substrats de rigidité intrinsèque déjà élevée ^[50]. Enfin, l'utilisation de résine aminées (mélamine formaldéhyde ou urée-formaldéhyde), pouvant réagir avec de nombreux groupements (époxyde, hydroxyle, amide, uréide, carboxyle etc.) sont également combinées à différents organoalcoxysilanes (TEOS, GPTMS mais aussi 3-isocyanatopropyltriethoxysilane) dans le but d'obtenir une résistance à l'abrasion élevée. Ces résines sont particulièrement appréciées pour leur forte réactivité, leur capacité de miscibilité dans de nombreux solvants, et leur bas coût ^[51].

- l'augmentation de l'hydrophobie de surface pour plus de facilité de nettoyage et moins de sensibilité à l'hydrolyse ou à la corrosion

L'hydrophobie d'un matériau dépend principalement de deux grandeurs : la rugosité de surface, et l'énergie de surface. Le cas idéal de la superhydrophobie est la feuille de lotus, de rugosité nanométrique et de tension superficielle très faible. On peut donc jouer sur ces deux paramètres lorsque l'on souhaite changer l'hydrophobie de surface d'un matériau.

Le simple fait d'incorporer de la silice colloïdale, en jouant sur le diamètre des particules et en contrôlant la quantité, peut augmenter la rugosité du film, et donc l'hydrophobie, *via* la surface spécifique. Cependant, le caractère hydrophobe reste modérée ^[52].

Lakshmi *et al* a montré que l'ajout de silice pyrogénique*, en plus de la silice colloïdale classique dans les formulations sol-gel permet d'obtenir des surfaces superhydrophobes ^[53] (angle de contact de liquides > 150°C). En effet, cette silice poreuse, que l'on retrouve en surface du film, permet d'augmenter la rugosité de surface grâce aux molécules d'air qui sont piégées dans les pores. La couche d'air formée à la surface du film aboutit alors à l'augmentation de l'angle de goutte de liquides déposés. De plus, la condensation entre la silice pyrogénique et les silanes hydrolysés aboutit

à la formation d'un réseau siloxane de faible énergie de surface. Cette technique présente de nombreux avantages, comme sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, et son caractère non toxique. La silice pyrogénique peut également être modifiée en surface par de l'HDMS par exemple, dont les groupements méthyles combinés à la structure binaire micro (HDMS) /nano (particules de silice) renforcent l'effet hydrophobe^[54]. Cependant, l'ajout de silice pyrogénique aboutit également à une diminution de la transparence, critère non négociable pour notre application.

Une autre façon de procéder consiste à combiner la présence de nanoparticules de silice classiques à l'ajout de molécules à faible énergie de surface comme l'octyltriéthoxysilane (OTES)^[52], le triméthylchlorosilane^[55] (TMCS), l'hexadécyltriméthoxysilane^[56] (HDTMS), ou les fluorosilanes^[57,58]. Ces précurseurs peuvent être incorporés lors de la synthèse des sols, ou bien déposés à posteriori sous forme liquide^[55] ou vapeur^[59]. Des polymères comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) peuvent également être post-greffés en surface des films^[60]. Cependant, l'effet du PDMS sur l'hydrophobie est moins prononcé que celui de certains précurseurs à faible énergie de surface comme les fluorosilanes^[61].

- les revêtements antireflets, pour des applications dans le domaine de l'optique

Il existe plusieurs façons de synthétiser des revêtements antireflets^[62] : la première consiste à déposer un film poreux^[63], d'indice de réfraction bas ; la seconde consiste à alterner des couches (au minimum deux) d'indices de réfraction successivement haut et bas^[64]. Enfin, la troisième consiste à structurer régulièrement la surface de la couche déposée (gravure chimique ou mécanique)^[65]. Dans tous les cas, le but est de créer des interférences destructives lors de la réflexion de la lumière sur le matériau : l'épaisseur du/des film(s) joue alors un rôle prépondérant et est importante à contrôler. Sur polycarbonate, ces revêtements sont le plus souvent déposés par plasma sous vide^[66,67]. La voie sol-gel est, elle, plus largement utilisée sur verre, pour des applications optiques (verres de lunettes principalement). Un exemple de revêtement à deux couches, la première à fort indice de réfraction (composée de silice pure dense), la seconde à faible indice de réfraction (silice poreuse) avec également un traitement de surface hydrophobe au triméthylchlorosilane est reporté^[68]. L'effet antireflet est obtenu (en comparaison du verre non revêtu), mais une optimisation des épaisseurs de film permettrait d'exacerber l'effet. Le traitement antireflet est souvent couplé à un traitement permettant d'augmenter l'hydrophobie de surface : l'effet de surface hydrophobe sert à minimiser les agressions extérieures de façon à maximiser la durée de vie du revêtement. On trouve ainsi beaucoup de revêtements constitués d'une couche de silice pure avec un traitement de surface hydrophobe^[69] ou de combinaison de TEOS avec un polymère hydrophobe comme le PDMS^[70] ou le PET^[71].

- la diminution de la perméabilité aux gaz

Aucun article de la littérature ne traite spécifiquement de revêtements barrière aux gaz à base d'organoalcoxy-silanes avec recuit résistif, déposés par voie sol-gel sur polycarbonate. Sur PC, les seuls films à base de silice SiO_x ou de nitrure de silicium reportés sont déposés par CVD^[72,73,74,75]. Par voie sol-gel, on trouve tout de même quelques exemples de revêtements déposés sur substrats

polymères (polyéthylène téréphtalate, polypropylène (PP)...): le précurseur APTES, lorsqu'il adhère bien au PP, permet de diminuer la perméabilité de ce dernier grâce à sa haute densité de réticulation^[76]. L'APTES est donc parfois utilisé comme sous-couche d'accroche dense d'un second film sol-gel^[77]. Les films les plus répandus restent ceux à base d'organoalcoxysilanes (MTMS ou TEOS principalement). La perméabilité à la vapeur d'eau de films à base de TEOS combiné à du MTES, du vinyltriéthoxysilane (VTES) ou du phényltriéthoxysilane (PhTES) a aussi étudiée^[46]: il apparaît que cette dernière est directement liée à l'hydrophobie du précurseur; comme le MTES est moins hydrophobe que le VTES, qui l'est moins que le PhTES, c'est l'association de ce dernier précurseur avec le TEOS qui mène à la perméabilité à la vapeur d'eau la plus basse. Une alternative consiste à augmenter la part organique du revêtement en incorporant différents polymères: l'acide polylactique^[78], le polyéthylène-block-polyéthylène glycol^[79], le polyvinylpyrrolidone^[80] ou encore l'alcool polyvinylique (PVA)^[81] qui permet d'obtenir d'excellentes propriétés barrière au dioxygène. Le ratio organoalcoxysilane/PVA joue un rôle prépondérant sur la perméabilité finale du matériau: il existe un ratio optimum pour lequel une morphologie nanostructurée est créée et qui permet de baisser la perméabilité du substrat jusqu'à 98%^[82].

Certaines fois, le substrat sert seulement de support et seul le film est étudié: l'étude de l'influence d'un ou plusieurs paramètres est détaillée, cependant aucune comparaison avec le polycarbonate n'est donnée et l'interface revêtement/substrat n'est pas étudiée^[83,84].

4.2 Revêtements avec fonctions organiques nécessitant un recuit UV (catégorie B)

Ce type de revêtement avec polymérisation UV est particulièrement utilisé pour augmenter les propriétés mécaniques du substrat: bien que le recuit UV ne soit pas aussi rapide qu'un recuit résistif, les nombreuses polymérisations qu'il induit, grâce à la présence d'un photoinitiateur, aboutissent à des revêtements avec de très bonnes propriétés de résistance mécaniques^[85]. Les revêtements de la catégorie B sont ici présentés par type de fonction organique (contrairement au paragraphe 4.1 du chapitre I où les revêtements étaient présentés par application), les différentes fonctions n'étant pas dédiées à une application précise.

Fonctions acrylates:

La polymérisation UV permet aux acrylates de polymériser avec le réseau de silice via le MPTMS (dont la fonction acrylate est liée au silicium) mais également avec le polycarbonate: Han *et al* a ainsi montré qu'un revêtement à base de TEOS, MPTMS et d'acrylate d'uréthane avait une excellente adhésion au PC, entre autres bien meilleure que sur aluminium, acier, ou verre^[86]. D'autre part, des valeurs assez élevées de module de Young et de dureté peuvent être obtenues: Soloukhin *et al* reportent des revêtements de module de Young compris entre 2 et 10 GPa pour une dureté de 0.1 à 1.1 GPa^[87]. Pour ce type de revêtements, un recuit thermique « léger » (température autour de 60°C pendant quelques dizaines de minutes) précède souvent le recuit sous UV afin de favoriser la réaction de condensation des silanes, en plus de la polymérisation des fonctions acrylates^[88]. Des revêtements très résistants à l'abrasion sont obtenus^[88]; des applications de revêtements antistatiques, grâce à l'ajout d'un polymère conducteur, avec une résistivité de surface très faible, sont également reportées^[89]. Le PC ainsi renforcé, est un excellent candidat pour la fabrication

d'écrans tactiles. Des revêtements barrières au dioxygène sont également obtenus par un prétraitement du PC par l'APTES, avant dépôt d'un film constitué de TEOS, MPTMS, de résine Ebécryl et d'HDDA (tous deux des acrylates) : la perméabilité du PC ainsi revêtu est diminuée de plus de quarante fois^[90].

Fonctions phényles :

Les films absorbants d'UV sont particulièrement appréciés pour les applications en extérieur : ce sont les films les plus efficaces pour la protection des substrats polymères (comme le PC) contre les sources de rayonnements UV^[91,67]. Les substrats polymères sont généralement absorbants aux longueurs d'onde UV [290-400nm], ce qui provoque leur photodégradation. Des revêtements à base de TEOS et de PhTES se révèlent très résistants aux attaques des radiations UV : les fonctions phényles ont une grande capacité d'absorbance d'UV, et liés au réseau de silice, présentent une grande photostabilité^[92]. Une autre solution, moins connue, pour protéger les substrats sensibles aux UV, consiste à déposer des oxydes mixtes de cérium, silice et titane, dont les défauts de chacun sont compensés par la présence des autres oxydes : par exemple, la forte absorption de l'oxyde de titane dans la gamme [290-350nm], soit la région UV la plus préjudiciable, permet de diminuer le jaunissement de l'oxyde de cérium, absorbant dans cette région également^[93].

Autres fonctions :

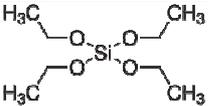
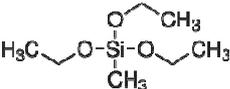
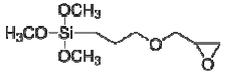
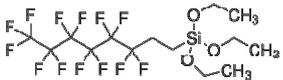
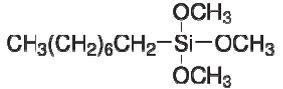
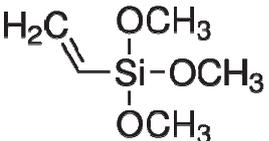
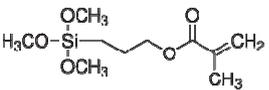
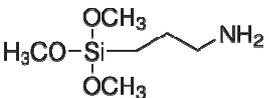
Il est à noter que d'autres fonctions peuvent réagir et polymériser sous UV : les fonctions vinyloxy^[94], ou encore mercapto. Un film à base de mercaptopropyltriméthoxysilane et d'un acrylate déposé sur une couche de silice SiO_x (déposée au préalable par une technique sous vide) est d'ailleurs donné comme exemple de revêtement barrière à la vapeur d'eau et au dioxygène sur PET : les défauts de la couche SiO_x sont ainsi bouchés par le film sol-gel, renforçant la fonction barrière de la première couche^[95].

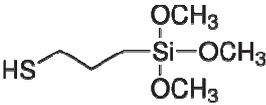
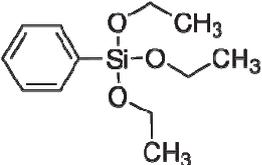
4.3 Revêtement mixtes avec recuit résistif + polymérisation UV (catégorie C)

Cette famille de revêtements mixtes contient à la fois des fonctions acrylates et des fonctions organiques de nature différente. Ces dernières peuvent apporter des propriétés spécifiques au revêtement, ou tout simplement augmenter la part organique de ce dernier et donc sa souplesse. C'est le cas de De *et al*, qui mélange GPTMS, MPTMS et TEOS pour obtenir un revêtement résistant à l'abrasion sur PC, tout en ayant une bonne flexibilité^[96]. D'autres applications, sur substrat métalliques concernent la résistance à la corrosion : le recuit UV permet d'obtenir des revêtements très réticulés, donc très denses, qui protègent efficacement le substrat des agressions extérieures^[97]. Pour augmenter encore l'efficacité de ces revêtements, il est également possibles de déposer plusieurs couches sol-gel de façon à masquer les éventuels défauts d'une couche par la couche juste au-dessus^[98].

4.4 Résumé des organoalcoxy-silanes les plus répandus

Le tableau ci-dessous regroupe les précurseurs les plus couramment utilisés ainsi que leur spécificité.

| Abréviation | Nom | Formule développée | Type de fonction organique | Propriété spécifique |
|-------------|--|---|----------------------------|--|
| TEOS | Tetraethylortho-silicate |  | / | Formation de silice pure |
| MTES | Triethoxy(methyl)-silane |  | modificateur | La fonction méthyle apporte une légère hydrophobie |
| GPTMS | Glycidoxypropyltri-methoxysilane |  | formateur | La fonction époxy s'ouvre sous certaines conditions et polymérise dans le réseau et/ou avec le substrat |
| FTES | 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltri-ethoxysilane |  | modificateur | Les nombreux atomes de fluor apportent une forte hydrophobie |
| OTMS | Trimethoxy(octyl)-silane |  | modificateur | La longue chaîne carbonée apporte de l'hydrophobie |
| VTMS | Trimethoxy(vinyl)-silane |  | formateur | La fonction vynile s'ouvre sous certaines conditions et polymérise dans le réseau et/ou avec le substrat |
| MPTMS | 3-(Trimethoxysilyl)-propylmethacrylate |  | formateur | La fonction méthacrylate peut s'ouvrir sous l'action de rayonnements UV et polymériser dans le réseau et/ou avec le substrat |
| APTMS | 3-(Aminopropyl)tri-methoxysilane |  | formateur | La fonction amine possède un caractère basique et nucléophile qui la rend très réactive ; lorsqu'elle réagit, |

| | | | | |
|-------------|-------------------------------------|---|--------------|--|
| | | | | elle peut polymériser dans le réseau et/ou avec le substrat |
| MercaptoTMS | 3-(Mercaptopropyl)-triméthoxysilane |  | formateur | La fonction thiole est similaire à la fonction alcool : elle peut régir et polymériser dans le réseau et/ou avec le substrat |
| PhTES | Triéthoxyphénylsilane |  | modificateur | La fonction phényle apporte de l'hydrophobie |

Afin de répondre au mieux à la demande de l'industriel, à savoir de simplifier au maximum la synthèse du revêtement afin de minimiser son coût, nous nous sommes uniquement intéressés aux revêtements de la catégorie A. En effet, contrairement au recuit UV qui nécessite un équipement spécifique, peu répandu à l'échelle industrielle, le recuit en four résistif est lui beaucoup plus classique et disponible.

5 Méthodes de dépôt

Une fois le sol préparé et mûri, l'étape suivante consiste à le déposer sur le substrat. Pour cette étape aussi, de nombreuses façons de procéder existent. Notre but à long terme étant d'industrialiser le revêtement, nous nous limiterons ici à la description de deux types de méthodes de dépôt :

- Les méthodes déjà largement développées industriellement (spray-coating, roll-coating)
- Des méthodes « simples », c'est-à-dire nécessitant peu de matériel et d'investissements ainsi que peu de complexité dans la réalisation, en une seule étape (spin-coating, dip-coating)

5.1 Le spray-coating

Cette méthode consiste à amener un brouillard de solution au contact du substrat, sur lequel la solution se dépose (Figure I-5).

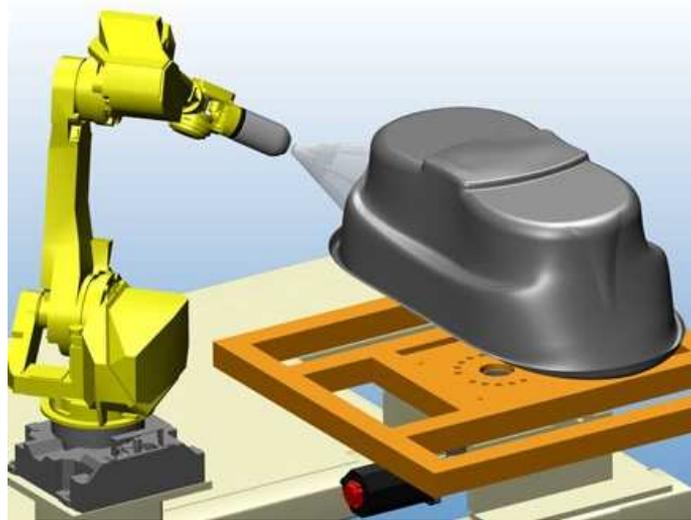


Figure I-5 : Dispositif de spray-coating^[99]

Pour créer ce brouillard, on utilise généralement un pistolet à peinture, identique à ceux que l'on peut trouver dans l'industrie automobile. Le pistolet est fixé au bout d'un bras mécanique, il est donc possible de revêtir des pièces de surface complexe. De nombreux paramètres sont à régler afin d'obtenir un revêtement de bonne qualité. En particulier : la pression du compresseur, la pression exercée sur la gâchette du pistolet, la quantité d'air qui se mélange à la solution au moment du spray, la distance de spray, la vitesse de déplacement du pistolet...

Le Groupe SEB est équipé de ce système de dépôt sur ses lignes de production. Cependant, il s'agit d'une technique difficile à mettre au point et peu économe puisqu'elle engendre beaucoup de pertes : une grande quantité de solution est sprayée afin de recouvrir correctement le substrat, et environ la moitié de ce qui est sprayé reste dans l'air et est donc perdu.

5.2 Le roll-coating

Il s'agit de faire défiler un substrat au-dessus de la partie supérieure d'un rouleau qui tourne sur lui-même et s'imprègne de solution à déposer sur sa partie inférieure (Figure I-6).

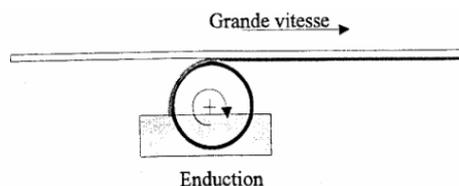


Figure I-6 : Dispositif de roll-coating^[41]

Cette technique est couramment utilisée mais possède un inconvénient majeur : elle ne permet pas de revêtir des substrats de forme complexe.

5.3 Le spin-coating

Cette méthode repose sur le principe de centrifugation : on dépose la solution liquide sur le substrat à revêtir, lui-même fixé sur un support qui peut tourner. Lorsque le support tourne sur lui-même, la phase d'accélération permet d'étaler la solution sur le substrat, pendant que la rotation à vitesse constante permet d'éjecter l'excès de solution et d'évaporer les solvants. Le dispositif est donné en Figure I-7.

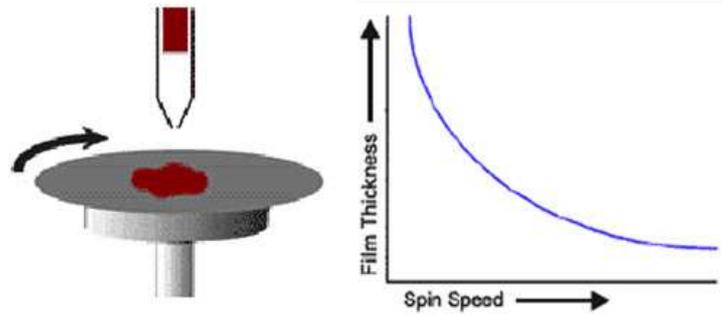


Figure I-7 : Dispositif d'enduction centrifuge^[100]

Cette technique permet d'obtenir des revêtements très uniformes mais uniquement sur des substrats plans et de petite taille (quelques cm²).

5.4 Le dip-coating

Ce procédé consiste à tremper le substrat dans une cuve contenant le sol à déposer, puis à le retirer de façon contrôlée (Figure I-8).

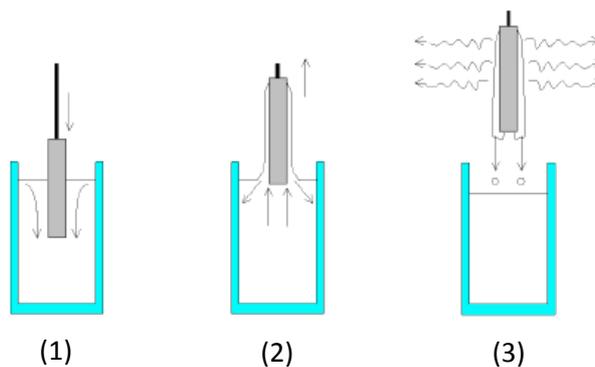


Figure I-8 : Dépôt d'un film par dip-coating^[41] : (1) immersion de la pièce (2) retrait de la pièce à vitesse constante (3) Évaporation du solvant

Le film se forme lors du retrait du substrat de la cuve. Les conditions de retrait influent donc directement sur la qualité du film obtenu. En particulier, il est primordial que la cuve soit parfaitement stable et que la vitesse de retrait soit constante pour obtenir un film homogène et d'épaisseur constante.

La structure finale du revêtement dépend de nombreux phénomènes physico-chimiques qui ont tous lieu simultanément lors du retrait de la pièce (évaporation des solvants, condensation des précurseurs...) [101]. Ils sont représentés sur la Figure I-9 :

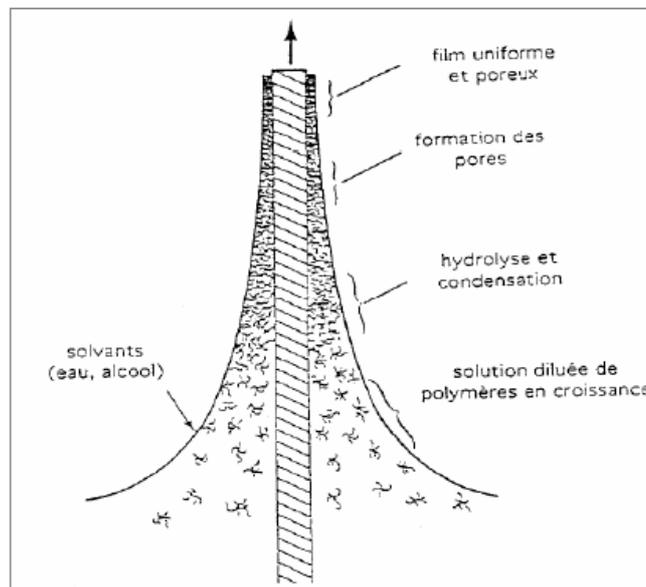


Figure I-9 : Processus physico-chimiques présents lors de la formation d'un film par dip-coating [41]

En conséquence, l'épaisseur du film obtenu (h , en cm) dépend de la viscosité du sol (η , en N.s/cm²), de sa densité (ρ , en kg/cm³), de sa tension de surface (γ , en N/cm), de la vitesse de tirage (v , en cm/s) et de la constante de gravité (g , en N/kg). L'Équation I-1 ci-dessous permet de calculer l'épaisseur théorique du revêtement lors du dépôt par dip-coating d'un liquide newtonien à faible vitesse de tirage (ce qui est souvent le cas en sol-gel) :

$$h = 0.94 \times \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \cdot \sqrt{\rho \cdot g}}$$

Équation I-1

Ainsi, plus la vitesse de tirage est élevée, plus l'épaisseur du film est importante. Un autre paramètre facilement ajustable est la dilution de la solution : plus la dilution est importante, moins la couche déposée sera épaisse.

Cette méthode de dépôt est très économique puisqu'elle n'engendre pas de perte de matière lors de l'enduction. De plus, elle permet de revêtir tous types et formes de substrats (sauf si trop complexe), simultanément sur les deux faces. Enfin, la facilité de mise en œuvre du dip-coating, sa rapidité et sa parfaite reproductibilité d'un échantillon à l'autre nous ont décidés à sélectionner cette méthode de dépôt au laboratoire.

Des lignes de spray-coating étant déjà en place dans les usines de production de l'industriel, cette méthode est préconisée par le Groupe SEB. La difficulté de reproductibilité de résultats pour un novice nous a cependant poussés à choisir une autre méthode : notre choix s'est alors orienté sur le dip-coating, facilement reproductible, et disponible au laboratoire. Le choix final de la technique de dépôt industrielle reviendra bien sûr au Groupe SEB, le passage d'une méthode de dépôt à une autre ne représentant qu'un simple transfert de technologies.

6 Traitement de surface du polycarbonate par plasma avant dépôt

De nombreux articles de la littérature préconisent un traitement de surface par plasma du PC avant dépôt d'un revêtement sol-gel, dans le but d'augmenter l'adhésion de ce dernier au substrat^[48,102]. Ce traitement, en plus de nettoyer la surface pour augmenter son hydrophilie et permettre un meilleur étalement du sol, permet également d'activer la surface. En effet, si un traitement long peut détériorer la surface du PC en provoquant la scission de chaînes polymères, un traitement court peu en revanche activer l'extrême surface du substrat par la formation de liaisons réactives^[103]. Différentes chimies de plasma ont été étudiées sur PC : N_2 ^[104], O_2 ^[105], mais aussi Ar ^[106]. L'effet des plasmas sur la surface du PC est ensuite très souvent étudié par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Dans tous les cas, pour les traitements courts, le plasma réagit principalement avec les liaisons aliphatiques C-C et C-H, caractérisé par une diminution de l'aire des bandes à 284eV-285eV, pour former des liaisons oxygénées C-O et C=O principalement (augmentation de l'aire des bandes entre 286eV et 290eV)^[107]. Ces liaisons oxygénées sont en partie responsables de la diminution de l'énergie de surface du PC et donc de l'augmentation de l'hydrophilie de ce dernier^[108]. Cependant, il est à noter que seuls les éléments carbone et oxygène sont étudiés par XPS. Or, pour des chimies de plasma différentes de ces éléments (N_2 par exemple), il n'est pas exclu que des réactions plus spécifiques, aboutissant à la formation d'autres types de liaisons, aient lieu entre le plasma et la surface du PC. Ces nouvelles liaisons réactives formées en surface du PC peuvent donc ensuite potentiellement se lier de façon covalente avec le sol déposé, augmentant ainsi l'énergie d'adhésion, en comparaison d'une simple accroche mécanique du film sur le PC.

7 Conclusion du chapitre bibliographique

D'après l'étude bibliographique, la voie sol-gel nous semble la plus adaptée pour la synthèse d'un revêtement sur un substrat sensible à la température comme le polycarbonate. En effet, il s'agit d'un procédé de chimie douce, contrairement à la PVD ou la CVD par exemple, beaucoup plus sollicitantes et nécessitant un équipement plus lourd et donc plus coûteux. Nous avons décidé de nous placer en catalyse acide, d'une part pour maximiser la durée de vie de nos sols (via des vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation respectivement rapide et lente), et d'autre part puisqu'il s'agit du type de catalyse le plus étudié. Les précurseurs choisis pour nos sols sont les organoalcoxysilanes, qui

présentent de nombreux avantages, à commencer par la large gamme de précurseurs disponible dans le commerce, avec de nombreuses fonctions organiques différentes, pour des prix très abordables en comparaison de leurs homologues à base de métaux de transition. Cependant, la raison principale de ce choix de précurseur réside dans la possibilité de synthétiser un oxyde hybride organique/inorganique qui permettra de conférer des propriétés intéressantes au revêtement. Parmi les organoalcoxysilanes disponibles, nous privilégieront autant que possible les plus simples et moins onéreux afin de respecter au mieux le critère de faible coût imposé par l'industriel. En particulier, nous nous limiterons aux précurseurs nécessitant uniquement un recuit résistif. Enfin, nous réaliserons nos dépôts de revêtement par dip-coating, méthode simple à mettre en œuvre, reproductible et disponible au laboratoire. A l'échelle industrielle, les revêtements seront probablement déposés par spray-coating (système déjà installé sur les lignes de production de l'industriel), le passage d'une méthode de dépôt à l'autre ne constituant pas un obstacle majeur.

Chapitre II : Partie expérimentale générale

Le chapitre II décrit les conditions de préparation des échantillons, en particulier la découpe du PC, la technique de dépôt du revêtement, les différents prétraitements du PC ainsi que les différents types de recuits. Il décrit aussi le protocole de caractérisation des sols et des revêtements.

1 Préparation des échantillons

1.1 Découpe et nettoyage du polycarbonate

Dans tous les appareils de cuisson contenant du polycarbonate commercialisés par le Groupe SEB, des granulés de PC « Lupilon® S3000R », de la marque Mitsubishi, sont utilisés. Les plaques de PC qu'ils nous ont fournies proviennent donc de ce grade de granulés, ces derniers étant injectés sous forme de plaques de 10.1 x 15.4 cm et d'épaisseur 2 mm. La planéité étant un critère important pour un grand nombre de techniques de caractérisation, il nous a semblé plus simple de réaliser nos tests sur des plaques planes, avant de passer aux tests en conditions réelles sur des cuves de cuiseur-vapeur.

La découpe des plaques de PC est réalisée à l'aide d'un massicot. Cet outil pouvant altérer légèrement la planéité initiale des plaques, certains échantillons (destinés aux caractérisations les plus critiques, comme la profilométrie) ont été découpés avec une scie à métaux, limitant la flexion des plaques lors de la découpe. Les dimensions des échantillons de PC dépendent des techniques de caractérisation (Tableau II-1) :

Tableau II-1 : dimensions des différents échantillons testés

| | dimensions totales (mm) | dimensions revêtues (mm) |
|--|-------------------------|--------------------------|
| Spectro. IR, MEB/EDX, profilométrie, mouillabilité, scratch-test | 50 x 25 | 35 X 25 |
| XPS | 5 x 5 | 5 x 5 |
| migration globale | 100 x 75 | 100 x 50 |
| DMA | 50 x 4 | 30 x 4 |
| nanoindentation | 20 x 10 | 10 x 10 |
| DCB | 85 x 10 | 70 x 10 |
| Réflectivité des RX | 40 x 10 | 20 x 10 |

Avant tout dépôt ou analyse, le PC est abondamment rincé à l'eau, puis à l'éthanol afin de procéder à un dégraissage complet de la surface. L'échantillon de PC est ensuite séché à l'aide d'un essuie-tout en papier.

1.2 Conditions de dépôt du revêtement

Tous les revêtements ont été déposés par dip-coating (Figure II-1). Des vitesses de dépôt de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres par secondes ont été testées. Une vitesse d' 1mm/s a le plus couramment été utilisée. Des épaisseurs de film de quelques microns ont généralement été obtenues.



Figure II-1 : Dip-coater utilisé pour le dépôt des revêtements

1.3 Différents traitements de surface testés sur polycarbonate

Dans le but de maximiser l'adhésion des revêtements au substrat de PC, différents traitements de surface ont été testés sur PC. Des traitements physiques (plasma air, N₂ ou N₂H₂) et chimiques (eau piranha, isopropanol bouilli ou soude) ont été réalisés sur le PC, juste avant dépôt du revêtement.

Traitement à l'eau piranha : le PC est immergé pendant 30 minutes dans un mélange de 70%v d'acide sulfurique H₂SO₄ et 30%v d'eau oxygénée H₂O₂, porté à 90°C. Il en résulte la formation de l'acide peroxysulfurique H₂SO₅, un oxydant fort mais peu stable, qui doit donc être utilisé dans les quelques heures après sa préparation.

Traitement à l'isopropanol bouilli : le PC est immergé dans de l'isopropanol porté à ébullition pendant 45 minutes.

Traitement à la soude : le PC est immergé dans une solution de soude NaOH à 0.1M dans l'eau, pendant 30 minutes, à température ambiante.

Traitements plasma : ils sont sous-traités à la société AcXys Technologies. Les paramètres sont identiques pour les trois chimies utilisées : le traitement est réalisé à 2cm de la surface à traiter, avec un débit de 60L/min et une vitesse de déplacement de la buse de 330mm/s. Chaque surface est traitée deux fois. Les plaques traitées sont ensuite enveloppées dans du papier aluminium pour

conserver l'efficacité du traitement, et envoyées au laboratoire par Chronopost afin de pouvoir réaliser les dépôts dans un délai de 24h après réalisation du traitement plasma.

1.4 Différents types de recuit testés

Le revêtement étant destiné à être développé industriellement, un mode de cuisson simple a été préconisé. Nous avons donc décidé de privilégier le recuit en four résistif classique. La température maximale nous a été imposée par la T_g du PC. Ainsi, un recuit de 2h à 120°C sous air a d'abord été testé, puis, l'industriel nous ayant indiqué que la cuisson ne pouvait excéder 1h, nous avons décidé d'augmenter la température à 135°C, pendant une durée d'une heure.

En parallèle, un second type de cuisson plus original a été mis en place : un recuit par irradiation infra-rouge. Un four RTA (Rapid Thermal Annealing) de type As-one (AnnealSys), illustré en Figure II-2, a été acheté et installé au laboratoire.



Figure II-2 : photo du four RTA As-One

Des lampes halogènes infra-rouge ($\lambda = [800 - 4000]$ nm) irradient la surface de l'échantillon à traiter. Le profil de température en fonction du temps est déterminé par l'opérateur, et imposé à l'échantillon via un thermocouple placé sous ce dernier. Des profils simples de montée en température, suivie d'un plateau, avant le retour à température ambiante ont d'abord été testés (profil bleu de la Figure II-3). Puis, des profils comprenant une montée jusqu'à une température « plateau » ($<T_g$ du PC), plusieurs flashes de température ($T_f > T_g$ du PC), puis une descente rapide jusqu'à température ambiante ont été étudiés (profil en pointillés rouges de la Figure II-3). Entre chaque flash, l'échantillon est ramené à la température « plateau » pendant une minute, pour lui permettre de bien refroidir avant le flash suivant.

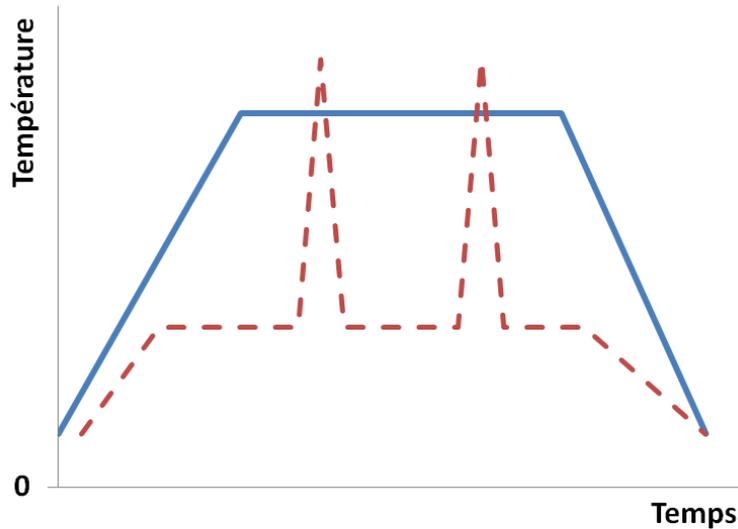


Figure II-3 : différents profils thermiques étudiés en recuit RTA

2 Protocole de caractérisation des sols et des revêtements

Les sols synthétisés sont analysés par viscosimétrie, RMN (liquide + solide) ainsi que par spectroscopie IR afin de les caractériser et de suivre leur évolution dans le temps.

Les échantillons revêtus sont quant à eux caractérisés par de nombreuses techniques. Un protocole a été mis en place de façon à être le plus efficace possible et d'éviter des caractérisations inutiles :

En premier lieu, les échantillons de PC revêtus ont été observés à l'œil nu. En effet, le critère esthétique étant non négociable pour l'industriel, la première étape a donc consisté à vérifier la transparence et l'homogénéité des revêtements.

Ensuite, lorsque la première étape était validée, des techniques de caractérisations « basiques » ont été réalisées de façon systématique, dans le but d'évaluer la qualité du revêtement à l'échelle microscopique : spectroscopie IR pour valider la présence d'un dépôt, profilométrie pour mesurer son épaisseur et vérifier son homogénéité, et MEB pour observer sa topographie.

Enfin, lorsque cette seconde étape était concluante, des caractérisations plus spécifiques ont été mises en place, principalement de l'XPS, de l'EDX, du Double Cantilever Beam (DCB), de la nano-indentation, du scratch-test, de la réflectivité des rayons X (XRR), des mesures d'angle de contact et d'énergies de surface, de l'AFM, de la DMA, de l'ellipsométrie spectroscopique, de l'électrochimie et enfin des mesures de migration globale et de toxicité des revêtements.

Des annexes descriptives des techniques les plus spécifiques sont données en fin de manuscrit.

3 Description des techniques

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés avec un spectromètre Thermo Scientific (modèle Nicolet iS10) à transformée de Fourier dans la région $3900\text{-}650\text{cm}^{-1}$, en mode réflexion totale atténuée (ATR), équipé d'un crystal en diamant.

Les spectres RMN liquide ont été réalisés au CCRMN (Centre Commun de RMN de l'université Claude Bernard, Lyon) en solution sur un appareil de type Bruker (spectromètre DRX400) opérant à 400MHz (^1H), 100MHz (^{13}C) et 79.5MHz (^{29}Si). Un capillaire de benzène deutéré était inséré dans les tubes comme référence au moment de l'analyse.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenues au CCM (Centre Commun de Microscopie de l'Université Claude Bernard, Lyon) sur un Hitachi S800, opérationnel jusqu'à 25kV. Avant l'observation, les échantillons isolants sont préalablement métallisés avec une fine couche d'aluminium afin de s'affranchir des phénomènes de « charge » des matériaux.

Les profils d'épaisseur des revêtements ont été obtenus avec un profilomètre à contact VEECO DEKTAK 150 utilisé dans la gamme de mesure de $65.5\mu\text{m}$, avec une précision au nanomètre. Le diamètre de la pointe est de 12.5 microns.

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées sur un appareil Krüss (modèle Easydrop) : des gouttes de $3\mu\text{L}$ ont été déposées lorsque l'eau ou l'éthylène glycol ont été utilisés comme liquide sonde ; des gouttes de $1.5\mu\text{L}$ ont été déposées lorsque le diiodométhane était utilisé.

Les thermogrammes DSC (cf. Annexe 1) ont été réalisés sur un appareil DSC1 Mettler-Toledo, sous atmosphère N_2 (flux de $30\text{mL}/\text{min}$), de 25°C jusqu'à 200°C . Des vitesses de montée et de descente en température (identiques) de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ont été utilisées. Deux montées/descentes en température ont été réalisées : la première pour effacer l'histoire thermique du matériau, puis la seconde, afin de déterminer la T_g intrinsèque du matériau.

Les scratch-tests (cf. Annexe 2) ont été réalisés sur un microscratch-testeur CSM, avec un indenteur de type Rockwell de diamètre $200\mu\text{m}$. Des charges de 0.2 à 2N ont été appliquées par l'indenteur, avec une vitesse de déplacement de $4\text{mm}/\text{min}$.

Les essais d'analyse mécanique dynamique (DMA, cf. Annexe 3) ont été réalisés sur un appareil ACOEM (DMA50N), en traction compression sur une amplitude de $1\mu\text{m}$, avec une fréquence de sollicitation fixée à 1Hz de 25°C à 125°C .

La réflectivité des rayons X (cf. Annexe 4) a été réalisée au centre de recherche d'IBM Almaden (Californie, USA) sur un appareil PANalytical (modèle X'Pert Pro MRD) à une longueur d'onde de 0.154 nm .

Les spectres de RMN solide (cf. annexe 5) ont été enregistrés au LCMCP (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Paris) sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 à la fréquence de 59.6 MHz. Les échantillons, préalablement broyés, ont été placés dans des rotors en zircone de 7mm de diamètre et mis en rotation à la vitesse de 5 kHz.

La viscosité des sols (cf. Annexe 6) a été mesurée grâce à un viscosimètre à chute de bille Brookfield (modèle KF10).

Les analyses XPS (cf. Annexe 7) ont été sous-traitées à la société Sciences&Surfaces. Elles ont été réalisées sur un appareil PHI Quantera SXM, qui détecte tous les éléments sauf l'hélium et l'hydrogène (trop légers), et dont le seuil de détection se situe entre 0.1 et 0.5% atomique. L'aire analysée est un cercle de 200µm de diamètre, sur une profondeur d'environ 3nm.

Le Double Cantilever Beam (cf. Annexe 8) a été réalisé à l'Université de Stanford (Californie, USA). Les tests de fracture ont été réalisés sur un appareil DTS (DTS Delaminator Test System) en mode déplacement, à 5mm/s jusqu'à ce que la charge atteigne 1N, puis 2mm/s au-delà.

Les essais de nanoindentation (cf. Annexe 9) ont été réalisés au centre de recherche d'IBM Almaden (Californie, USA) à l'aide d'un triboindenteur Hysitron TI950 à l'aide d'une pointe de type « cube-corner », à différentes charges comprises entre 7 et 25 µN.

Les mesures de porosité par électrochimie (cf. Annexe 10) ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat EGG273 piloté par ordinateur et d'une cellule de 1L contenant l'électrolyte (eau salée à 30g/L) aéré à l'aide d'un bullage d'air, à laquelle trois électrodes sont reliées : l'électrode de référence au calomel (saturée au KCl), la contre-électrode de graphite, qui permet de mesurer le courant, et l'échantillon (revêtu ou non) comme électrode de travail.

Les mesures de porosité par ellipsométrie (cf. Annexe 11) ont été réalisées au LCMCP sur un appareil à angle variable M2000U de la marque Woolan, utilisé dans la gamme de longueur d'ondes [240-1000nm], en faisant varier le taux d'humidité relative de 0 à 100%.

Des tests d'Ames (Annexe 12), de migration globale (Annexe 13), du micronoyau (Annexe 14) et de perturbation endocrinienne (Annexe 15) ont été réalisés au Laboratoire National de métrologie et d'Essais ainsi qu'au Laboratoire de Toxicologie Alimentaire (tous deux à Dijon) sur les échantillons de PC revêtus afin d'étudier leurs propriétés toxicologiques.

Un four As-One de la marque AnnealSys a été utilisé pour recuire nos échantillons par Rapid Thermal Annealing (recuit infra-rouge).

Chapitre III : Amélioration des propriétés du polycarbonate par le dépôt d'un revêtement hybride O/I à base de silice par voie sol-gel

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus sur PC sans puis avec revêtement.

1 Présentation du polycarbonate fourni par l'industriel

1.1 Introduction

Le but de la thèse étant d'améliorer un nombre important de propriétés du polycarbonate, il est nécessaire de caractériser le polycarbonate brut (sans revêtement) au préalable afin d'avoir une meilleure connaissance du matériau qui sera notre substrat. Des valeurs de résistance à la rayure, de module d'Young et de densité ont en particulier été déterminées afin d'avoir des valeurs références à améliorer grâce au dépôt du revêtement.

1.2 Caractéristiques

- Une mesure par DSC (cf Annexe 1) a été réalisée dans le but de déterminer la température de transition vitreuse du PC, caractéristique importante pour fixer les conditions de recuit (Figure III-1).

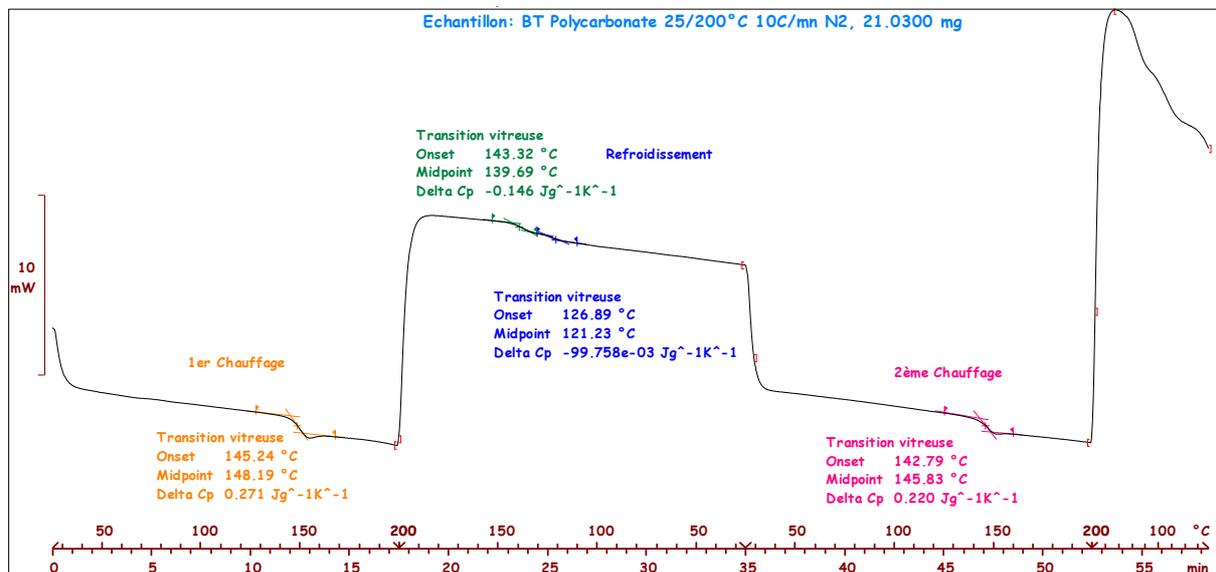


Figure III-1 : courbe de DSC du polycarbonate fourni par le Groupe SEB

Lors de la première montée en température, une T_g de 145°C (valeur onset*) est mesurée, contre 143°C lors de la seconde, après effacement de l'histoire thermique de la matière. Ces deux valeurs sont très proches, indiquant qu'aucun changement de structure majeur n'a eu lieu entre les deux cycles thermiques.

Afin d'être sûrs de ne pas altérer la cohésion mécanique du polycarbonate, la température de recuit des échantillons sera fixée à 135°C au maximum (recuit résistif).

- Un spectre infra-rouge en mode ATR a également été enregistré afin de valider la structure du PC et surtout de mettre en évidence les bandes qui lui sont spécifiques (Figure III-2).

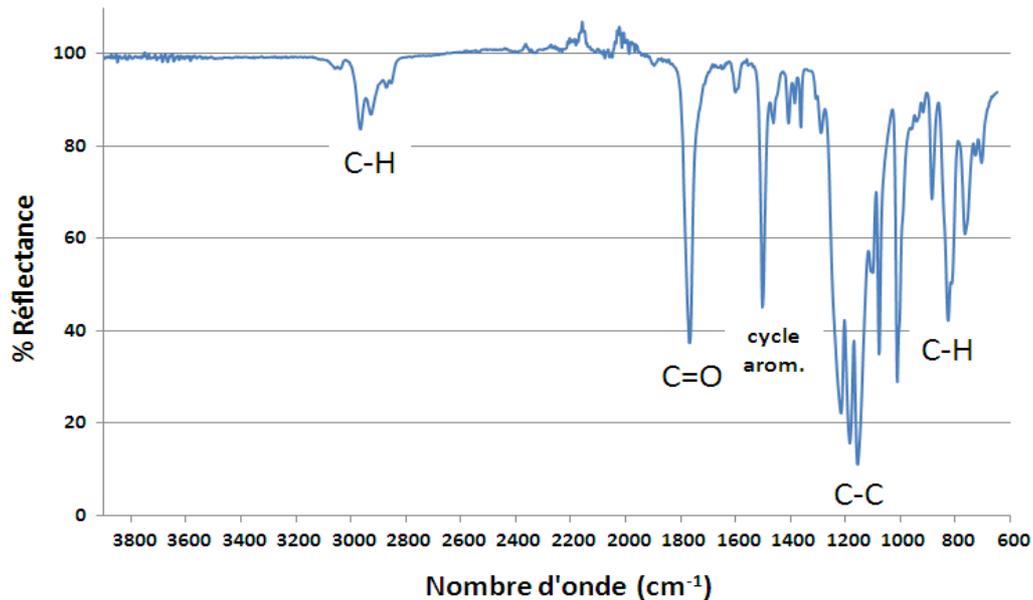


Figure III-2 : spectre infra-rouge du PC de référence

Le spectre obtenu est identique à celui reporté dans la littérature^[109] et comporte cinq bandes ou groupes de bandes d'absorption principaux : les signaux d'absorption entre 2800 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ correspondent au mode de vibration des liaisons C-H (stretching) et la bande à 1769 cm⁻¹ au même mode de vibration des liaisons C=O. A 1503 cm⁻¹ il s'agit du mode de vibration des liaisons C=C des cycles aromatiques (stretching) et entre 1079 cm⁻¹ et 1218 cm⁻¹, celui des liaisons C-C (stretching). Enfin le signal à 828cm⁻¹ est dû à la vibration en mode bending des liaisons C-H.

- La résistance à la rayure du PC a été évaluée par scratch-test (Figure III-3). La procédure appliquée pour ce test est décrite en annexe 2.

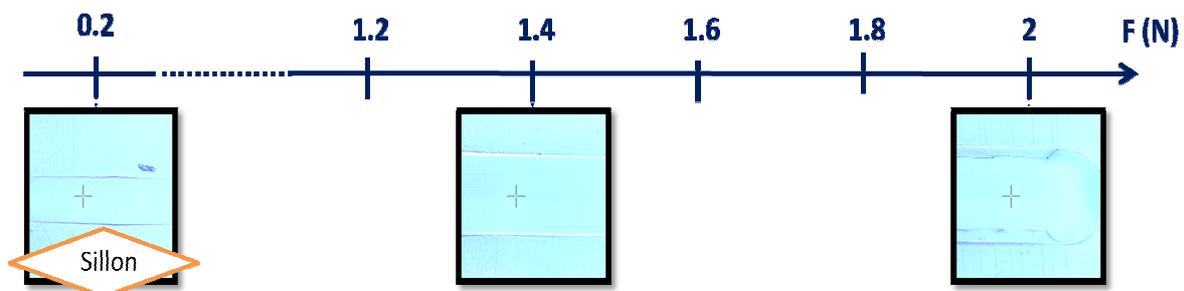


Figure III-3 : résultats de scratch-test sur PC de référence

Le PC se raye dès la plus faible force appliquée par la pointe puisqu'un sillon apparaît dès 0.2 N. La largeur du sillon augmente ensuite avec la force qui augmente, jusqu'à 2N (force maximale testée). La section de ces sillons a ensuite été observée par profilométrie optique, aux différentes forces (Figure III-4):

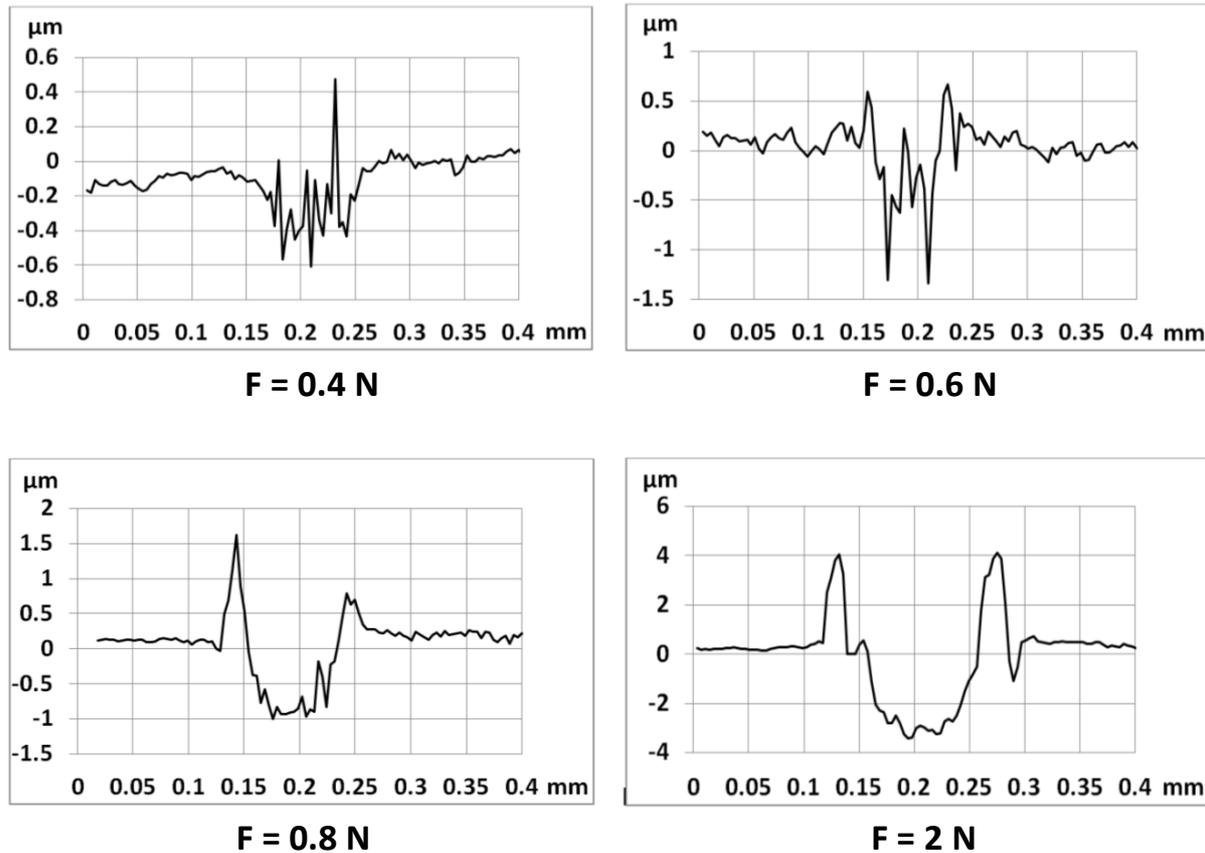


Figure III-4 : profils du sillon à différentes charges, observés après scratch-test sur PC non revêtu

En dessous de 0.6 N, aucune différence de niveau significative n'est mesurée entre le PC non sollicité et la trace observée par microscopie. Au-delà de cette charge critique, le sillon se forme, de plus en plus profond avec la charge qui augmente (environ 3 microns pour la charge maximale de 2 N).

On en conclut donc qu'en dessous de 0.6 N, le PC est sollicité dans son domaine d'élasticité puisqu'aucune déformation permanente n'est observée. La trace résiduelle observée après scratch-test est en réalité due à un effet de repassage des aspérités de surface du PC. A partir de 0.6 N, la création d'un sillon nous permet de dire que le PC entre dans un régime élasto-plastique.

Cependant, il est important de spécifier que pour l'industriel, la présence de défauts visibles à l'œil nu, même en régime élastique dans lequel le PC ne perd pas en propriétés mécaniques, est inacceptable. C'est pourquoi la résistance à la rayure du PC doit être améliorée.

- Le module d'Young du matériau a été déterminé par DMA (cf Annexe 3):

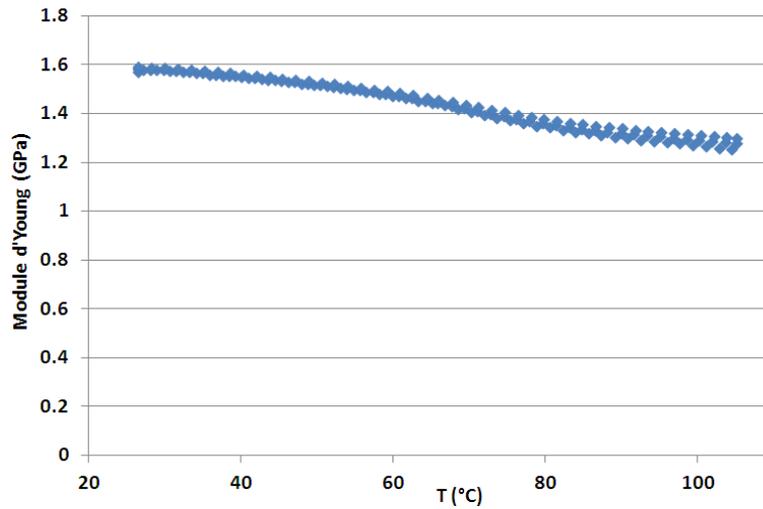


Figure III-5 : Résultats de DMA pour le PC nu

La Figure III-5 nous permet de voir que le module d'Young du PC non revêtu est d'environ 1.6 GPa. Le module diminue ensuite de quelques dixièmes avec la température, ce qui correspond au comportement typique d'un matériau thermoplastique comme le PC. La résistance à la rayure d'un matériau étant directement reliée à la rigidité de ce dernier, l'amélioration de la résistance à la rayure se traduira donc notamment par l'augmentation de la valeur du module d'Young grâce au dépôt du revêtement.

- La densité du PC a été évaluée par réflectivité des Rayons X (XRR). Le principe de la mesure et l'exploitation de la courbe (représentée sur la Figure III-6) permettant de déterminer la valeur de densité sont détaillés en annexe 4.

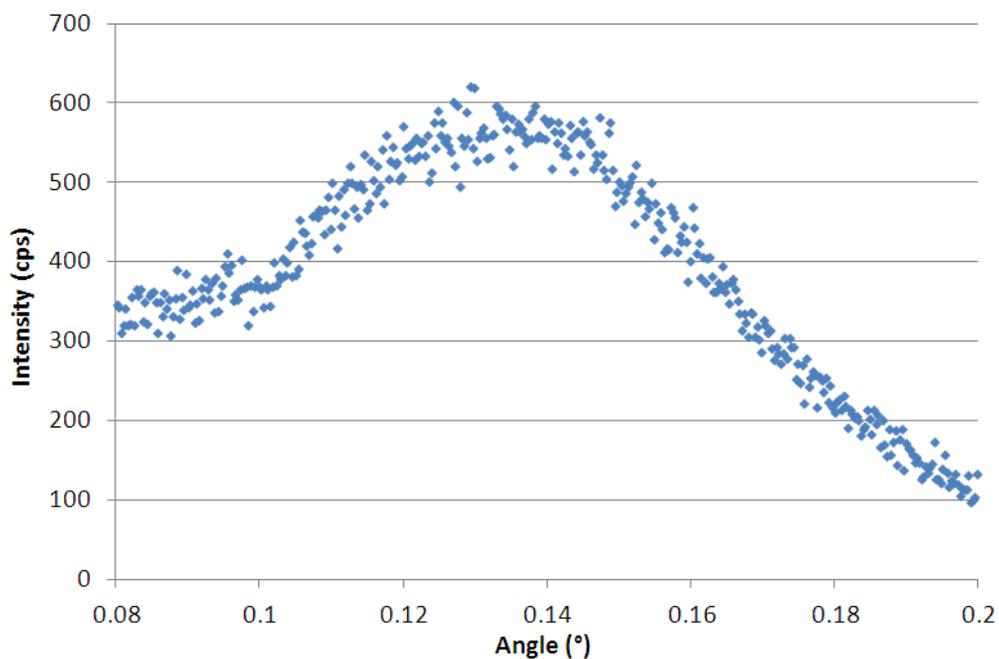


Figure III-6 : Scan du PC non revêtu par réflectivité des RX

La Figure III-6 montre que l'angle critique du PC non revêtu est de 0.157° , ce qui correspond à une densité d'environ 1.2 g/cm^3 . Le but final étant d'obtenir un revêtement barrière à l' O_2 et à la vapeur d'eau, cette valeur de densité est également une valeur à augmenter par le dépôt du revêtement.

- La topographie du PC a été observée par MEB pour juger de sa qualité de surface.

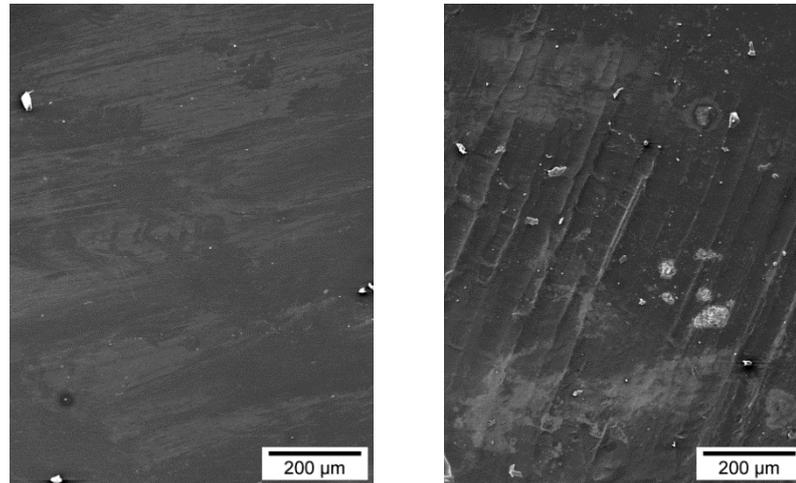


Figure III-7 : surface du PC non revêtu observée par MEB

Sur les images MEB présentées Figure III-7, on peut voir que le PC fourni par l'industriel possède déjà des défauts marqués. En effet, le contraste observé nous indique que la surface n'est pas parfaitement lisse et plane. On note la présence de domaines inhomogènes ainsi que des rayures importantes. L'ensemble de ces défauts est très probablement lié à l'étape de mise en forme du PC (injection).

- Enfin, la composition atomique du PC a été étudiée par XPS. Par souci de clarté, elles seront présentées dans la suite du manuscrit, en même temps que celles du PC avec différents traitements de surface.

2 Etude du polycarbonate revêtu

2.1 Systèmes sol-gel

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre montre que de nombreux systèmes employant un grand nombre de précurseurs différents sont utilisés pour la synthèse de revêtements à base d'oxyde de silicium sur PC ; ce nombre peut encore être augmenté si l'on regarde les systèmes sol-gel déposés sur des substrats autres que PC. Sur demande de l'industriel, seuls les organoalcoxysilanes simples à mettre en œuvre, disponibles commercialement, peu onéreux, et nécessitant une réticulation thermique ont été étudiés. Nous avons donc volontairement limité le nombre de précurseurs étudiés, ainsi, trois organoalcoxysilanes ont été testés. Il s'agit de l'APTES, du GPTES et du MTES. Il est à noter que le TEOS, précurseur de silice pure, est souvent employé en tant que co-précurseur dans ces systèmes.

L'ensemble des essais a été réalisé en milieu acide pour obtenir préférentiellement un gel polymère. Par ailleurs, les composants des systèmes (en plus des silanes) sont de l'eau, des solvants alcooliques ainsi que de l'acide acétique ou chlorhydrique pour lesquels nous avons vu au paragraphe 1.3.2 du chapitre I qu'ils ne causaient pas de dommage au PC.

L'utilisation de systèmes contenant de l'APTES présente l'avantage que cette molécule peut se lier de façon covalente avec le PC^[110]. Nous avons testé différentes compositions. L'APTES a d'abord été utilisé pur, pour essayer de créer une sous-couche promotrice d'adhésion. Le résultat n'ayant pas été probant (l'APTES ne se dépose pas de façon homogène et forme des tâches blanches sur le PC), deux systèmes sol-gel différents ont ensuite été étudiés : un premier système simple, contenant un mélange d'APTES et de TEOS^[111], et un second plus complexe, qui contient de l'APTES mais également d'autres organoalcoxysilanes aux fonctions organiques spécifiques comme le GPTMS et le MPTMS^[112]. Il a été difficile d'obtenir des sols stables en utilisant ces systèmes : le plus souvent, une précipitation ou gélification rapide des sols a été observée (Figure III-8 b) et c)). Lorsque les sols étaient stables (Figure III-8 a)), les dépôts obtenus avec ces deux systèmes n'ont pas été concluants, nous décidant à changer de précurseur.

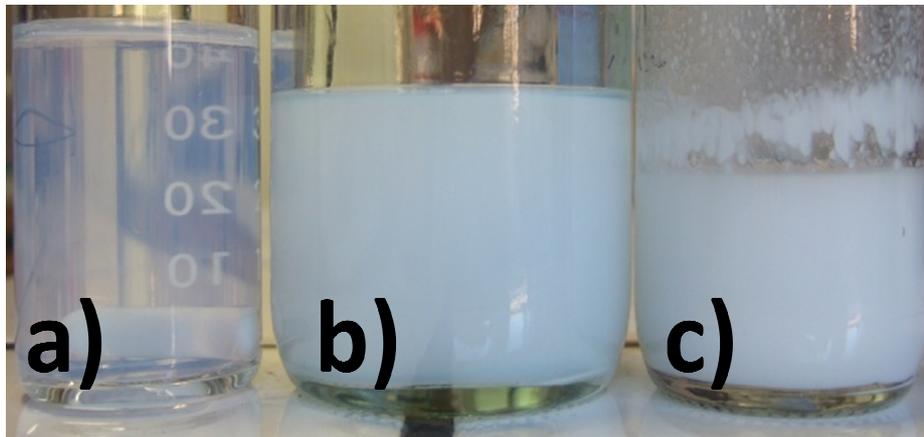


Figure III-8 : illustration d'une solution a) stable b) ayant gélifié c) ayant précipité

L'intérêt du GPTES réside dans la présence de sa fonction époxy, très réactive, qui peut potentiellement se lier soit avec le substrat, soit dans le réseau, augmentant le degré de réticulation du revêtement final. Le plus souvent, les travaux de la littérature utilisent le GPTMS, molécule contenant des groupements méthoxy. Nous avons volontairement changé de molécule en utilisant le GPTES ; ainsi, la réaction d'hydrolyse produira de l'éthanol en lieu et place du méthanol (obtenu avec le GPTMS) qui est toxique et exclu de l'industrie. Deux systèmes ont été étudiés. Le premier, plus simple, est à base de GPTES, de TEOS et de silice colloïdale^[48]. Cette dernière est souvent additivée aux sols pour permettre une augmentation des propriétés mécaniques finales des revêtements. Un second système assez identique mais incorporant de l'éthylènediamine a été préparé, l'amine permettant de catalyser l'ouverture de la fonction époxy^[113]. Cependant, la présence de l'amine provoque une gélification du sol très rapide (quelques heures) et ne permet pas de conserver un sol déposable de façon homogène sur PC suffisamment longtemps pour une application industrielle. Dans ce contexte, seul le premier système a été étudié et optimisé.

Enfin, des systèmes utilisant le MTES comme principal précurseur ont été étudiés. Il s'agit de systèmes plus classiques et plus simples. Le MTES est un précurseur présentant un excellent

compromis entre facilité de mise en œuvre et bonnes propriétés mécaniques finales. Un système contenant uniquement du MTES et de la silice colloïdale a été synthétisé^[47], ainsi qu'un système MTES, TEOS + OTES afin de renforcer le caractère hydrophobe du revêtement finale grâce à la présence de la longue chaîne carbonée de l'OTES^[52]. Les dépôts des sols avec OTES manquant d'homogénéité (contrairement à ceux sans OTES), l'étape d'optimisation a été réalisée uniquement sur le mélange MTES + silice colloïdale.

En résumé, nous avons travaillé sur de nombreux systèmes sol-gel. Cependant, seuls deux ont été conservés puis optimisés : le système dénommé A2 (MTES + silice colloïdale) qui utilise un modificateur de réseau simple à mettre en œuvre, et le système A8 (GPTES + TEOS + silice colloïdale) pour l'étude d'un système plus complexe contenant un organoalcoxysilane ayant un rôle de formateur de réseau, pouvant ainsi potentiellement réagir avec le substrat et/ou dans le réseau.

2.1.1 Optimisation de la synthèse des systèmes

Il est à noter que la composition générale de chacun des sols est la même : organoalcoxysilanes, silice colloïdale, eau, solvant et catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur acide (acide acétique pour les deux systèmes A2 et A8) permet d'avoir des réactions d'hydrolyse rapide et de condensation lente, ces conditions étant plus favorables à la conservation des sols sans gélification prématurée. Par ailleurs, l'ajout d'un solvant de type alcool (isopropanol dans les deux systèmes) permet de solubiliser les silanes et l'eau qui sont sinon très faiblement miscibles.

L'étape suivante a consisté à optimiser chaque système dans le but d'obtenir des sols avec la meilleure stabilité possible (pas de gélification pendant plusieurs jours) et aboutissant à des revêtements bien transparents. Différents types et proportions de précurseurs de départ ont donc été testés. En particulier un travail d'optimisation en termes de quantité d'acide, de solvant et de type de silice colloïdale a été réalisé. L'eau, quant à elle, est toujours introduite en léger excès, de façon à favoriser la réaction d'hydrolyse.

Des synthèses avec neuf types de silice colloïdale et trois pH différents ont été réalisés pour chaque système afin de trouver le meilleur compromis (association silice colloïdale/pH) / (stabilité et transparence du sol).

En ce qui concerne le pH, la première option a consisté à ne pas rajouter d'acide et donc à conserver le pH initial de chaque solution de silice colloïdale. Le but était de ne pas déstabiliser ces dernières et d'essayer ainsi de limiter les problèmes de précipitation des sols. Ensuite, selon le pH initial de chaque solution de silice colloïdale, de l'acide acétique ou de la soude a été ajoutée afin de fixer le pH à 5.5 ou 2.5.

Concernant les différentes silices colloïdales testées, toutes sont en solution dans l'eau, mais en concentrations différentes, avec des tailles de nanoparticules (NPs) différentes ainsi que différents types de stabilisation, ce qui conduit à des pH différents (Tableau III-1).

Tableau III-1 : caractéristiques des différentes solutions de silice colloïdale testées

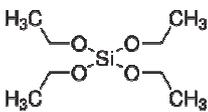
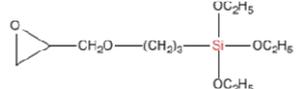
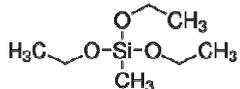
| Nom commercial | Extrait sec (wt%) | pH de la solution colloïdale | Spécificité |
|----------------|-------------------|------------------------------|--|
| Ludox AS30 | 30 % | 9.1 | Stabilisation avec NH_4^+ Diamètre NPs : 12nm |
| Ludox CL | 30 % | 3.9 | NPs couvertes d'une couche d'alumine Diamètre NPs : 12nm |
| Ludox TMA | 34 % | 6.4 | Pas d'ions de stabilisation Diamètre NPs : 20nm |
| Levasil 200E | 20 % | 3 | Stabilisation par un métal alcalin (P ou Na) Diamètre NPs : 30nm |
| Levasil 200S | 30 % | 4.1 | Stabilisation par un sel d'aluminium Diamètre NPs : 30nm |
| Snowtex OUP | 15.5 % | 3.3 | Stabilisation par oxide de sodium NPs allongées (9-15 X 40-100 nm) |
| Snowtex ST-O | 20.4 % | 3.2 | Stabilisation par oxide de sodium Diamètre NPs : 10-20nm |
| Bindzil CC 151 | 15 % | 7.5 | Fonctionnalisation de surface avec du polysiloxane Diamètre NPs : 5nm |
| Bindzil CC 301 | 30 % | 7.5 | Fonctionnalisation de surface avec du polysiloxane Diamètre NPs : 7nm |

Pour les deux systèmes A2 et A8, l'aspect visuel (transparence et homogénéité) ainsi que la stabilité des sols ont été suivis au cours du temps pendant plusieurs semaines. Ce travail de suivi a permis de déterminer la meilleure association entre le type de silice colloïdale et le pH permettant d'obtenir le sol le plus transparent et stable possible pour chaque système (A2 et A8).

Ce travail de synthèse assez long et fastidieux (plus de cinquante synthèses) a permis de sélectionner, pour le système A2, la silice colloïdale Ludox AS-30 acidifiée à un pH de 5, tandis que pour le système A8, la silice colloïdale Levasil 200E avec un pH final de 2.5 ont été choisis.

Ainsi, le Tableau III-2 ci-dessous récapitule la composition de chacun des systèmes :

Tableau III-2: composition des systèmes sol-gel A2 et A8

| | Organoalcoxysilane(s) | Silice colloïdale | Eau | Catalyseur | solvant |
|----|--|-------------------|-------|----------------|-------------|
| A8 | TEOS  | Levasil 200E | Excès | Acide acétique | Isopropanol |
| | GPTES  | | | | |
| A2 | MTES  | Ludox AS30 | Excès | Acide acétique | Isopropanol |

2.1.2 Modification du ratio organoalcoxysilane/silice colloïdale

Pour chaque système, des sols contenant différents ratios entre organoalcoxysilanes et silice colloïdale ont été préparés afin de déterminer le ratio qui permettra de conférer au revêtement le meilleur compromis entre propriétés mécaniques élevées, flexibilité et adhésion au PC.

Le tableau ci-dessous (Tableau III-3) regroupe les différentes compositions préparées pour chaque système :

Tableau III-3 : résumé des ratios organoalcoxysilanes/silice colloïdale étudiés pour le système A2 (tableau du haut) et pour le système A8 (tableau du bas)

| % volumique de silice dans le revêtement final | A2-1 | A2-2 | A2-3 | A2-4 |
|--|------|------|------|------|
| % issu des organoalcoxysilanes | 80 | 60 | 50 | 40 |
| % issu de la silice colloïdale | 20 | 40 | 50 | 60 |

| % volumique de silice dans le revêtement final | A8-1 | A8-2 | A8-3 | A8-4 |
|--|------|------|------|------|
| % issu des organoalcoxysilanes | 90 | 80 | 70 | 50 |
| % issu de la silice colloïdale | 10 | 20 | 30 | 50 |

Une composition supplémentaire était prévue pour chaque système : 20%/80% d'organoalcoxysilanes/silice colloïdale pour le système A2, et 40%/60% pour le système A8. Cependant, ces compositions ont abouti à des revêtements très opaques dans le premier cas et à une gélification trop rapide (quelques heures) dans le second cas et ont donc été abandonnées.

2.1.3 Partie expérimentale détaillée

Les protocoles suivis pour préparer les sols de chaque système sont donnés ci-dessous.

Protocole de préparation du système A2 :

Mélange A : ajout de MTES et d'acide acétique.

Mélange B : ajout de Ludox AS-30 et d'isopropanol (ajouter le solvant sous agitation).

Ajouter A dans B sous agitation, laisser vieillir sous agitation pendant 24h avant tout dépôt.

Protocole de préparation du système A8 :

Mélange A : ajout de TEOS, de GPTES et d'acide acétique.

Mélange B : ajout de Levasil 200E et d'isopropanol (ajouter le solvant sous agitation).

Ajouter A dans B sous agitation, laisser vieillir sous agitation pendant 24h avant tout dépôt.

Pour chaque système, différents ratios organoalcoxysilanes/silice colloïdale ont été testés (cf. Tableau III-4).

Tableau III-4 : différents ratios de composition testés pour les systèmes A2 et A8

| | A2-1 | | A2-2 | | A2-3 | | A2-4 | |
|----------------|----------|-------|----------|-------|---------|-------|---------|-------|
| MTES | 168.56 g | (80%) | 107.51 g | (60%) | 84.13 g | (50%) | 62.9 g | (60%) |
| Acide acétique | 4.09 g | | 7.10 g | | 8.27 g | | 9.32 g | |
| Ludox AS30 | 105.6 g | (20%) | 181.2 g | (40%) | 211.2 g | (50%) | 236.8 g | (40%) |
| isopropanol | 37.75 g | | 40.01 g | | 40.48 g | | 41.29 g | |

| | A8-1 | | A8-2 | | A8-3 | | A8-4 | |
|----------------|----------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| TEOS | 106.43 g | 90% | 77.97 g | 80% | 55.22 g | 70% | 29.55 g | 50% |
| GPTES | 86.29 g | | 63.89 g | | 44.96 g | | 23.96 g | |
| Acide acétique | 21.61 g | | 33.81 g | | 43.31 g | | 53.95 g | |

| | A8-1 | | A8-2 | | A8-3 | | A8-4 | |
|--------------|---------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|-----|
| Levasil 200E | 91.73 g | 10% | 143.52 g | 20% | 184.08 g | 30% | 229.32 g | 50% |
| isopropanol | 23.08 g | | 23.18 g | | 23.13 g | | 22.93 g | |

Par manque de temps, toutes les caractérisations n'ont pu être réalisées sur toutes les différentes compositions. Lorsqu'il a fallu choisir, les systèmes A2-2 et A8-2 ont été sélectionnés.

2.1.4 Dilution des sols

Des sols A2-2 et A8-2 dilués ont été préparés afin d'observer l'effet de la dilution sur l'épaisseur des films. La dilution a consisté à rajouter de l'isopropanol dans les sols mûrs, juste avant dip-coating. Des facteurs de dilution jusqu'à 30 pour A2-2 et jusqu'à 100 pour A8-2 ont été testés.

2.1.5 Incorporation de précurseurs de zircone dans les sols

Des précurseurs de zircone ont été incorporés dans le sol A2-2 afin d'améliorer sa résistance à l'hydrolyse ainsi que sa tenue au lave-vaisselle. De nombreuses synthèses ont été réalisées afin d'optimiser le type de précurseur ajouté ainsi que le moment de son addition. Un ajout de 5% à 25% massiques d'un sol de nanoparticules de zircone fonctionnalisées GPTMS en surface dans un sol A2-2 mûr nous a permis d'obtenir des échantillons de très bonne qualité visuelle. Les propriétés mécaniques de ces revêtements sont données dans la suite du manuscrit.

2.1.6 Coloration des sols

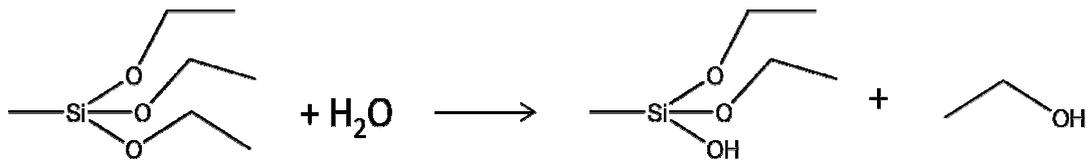
Le Groupe SEB ayant modifié son plan marketing en cours de projet, des sols A2-2 colorés ont été synthétisés afin que le consommateur puisse voir le revêtement déposé sur le cuiseur-vapeur. Différents colorants ont été testés ; la coloration la plus vive et la plus homogène a été obtenue par l'ajout de 0,56g d'érythrosine extra bluish (dans les quantités de précurseurs du système A2-2 données dans Tableau III-4) dans un sol A2-2 mûr, juste avant dip-coating. Les propriétés mécaniques de ces échantillons sont également données dans la suite du manuscrit.

2.1.7 Caractérisation des systèmes sol-gel

Avec la synthèse des sols stables, il semble important de comprendre le comportement rhéologique et cinétique de ces sols en étudiant et suivant les réactions d'hydrolyse/condensation pour voir quel sera le rôle de la maturation des sols sur les propriétés de mise en forme ainsi que sur les propriétés finales du revêtement.

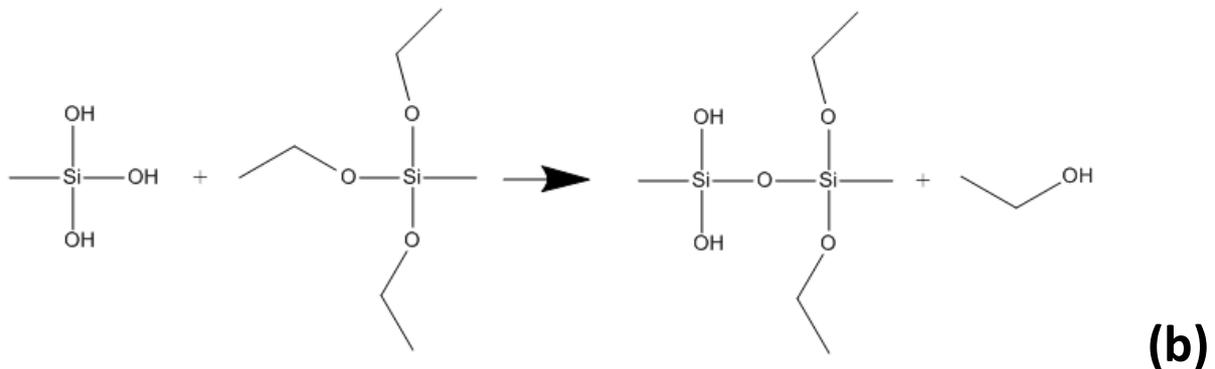
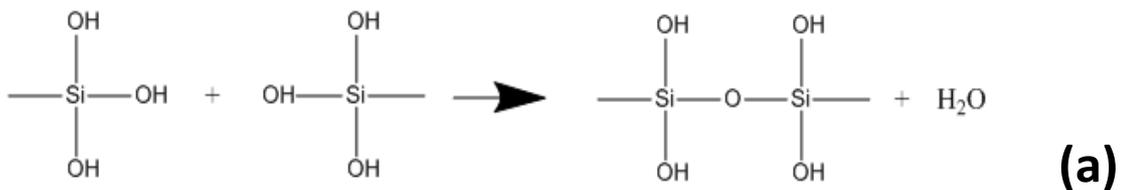
Le système A2 présentant la composition la plus simple, nous avons focalisé l'étude sur le sol A2-2 afin de limiter les interactions inter-composants et d'éviter la superposition de signaux. La réaction d'hydrolyse étant la première à intervenir, et étant également plus rapide que la condensation (caractéristique de la voie acide), nous nous sommes en premier lieu intéressés à cette réaction.

La réaction d'hydrolyse met en jeu le MTES et l'eau, qui réagissent en formant des fonctions silanols et en libérant de l'éthanol (Équation III-1).



Équation III-1: réaction d'hydrolyse du MTES

Deux réactions de condensation différentes sont ensuite possibles, soit entre deux fonctions silanols Si-OH en libérant de l'eau (Équation III-2 (a)), soit entre une fonction silanol Si-OH et une fonction éthyloxy, en libérant de l'éthanol (Équation III-2 (b)) :

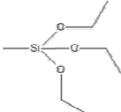
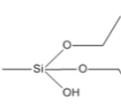
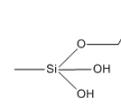
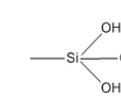
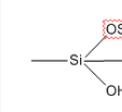
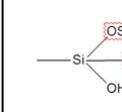
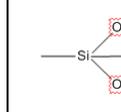


Équation III-2 : réactions de condensation du MTES

Les synthèses étant réalisées en pH acide, il est attendu que la vitesse de la réaction d'hydrolyse soit beaucoup plus rapide que celle de la réaction de condensation (cf Figure I-1). Pour cette raison, nous faisons l'hypothèse que la réaction d'hydrolyse du MTES a lieu avant la réaction de condensation ; ainsi, nous aurons majoritairement la réaction de condensation entre deux liaisons Si-OH avec libération d'eau (Équation III-2 (a)).

Selon cette hypothèse, nous avons représenté dans le Tableau III-5 les différents états du silane qu'il est possible de trouver lors de son hydrolyse et de sa condensation.

Tableau III-5 : principaux états du MTES lors de son hydrolyse et de sa condensation

| | T ₀ | | | | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-------------|---|---|---|---|--|---|---|
| Appellation | T ₀ (OH) ₀ | T ₀ (OH) ₁ | T ₀ (OH) ₂ | T ₀ (OH) ₃ | | | |
| Formule |  |  |  |  |  |  |  |

La réaction d'hydrolyse a d'abord été suivie par deux techniques : la spectroscopie IR d'une part, et la spectrométrie RMN liquide (¹H, ¹³C, ²⁹Si) d'autre part.

L'étude de cette réaction par spectroscopie infra-rouge a été réalisée en mode ATR. Cette technique est particulièrement appréciée pour sa simplicité de mise en œuvre, et utilisée pour suivre l'hydrolyse d'organoalcooxysilanes^[114].

L'expérience a consisté à synthétiser un sol A2-2, le laisser sous agitation, et réaliser des prélèvements à t=10min, 2h, 17h et 24h. Dans notre cas, il est important de préciser que le MTES non hydrolysé (espèce T₀(OH)₀) n'est pas soluble avec l'eau. Aussi, tant que l'hydrolyse n'a pas commencé, le MTES reste dans la phase supérieure du sol : il échappe ainsi aux prélèvements et n'est donc pas analysé. En revanche, à partir du moment où l'une des fonctions éthoxy du MTES est hydrolysée (espèce T₀(OH)₁), la solubilité de la molécule dans le reste du sol augmente et on commence à détecter cette dernière. Plus la réaction d'hydrolyse avance (espèces T₀(OH)₂ puis T₀(OH)₃), plus les espèces hydrolysées issues du MTES sont miscibles dans le sol : leurs signaux en sont d'autant plus intenses.

La Figure III-9 représente l'évolution des spectres à t = 10min, 2h, 17h et 24h.

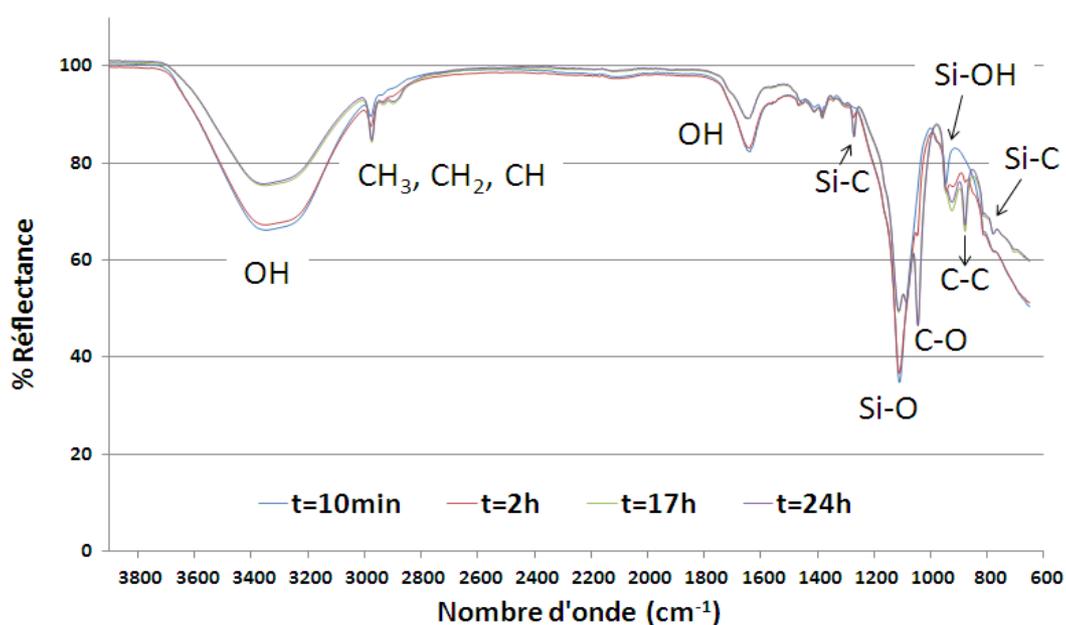


Figure III-9: suivi de la réaction d'hydrolyse du système A2-2 par spectroscopie IR

Les différentes bandes de vibration détectées sur les spectres présentés en Figure III-9 sont regroupées et identifiées dans le Tableau III-6 ci-dessous. Les molécules concernées par chaque bande de vibration sont également spécifiées pour le premier et le dernier spectre enregistrés.

Tableau III-6 : identification des bandes de vibration présentes sur les spectres IR du sol A2-2 à différents temps de vieillissement

| | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Identification ^[115,116,47] | Molécules concernées | |
|----|-----------------------------------|--|---|---|
| | | | t=10min | t=24h |
| 1 | 3350 | OH liés | <ul style="list-style-type: none"> • Eau • Isopropanol • Acide acétique | <ul style="list-style-type: none"> • Eau • Isopropanol • Acide acétique • Silane hydrolysé • Ethanol |
| 2 | 2900-2800 | CH ₃ , CH ₂ , CH | <ul style="list-style-type: none"> • Acide acétique • Isopropanol • Silane | <ul style="list-style-type: none"> • Acide acétique • Isopropanol • Silane • Ethanol |
| 3 | 1640 | OH (bending) | <ul style="list-style-type: none"> • Eau | <ul style="list-style-type: none"> • Eau |
| 4 | 1500-1300 | CH ₃ , CH ₂ , CH | <ul style="list-style-type: none"> • Acide acétique • Isopropanol • Silane | <ul style="list-style-type: none"> • Acide acétique • Isopropanol • Silane • Ethanol |
| 5 | 1270 | Si-C | - | <ul style="list-style-type: none"> • Silane en cours d'hydrolyse et/ou de condensation |
| 6 | 1100 | Si-O | <ul style="list-style-type: none"> • Silice colloïdale | <ul style="list-style-type: none"> • Silice colloïdale |
| 7 | 1080 | Si-O | - | <ul style="list-style-type: none"> • Silice issue de la condensation du MTES |
| 8 | 1044 | C-O | - | <ul style="list-style-type: none"> • Ethanol |
| 9 | 923 | Si-OH | - | <ul style="list-style-type: none"> • Silane en cours d'hydrolyse |
| 10 | 880 | C-C | - | <ul style="list-style-type: none"> • Ethanol |
| 11 | 778 | Si-C | - | <ul style="list-style-type: none"> • Silane en cours d'hydrolyse et/ou de condensation |

Grâce à ce tableau, nous pouvons déterminer les bandes dont l'évolution permet de caractériser l'état d'avancement de la réaction d'hydrolyse.

Les bandes de vibration n°1, n°2 et n°4 sont dues à la présence de plusieurs molécules, il est donc difficile d'en suivre l'évolution.

Les bandes de vibration n°3 et n°6 sont dues à des molécules qui n'interviennent pas dans la réaction de condensation : il est donc également inutile de les étudier.

Les bandes n°5, n°7, n°9 et n°11 sont, elles, caractéristiques du silane. Plusieurs points sont à noter les concernant :

- les bandes n°5 et n°11, caractéristiques de la liaison Si-C apparaissent dans le temps : cette liaison n'évoluant pas au cours de l'hydrolyse, son signal devrait être présent sur tous les spectres IR. Cependant, pour les raisons évoquées précédemment de non miscibilité du MTES non hydrolysé dans le sol, ces bandes apparaissent au cours du temps avec la réaction d'hydrolyse qui avance et augmentent en intensité ($T_0(OH)_3$ plus miscible que $T_0(OH)_2$, lui-même plus miscible que $T_0(OH)_1$).
- La bande n°9 apparaît dans le temps et est due à la formation de fonctions silanols lors de l'hydrolyse du MTES
- La bande n°7 apparaît également avec le temps et est probablement due à un début de condensation du silane hydrolysé

On voit alors que l'évolution de l'intensité des bandes n°5, n°11 et n°9 nous permettra d'obtenir des informations sur l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

Enfin, les bandes n°8 et n°10 traduisent l'apparition d'éthanol, majoritairement dû à l'hydrolyse du MTES. L'apparition de ces bandes est donc également caractéristique de l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

L'intensité de ces cinq bandes (n°5, n°8, n°9, n°10 et n°11) augmente nettement au cours du temps, jusqu'à $t=17h$, témoignant de la réaction d'hydrolyse qui avance. Ensuite, en comparant les spectres à $t = 17h$ et $t = 24h$ on n'observe plus d'évolution significative. A $t = 17h$, la réaction d'hydrolyse est donc déjà terminée.

Dans le but de suivre les différents états d'hydrolyse du MTES et d'éviter au maximum la superposition de signaux, le même suivi a été réalisé par RMN liquide 1H , ^{13}C et ^{29}Si . Expérimentalement, des spectres de RMN liquide ont été enregistrés toutes les 30 minutes, avec comme référence de temps $t=0$ le moment où le mélange A est ajouté à B. L'évolution des signaux étant très progressive, par soucis de clarté nous présentons sur la Figure III-10 uniquement les spectres 1H enregistrés toutes les 1h30 du système évolutif A2-2.

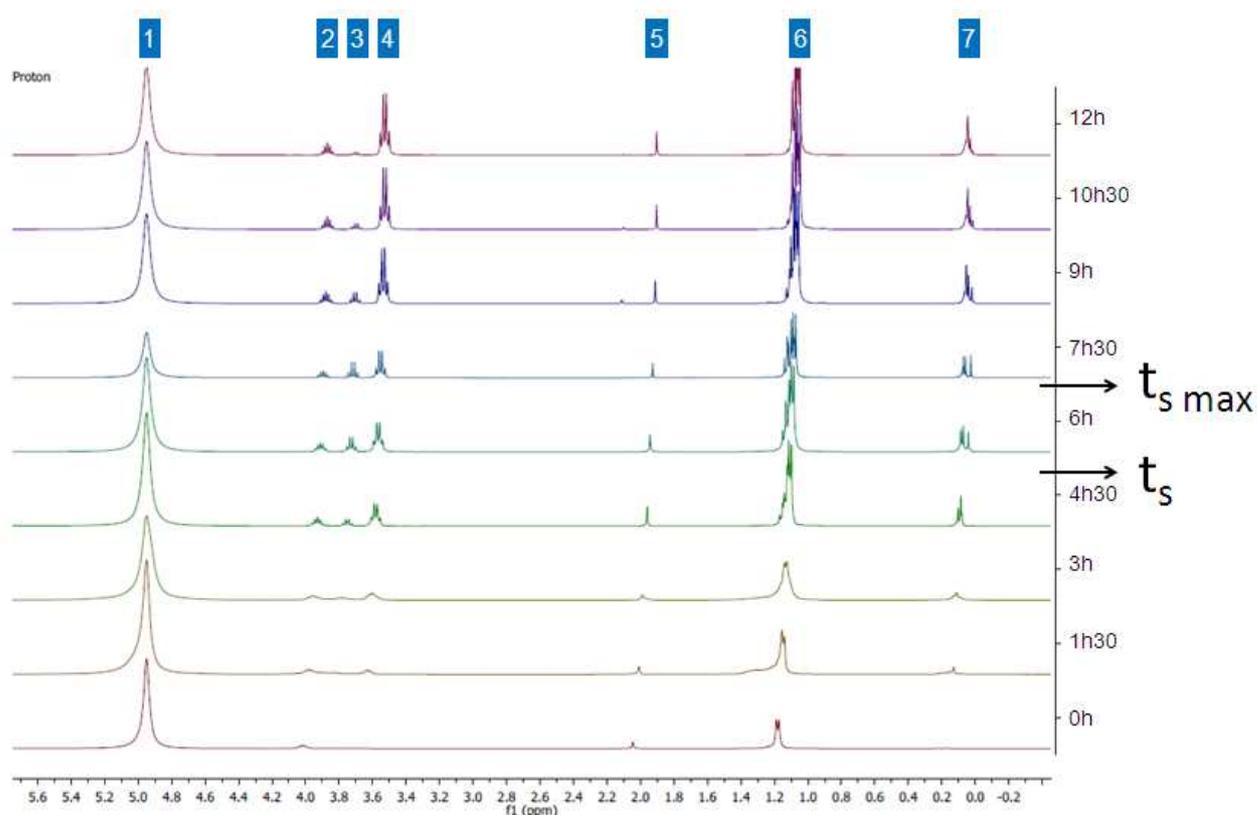


Figure III-10 : spectres RMN ^1H du système A2-2 enregistrés toutes les 1h30 pendant 12h

Sur ces spectres, on distingue au maximum sept massifs ou groupes de massifs principaux, dont les attributions sont reportées dans le Tableau III-7 :

Tableau III-7 : Identification des pics présents lors de l'hydrolyse du système A2-2 en RMN du proton

| | N°1 | N°2 | N°3 | N°4 | N°5 | N°6 | N°7 |
|----------------------------|----------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|--------------------------|
| Déplacement chimique (ppm) | 4.95 | 4 | 3.8 | 3.6 | 2.05 | 1.2 | 0.15 |
| Multiplicité du signal | Singulet | Septuplet | Quadruplet | Quadruplet | Singulet | (1) Doublet (2,3) Triplet | singulet |
| identification | OH | CH de l'isopropanol | CH ₂ de l'éthoxy du MTES | CH ₂ de l'éthanol | CH ₃ de l'acide acétique | (1) CH ₃ de l'isopropanol + (2) CH ₃ de l'éthanol + (3) CH ₃ de l'éthoxy du MTES | Fonction méthyle du MTES |
| Temps d'apparition (h) | 0 | 0 | 1h30 | 1h30 | 0 | (1) 0 (2) 4h30 (3) 4h30 | 1h30 |

Au début de la réaction, sur les premiers spectres enregistrés ($0 < t < 4\text{h}30$), seuls les signaux dus à l'acide acétique (pic n°5) et à l'isopropanol (pics n°2 et 6) sont visibles tandis que ceux caractéristiques du MTES (pics n°3, 6 et 7) sont absents, et détectés uniquement à partir de $t=4\text{h}30$, pour augmenter ensuite en intensité. Ces premières observations sont identiques à celles de la spectroscopie IR. Comme cela a été expliqué précédemment, les espèces $T_0(\text{OH})_1$, $T_0(\text{OH})_2$, $T_0(\text{OH})_3$ sont solubles dans le reste du sol, contrairement au MTES non hydrolysé qui reste dans la partie supérieure de la solution et n'est donc ni prélevé, ni analysé.

La spectroscopie RMN ^1H permet aussi de quantifier, via l'intégration des signaux, les proportions de chaque espèce dans le milieu. La quantité d'isopropanol doit être constante lors de chaque analyse. Ainsi, en prenant l'aire du pic de l'isopropanol comme référence, il est possible de suivre l'évolution des autres espèces dans le temps. La Figure III-11 montre l'évolution quantitative des groupements Si-CH_3 (via le massif n°7, courbe rouge de la Figure III-11) ainsi que des groupements éthoxy $\text{Si-O-CH}_2\text{CH}_3$ (via le pic n°3, courbe bleue claire de la Figure III-11) provenant tous des différentes espèces intermédiaires issues du MTES, de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ (via le pic n°4, courbe marron de la Figure III-11) ainsi que de la somme des groupements éthoxy (différentes espèces intermédiaires issues du MTES + éthanol, via les pics n°3 et n°4, courbe bleue foncée de la Figure III-11).

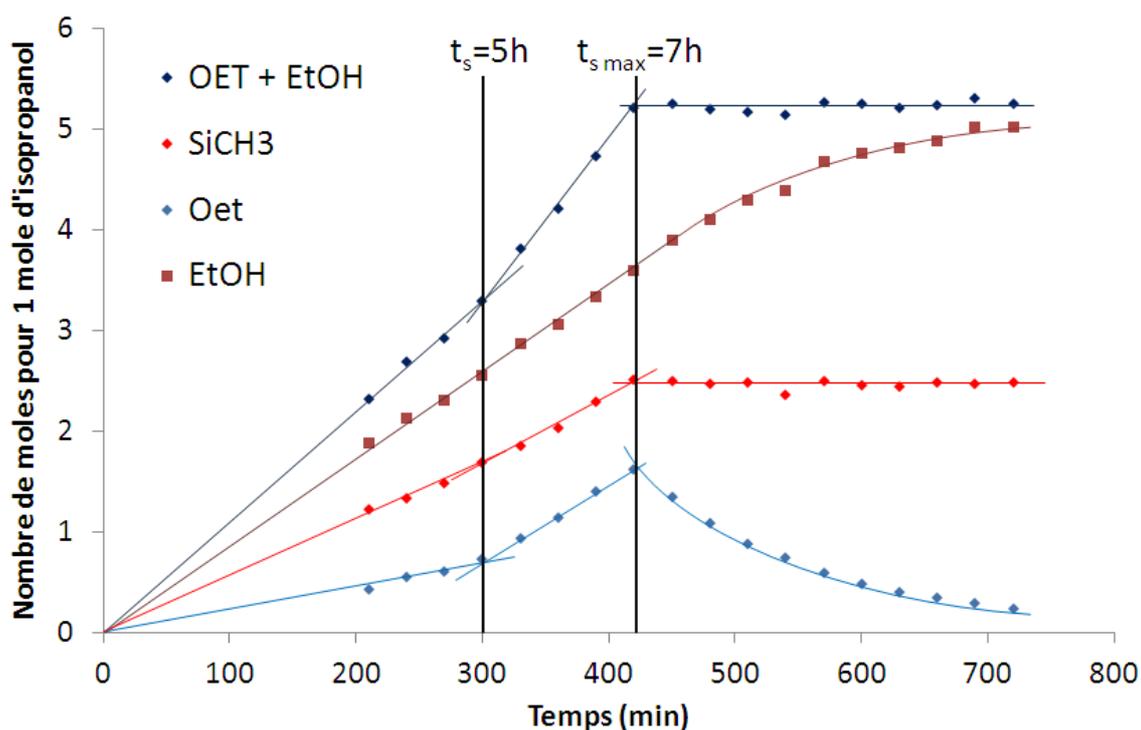


Figure III-11 : Evolution de différents groupements caractéristiques de l'hydrolyse du sol A2-2, évaluée par RMN ^1H

Le même suivi réalisé en spectroscopie IR a déjà montré que les groupements Si-CH_3 n'apparaissent qu'au cours du temps, du fait d'une miscibilité difficile dans le milieu. La Figure III-11 nous informe qu'il existe une limite de solubilité maximale de ces groupements : à $t_{s\text{max}}$ (=7h), leur quantité cesse d'augmenter et reste constante. Cette observation est corroborée par l'évolution de la somme des groupements éthoxy, qui devient également constante à $t_{s\text{max}}$.

Avant ce temps $t_{s \text{ max}}$, deux phénomènes ont lieu en parallèle : (i) l'hydrolyse progressive du précurseur MTES, accompagnée de fait d'une augmentation de la quantité d'éthanol (réaction d'hydrolyse). (ii) Du fait de cette augmentation de la quantité de solvants dans le milieu, la solubilité des espèces partiellement hydrolysées et non-hydrolysées du MTES augmente.

L'évolution de la quantité d'éthanol est directement liée à la vitesse d'hydrolyse des alcoxysilanes. Avant $t_{s \text{ max}}$, son augmentation est linéaire, la vitesse d'hydrolyse est donc constante au cours du temps. Concernant l'évolution des autres espèces, on peut voir un changement de pente dès $t_s \approx 5\text{h}$. Ce changement de pente traduit l'apparition du second phénomène (ii). A partir de t_s , la quantité de solvant dans le milieu devient alors suffisante pour solubiliser une ou plusieurs espèces issues du MTES. On fait l'hypothèse que le MTES non hydrolysé en fait parti, qui peut être assigné au pic supplémentaire qui apparaît à droite du massif n°7 de la Figure III-10 qui apparaît à t_s et qui augmente jusqu'à $t_{s \text{ max}}$.

Après $t_{s \text{ max}}$, la réaction d'hydrolyse continue puisqu'on voit que la quantité d'éthanol continue d'augmenter (pic n°4), corrélée à la diminution des groupements éthoxy des silanes (pic n°3) ainsi qu'à la disparition progressive du pic supplémentaire dans le massif n°7. La quantité des groupements éthoxy du silane diminue au cours du temps et tend vers 0 après 12h de réaction, signe qu'à partir de ce moment-là l'hydrolyse du sol A2-2 est quasi-totale.

La Figure III-12 représente les spectres ^{13}C découplés, enregistrés toutes les 1h30 du système évolutif A2-2.

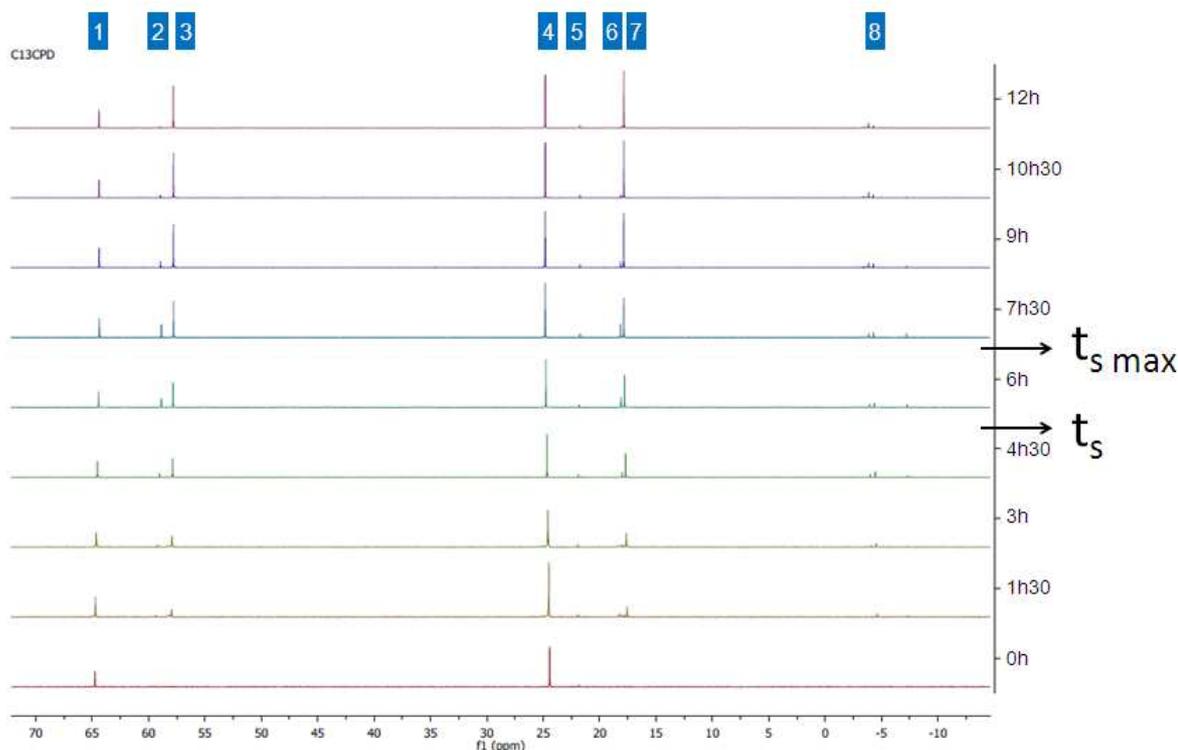


Figure III-12 : spectres RMN ^{13}C du système A2-2 enregistrés toutes les 1h30 pendant 12h

Le tableau ci-dessous (Tableau III-8) regroupe les différents pics ou massifs présents ainsi que leur identification :

Tableau III-8 : Identification des pics présents lors de l'hydrolyse du système A2-2 en RMN du carbone

| | N°1 | N°2 | N°3 | N°4 | N°5 | N°6 | N°7 | N°8 |
|----------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Déplacement chimique (ppm) | 65 | 59 | 58 | 24 | 22 | 18 | 17.5 | <0 |
| Multiplicité du signal | singulet | singulet | singulet | singulet | singulet | singulet | singulet | singulet |
| identification | CH de l'isopropanol | CH ₂ de l'ethoxy du MTES | CH ₂ de l'éthanol | CH ₃ de l'isopropanol | CH ₃ de l'acide acétique | CH ₃ de l'ethoxy du MTES | CH ₃ de l'éthanol | Fonction méthyle du MTES |
| Temps d'apparition (h) | 0 | 1h30 | 1h30 | 0 | 0 | 1h30 | 1h30 | 1h30 |

L'évolution de l'intensité des pics ¹³C est identique à celle des pics ¹H. Pour les mêmes raisons explicitées précédemment, au départ, seuls les signaux caractéristiques des atomes de carbone présents dans l'isopropanol et l'acide acétique sont détectés, et ils sont constants. A partir de t=3h et jusqu'à t=7h30, l'intensité des pics n°2 et n°6, respectivement associés aux groupements CH₂ et CH₃ des fonctions éthoxy des espèces en cours d'hydrolyse augmente avec la miscibilité des espèces. Ensuite, pour t > 7h30, leur intensité diminue, tandis que celle des pics n°3, et n°7 caractéristiques des même groupements de l'éthanol augmente, indiquant la transformation des fonctions éthoxy des silanes en éthanol et confirmant que la réaction d'hydrolyse a bien lieu.

Le pic n°8, caractéristique de l'atome de carbone de la fonction méthyle du silane est ici aussi multiple, signe que plusieurs états d'hydrolyse et/ou de condensation, coexistent lors des réactions. On remarque aussi qu'après t_s, une nouvelle espèce apparaît (pic à -8ppm dans le massif n°8), augmente en quantité jusqu'à t_{s max} avant de diminuer pour disparaître avec la réaction d'hydrolyse qui progresse.

De même qu'en RMN ¹H, on observe que les pics n°2 et n°6 disparaissent à partir de t=12h, signe qu'il n'y a plus de fonctions éthoxy et que la réaction d'hydrolyse est complète.

Enfin, la Figure III-13 présente les spectres ²⁹Si enregistrés toutes les 1h30 du système évolutif A2-2.

NB : La silice colloïdale n'est pas détectée en RMN liquide car il s'agit de « grosses » molécules (à l'échelle de la RMN) aux propriétés proches de celles du solide.

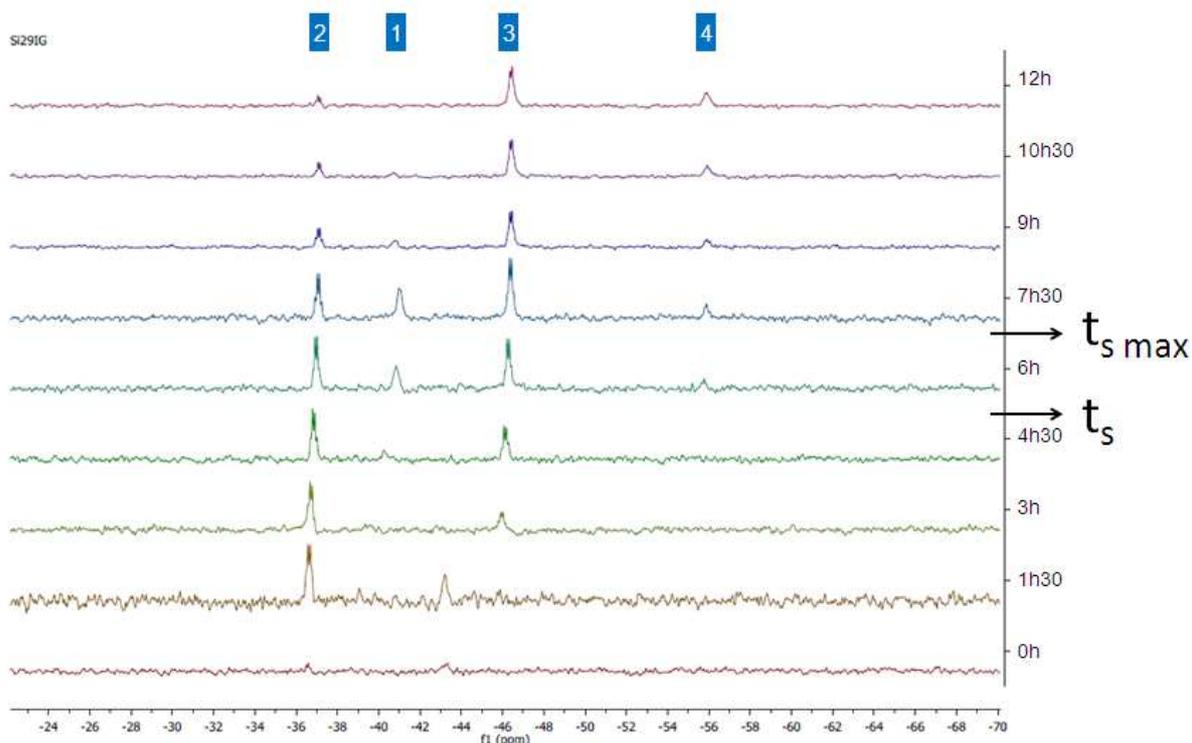


Figure III-13 : spectres RMN ²⁹Si du système A2-2 enregistrés toutes les 1h30 pendant 12h

Le silicium détecté ne provenant donc que du MTES, les différents pics détectés correspondent aux différents états d'hydrolyse/condensation du MTES (Tableau III-9).

Tableau III-9 : principaux états d'hydrolyse / condensation possibles du MTES

| | T ₀ | | | | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | N°1 | N°2 | | | N°3 | N°4 | |
| Appellation | T ₀ (OH) ₀ | T ₀ (OH) ₁ | T ₀ (OH) ₂ | T ₀ (OH) ₃ | | | |
| Formule | | | | | | | |
| Déplacement chimique (ppm) | -41 | -36.5 | | | -46 | -56 | |
| Temps d'apparition (h) | t _s =5h | 1h30 | | | 3h | 6h | - |

On note que la substitution des fonctions éthoxy par des fonctions OH lors de l'hydrolyse se traduit par un déplacement chimique plus grand (décalage des pics vers la gauche)^[117]. La réaction de condensation, quant à elle, se traduit par des déplacements chimiques plus petits (décalage des pics vers la droite) lors de la formation du réseau de silice à partir des fonctions silanols.

Tout d'abord, on note que les déplacements chimiques relevés sur les spectres de la Figure III-13 sont dans la même gamme que ceux reportés dans la littérature^[117].

Sur la Figure III-13, on observe la même évolution qu'en RMN ¹H et ¹³C :

- Une espèce hydrolysée issue du MTES (pic n°2) est présente dès t=1h30 en quantité importante, due à son passage en solution lors de l'hydrolyse. Ce pic tend à disparaître après t=7h30 de réaction.
- Un second pic (pic n°1) apparaît au cours du temps à t_s, augmente jusqu'à t_{s,max}, puis diminue pour disparaître par la suite. Cette évolution confirme une nouvelle fois la solubilisation du précurseurs MTES (remarquée lors de l'exploitation des spectres ¹H et ¹³C)

NB : Alors qu'on s'attendrait à observer plusieurs pics dus aux différents états d'hydrolyse du MTES (à gauche du pic n°1), on n'observe qu'un seul pic (pic n°2). Il est donc difficile de l'attribuer à une espèce particulière (T₀(OH)₁, T₀(OH)₂ ou T₀(OH)₃), d'autant plus que les déplacements chimiques reportés dans la littérature pour ces espèces partiellement hydrolysées sont très proches (1-2ppm de différence)^[117].

La RMN du ²⁹Si permet par ailleurs d'obtenir des informations plus précises sur l'état de condensation du silicium. En effet, on voit apparaître rapidement un signal vers -46ppm (pic n°3, à t=3h), correspondant à l'état T₁ du MTES (dimérisation), puis vers t=6h, un second signal apparaît vers -56ppm (pic n°4) correspondant à l'état T₂ (polymérisation). On observe donc un début de condensation assez tôt en parallèle de l'hydrolyse, contrairement à l'hypothèse que nous avons formulée lors des analyses IR, RMN ¹H et ¹³C.

A t=12h, on note qu'il ne reste plus beaucoup d'espèces T₀, ce qui est en parfaite adéquation avec la conclusion des précédents suivis de la réaction d'hydrolyse, qui consiste à dire qu'à t=12h, la réaction d'hydrolyse est totale. Le suivi par RMN du ²⁹Si nous a également permis de voir que la réaction de condensation commence en parallèle de la réaction d'hydrolyse dès t=3h.

Ces suivis par spectroscopie IR et RMN liquide ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont permis de montrer qu'il faut laisser la solution sous agitation pendant au moins 12h avant tout dépôt afin d'avoir une réaction d'hydrolyse totale. Par précaution, nous avons décidé de laisser agiter tous nos sols 24h au minimum avant tout dépôt.

La réaction de condensation du MTES a été suivie par RMN solide ²⁹Si en rotation à l'angle magique (MAS), en polarisation croisée (CP) ou non. Le principe de mesure et l'intérêt de la CP sont détaillés en Annexe 5. Expérimentalement, une solution sol-gel A2-2 a été synthétisée, puis des prélèvements

ont été réalisés à différents vieillissements entre $t = 0$ et $t = 24\text{h}$, avant d'être cryogénisés pour stopper la réaction, et enfin lyophilisés pour enlever toute composante liquide avant analyse.

La polarisation croisée, par son transfert d'aimantation des noyaux ^1H vers ^{29}Si permet d'exacerber les espèces T par rapport aux espèces Q, et également les espèces moins condensées au sein d'une même espèce T ou Q (ex : espèces Q_3 plus exacerbées que les Q_4). L'analyse n'est alors plus quantitative mais on peut néanmoins suivre l'évolution des différentes espèces indépendamment les unes des autres.

La Figure III-14 permet de comparer les spectres MAS et CP MAS des prélèvements du sol A2-2 lyophilisé, réalisés à $t=15\text{min}$ et $t=24\text{h}$.

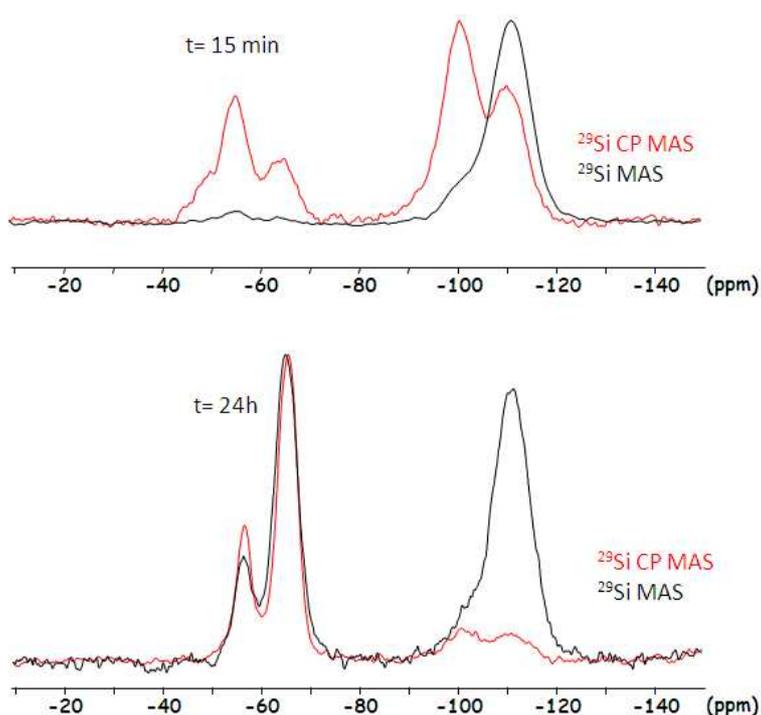


Figure III-14 : comparaison de l'analyse RMN ^{29}Si MAS avec CP (en rouge) ou sans CP (en noir), à deux vieillissements différents (début de réaction : $t = 15\text{min}$ et fin de réaction : $t = 24\text{h}$)

Sur la Figure III-14, on observe deux groupes de massifs différents : le premier entre -80 et -40 ppm, qui correspond aux espèces T, c'est-à-dire aux différents états de condensation du MTES, et le second entre -130 ppm et -90 ppm, caractéristiques des espèces Q, représentées ici par la silice colloïdale. Le Tableau III-10 regroupe les différents pics présents. Il est à noter que cette technique ne permet pas de détecter les espèces T_0 et par conséquent d'obtenir le moindre renseignement sur la réaction d'hydrolyse.

Tableau III-10 : espèces détectées par RMN solide ^{29}Si CP MAS lors de la condensation du système A2-2

| | T_1 | T_2 | T_3 | Q_3 | Q_4 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Déplacement chimique (ppm) | -45 | -55 | -65 | -102 | -112 |

Dans le but d'obtenir des informations sur la réaction de condensation, nous nous focalisons dans un premier temps sur les espèces T.

Les spectres MAS de la Figure III-14, qui sont quantitatifs, permettent de voir qu'à $t=15\text{min}$, très peu de silanes condensés sont détectés (par rapport à la silice colloïdale), contrairement à $t=24\text{h}$ où l'intensité des pics est beaucoup plus élevée, ce qui témoigne bien de la formation d'espèces condensées au cours du temps. Les spectres CP MAS (en rouge) des mêmes échantillons nous informent de façon plus précise sur les différentes espèces condensées présentes : on note alors la présence simultanée d'espèces T_1 , T_2 et T_3 . Il n'est en revanche pas possible de comparer les intensités des différents pics puisqu'elles sont faussées par la polarisation croisée.

La Figure III-15 présente, elle, les spectres en CP MAS des prélèvements du sol A2-2 lyophilisé, réalisés au cours du temps ($t=0$, 5min, 15min, 1h30, 4h et 24h).

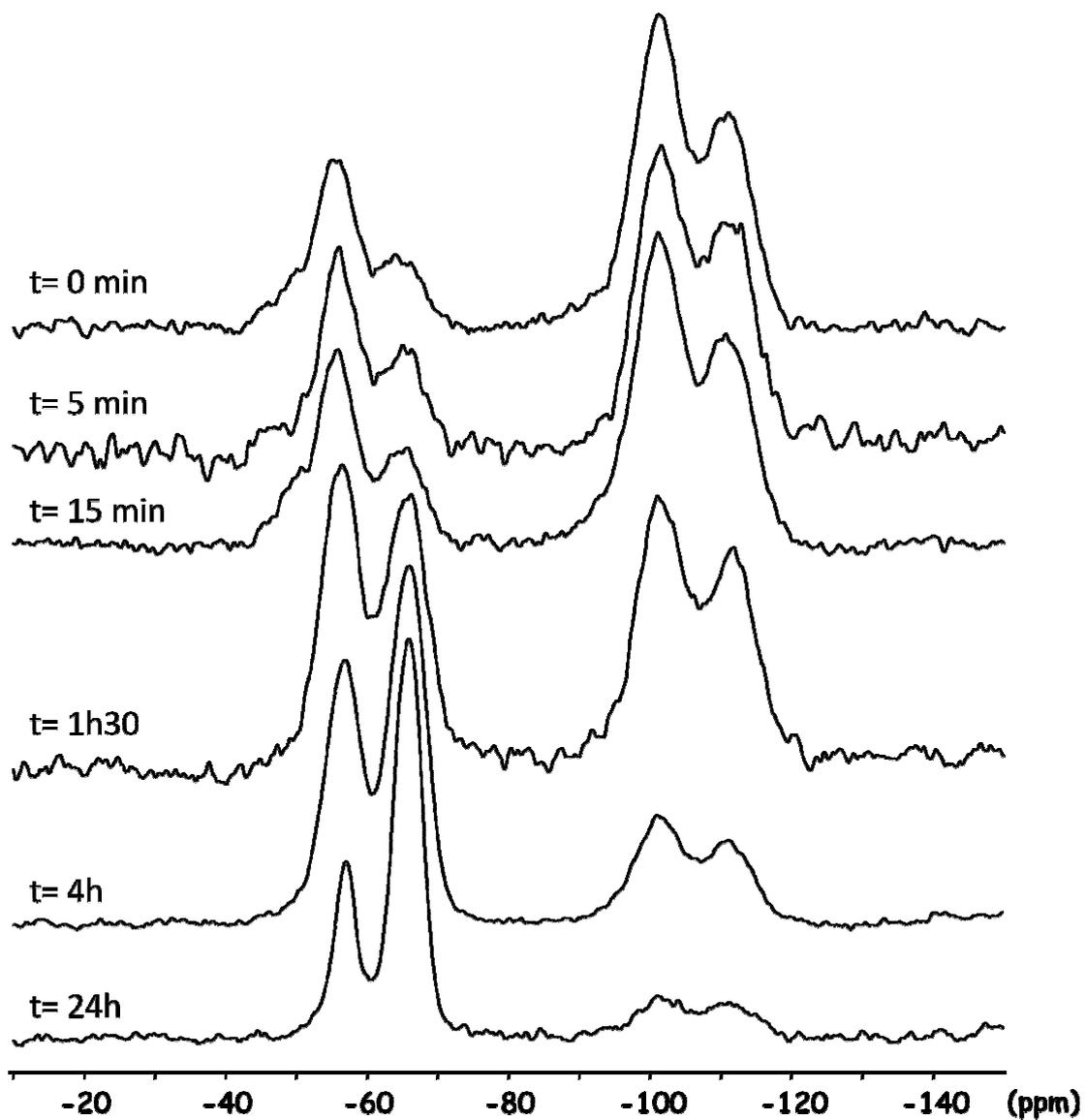


Figure III-15 : analyse par RMN solide ^{29}Si CP MAS du système A2-2

Les spectres de la Figure III-15 permettent d'étudier l'évolution de chacun des pics (indépendamment des autres) au cours du temps. Des espèces T_1 sont détectées dès le début de la réaction (pic à -45 ppm). Leur quantité diminue ensuite fortement au cours du vieillissement. Simultanément, l'intensité du pic à -55 ppm, qui témoigne de la présence d'espèces T_2 , augmente jusqu'à $t=1h30$ puis diminue, traduisant la condensation des espèces T_1 en T_2 . Parallèlement, on note l'augmentation régulière et attendue des espèces T_3 avec le vieillissement. L'évolution des différentes espèces est en bonne adéquation avec le phénomène de condensation.

En ce qui concerne les espèces Q, dues à la silice colloïdale, on note la présence d'espèces Q_3 (à -102 ppm) et Q_4 (à -112 ppm). La présence des espèces Q_3 traduit le fait que les nanoparticules de silice présentent des liaisons OH. Les spectres MAS de la Figure III-14 montrent cependant que ces espèces Q_3 sont présentes en très faible quantité par rapport aux espèces Q_4 : les liaisons Si-OH ne sont donc pas nombreuses et sont en fait localisées en surface des nanoparticules de silice, comme illustré sur la Figure III-16. Ces liaisons Si-OH peuvent par la suite potentiellement réagir avec les organoalcoxysilanes hydrolysés, permettant une bonne incorporation des nanoparticules de silice au sein du réseau et ainsi d'augmenter sa densité.

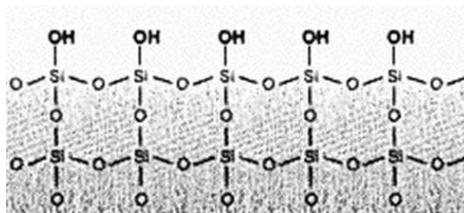


Figure III-16 : représentation des liaisons Si-OH en surface des nanoparticules de silice

En conclusion sur ces suivis de réaction d'hydrolyse/condensation du système A2-2, il a été montré qu'un délai de 24h devait être respecté entre la synthèse et l'utilisation de la solution sol-gel. En effet, il s'agit de la durée nécessaire pour obtenir une solution homogène, avec une hydrolyse complète et une condensation initiée.

Concernant A8-2, un suivi similaire n'a pas pu être réalisé. Cependant, de façon expérimentale, nous avons vu qu'en patientant le même délai de 24h, des dépôts homogènes et transparents sont obtenus.

La viscosité des sols, directement reliée à l'état d'avancement de la condensation du système, a ensuite été mesurée au cours du temps (après maturation des sols, soit à partir de 24h). Le suivi a été réalisé sur A2-2 et A8-2.

Le système A2-2 n'aboutissant à des revêtements transparents que les cinq premiers jours de vieillissement, et la gélification du sol ayant lieu entre une et deux semaines après synthèse (selon la température ambiante), la viscosité n'a été suivie que pendant une semaine. La viscosité du système A2-2 est d'environ 5 mPa.s et reste constante pendant la première semaine. La réaction de

condensation de ce système semble donc assez lente sur cette période, mais comme cela a déjà été mentionné, après cinq jours de vieillissement, le sol ne permet plus la préparation de revêtements transparents. La gélification ayant lieu peu après ce moment, la réaction de condensation semble donc s'accélérer après la première semaine de vieillissement.

En revanche, les dépôts réalisés avec le sol A8-2 restent transparents pendant plus d'un an, la viscosité a donc été suivie pendant les quarante premiers jours de vieillissement (Figure III-17 a). La viscosité initiale de ce système est légèrement plus élevée que celle d'A2-2, environ 8 mPa.s, ce qui est probablement dû à la différence de type et de quantité de précurseurs de départ (GPTES beaucoup plus visqueux que MTES par exemple). La viscosité du sol A8-2 tend ensuite à augmenter de façon linéaire jusqu'à $t = 40$ j où elle atteint un peu plus de 20 mPa.s. Cette évolution de viscosité a également été mise en évidence par le suivi de l'épaisseur des films obtenus par dip-coating (à vitesse de tirage constante) : la Figure III-17 b) montre bien une évolution linéaire de l'épaisseur pendant les 40 premiers jours, de 2.7 à 5.3 microns. On remarque que ces valeurs d'épaisseur sont en assez bonne adéquation avec les valeurs théoriques calculées à l'aide de l'Équation I-1 et données sur le graphe b de la Figure III-17 : cette équation permet donc de prévoir l'épaisseur de revêtement à un facteur 2 près.

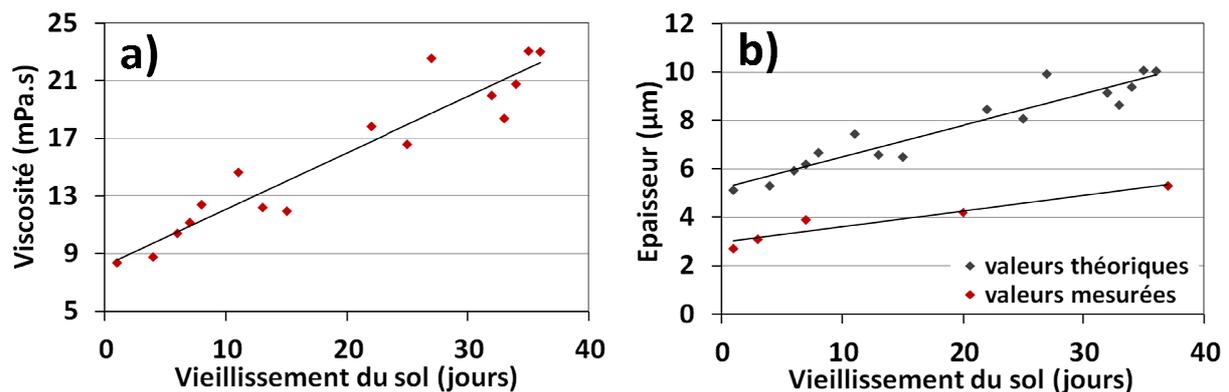


Figure III-17 : suivi dans le temps a) de la viscosité de A8-2 b) de l'épaisseur théorique (via l'Équation I-1) et expérimentale des films obtenus avec le système A8-2

L'augmentation de la viscosité s'explique par l'avancement de la réaction de condensation : la création des liaisons Si-O-Si aboutit à la formation de chaînes polymères de plus en plus longues. L'état de la matière se rapproche alors de plus en plus du solide, et la viscosité augmente. Cette dernière devient infinie lorsque la solution est entièrement gélifiée. Dans tous les cas, le système A8-2 ne gélifie qu'au bout de deux ans.

Pour notre application, l'idéal est de déposer la solution lorsque le système est homogène et hydrolysé, mais peu condensé, afin de maximiser la possibilité de créer des liaisons entre le film et le PC au moment du dépôt puis du recuit du film, et d'obtenir des revêtements transparents. Des solutions peu âgées (4-5 jours au maximum) sont donc le plus souvent déposées.

2.2 Caractérisation des films obtenus

2.2.1 Evaluation générale des films

Comme cela a été mentionné dans la partie expérimentale générale, un protocole de caractérisations a été mis en place pour éviter des analyses inutiles. En effet, le nombre de revêtements réalisés sur l'ensemble des systèmes étant considérable, une caractérisation complète de tous les échantillons n'était pas envisageable. En premier lieu, une observation à l'œil nu des revêtements est réalisée afin de s'assurer d'un aspect visuel satisfaisant. Cela permet d'une part de juger si le revêtement est suffisamment esthétique par rapport à la demande de l'industriel, et d'autre part de repérer d'éventuels défauts à l'échelle macroscopique. Par exemple, si le revêtement est semblable à celui présenté en Figure III-18 a), homogène et transparent, il est jugé satisfaisant. A titre de comparaison, la Figure III-18 b) présente un revêtement non satisfaisant qui sera alors laissé de côté.

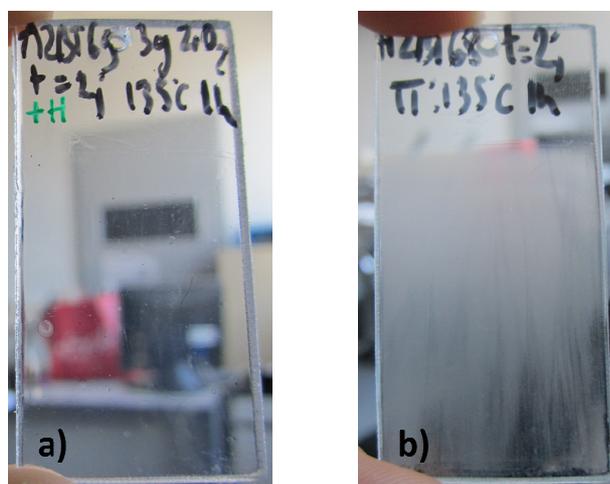


Figure III-18: Illustration de a) film de qualité satisfaisante b) film manquant de transparence et d'homogénéité

La suite du protocole de caractérisation consiste à valider la nature chimique du revêtement en réalisant un spectre IR en mode ATR.

Le spectre IR présenté en Figure III-19, réalisé sur un échantillon de PC revêtu du sol A2-2, après un recuit classique de 1h à 135°C, est caractéristique de tous les échantillons obtenus avec le système A2.

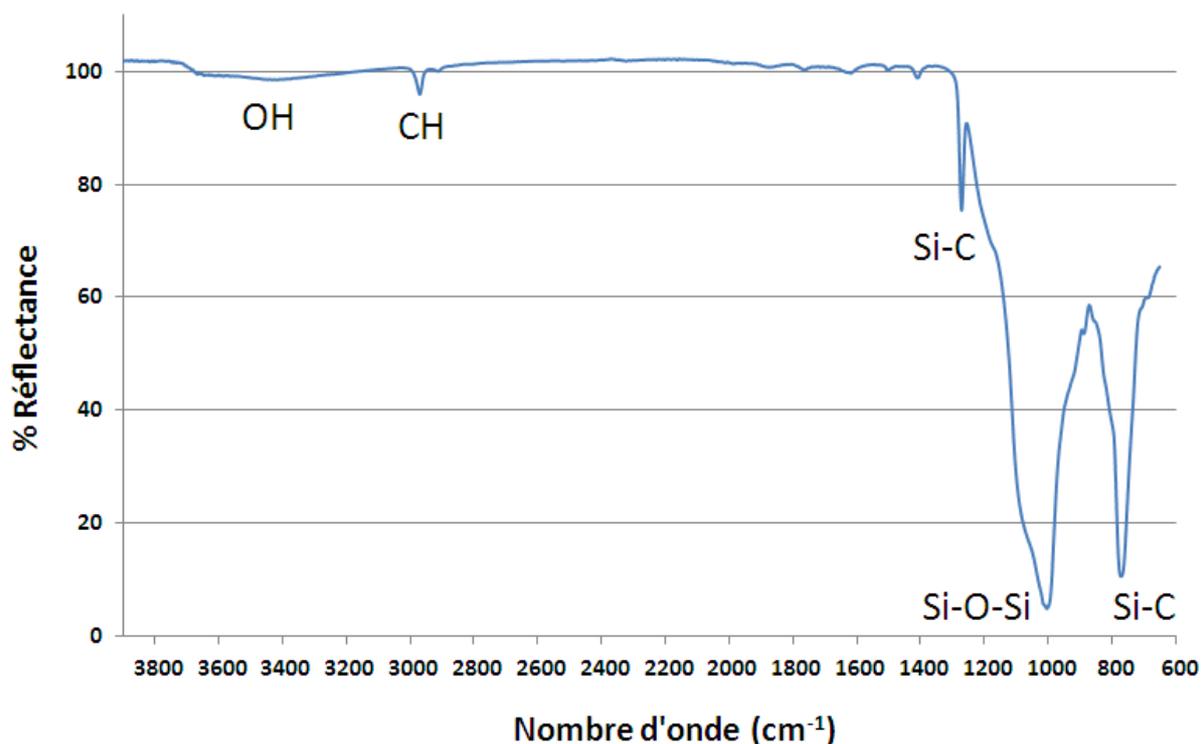


Figure III-19 : spectre IR d'un film issu du système A2-2 déposé à t=3j puis recuit en étuve 1h à 135°C

Les bandes à 1271 cm⁻¹ et 772 cm⁻¹ sont associées à la vibration des liaisons Si-C (en mode *bending* et *stretching* respectivement) de la fonction méthyle issue du MTES et conservée dans le réseau hybride^[118]. La bande d'intensité moyenne à 2970cm⁻¹ est due à la vibration des liaisons CH de cette même fonction. La bande à 1003 cm⁻¹ est associée à la vibration des liaisons Si-O-Si du réseau de silice. Sa largeur importante nous permet de penser qu'il s'agit en fait d'une convolution de plusieurs signaux, tous caractéristiques de la présence de la silice sous plusieurs formes (réseau, mais aussi cage, propoxyde...)^[119]. La large bande à 3400cm⁻¹ est caractéristique de la vibration des liaisons OH liées, c'est-à-dire des groupements OH de l'eau liés aux fonctions silanols Si-OH par liaison hydrogène. Le signal plus marqué à 3670cm⁻¹ est quant à lui dû aux vibrations des liaisons OH libres des fonctions silanols^[47]. Ces derniers sont aussi présents *via* la fine bande que l'on peut observer à 887cm⁻¹. Les signaux détectés confirment bien la présence d'un film à base de silice hybride sur le substrat. Il est également intéressant de noter la disparition de la double-bande à 1080-1100cm⁻¹ et de la bande à 2974cm⁻¹ caractéristiques de la vibration des fonctions Si-OEt (liaisons C-O et CH₃ respectivement), présentes dans le MTES non hydrolysé. Cette observation confirme bien l'absence de groupements éthoxy (issus du MTES) résiduels dans le revêtement final.

Nous avons fait de même pour un échantillon de PC revêtu par un sol A8-2 et recuit 1h à 135°C. La Figure III-20 présente un spectre caractéristique de tous les échantillons réalisés avec le système A8-2.

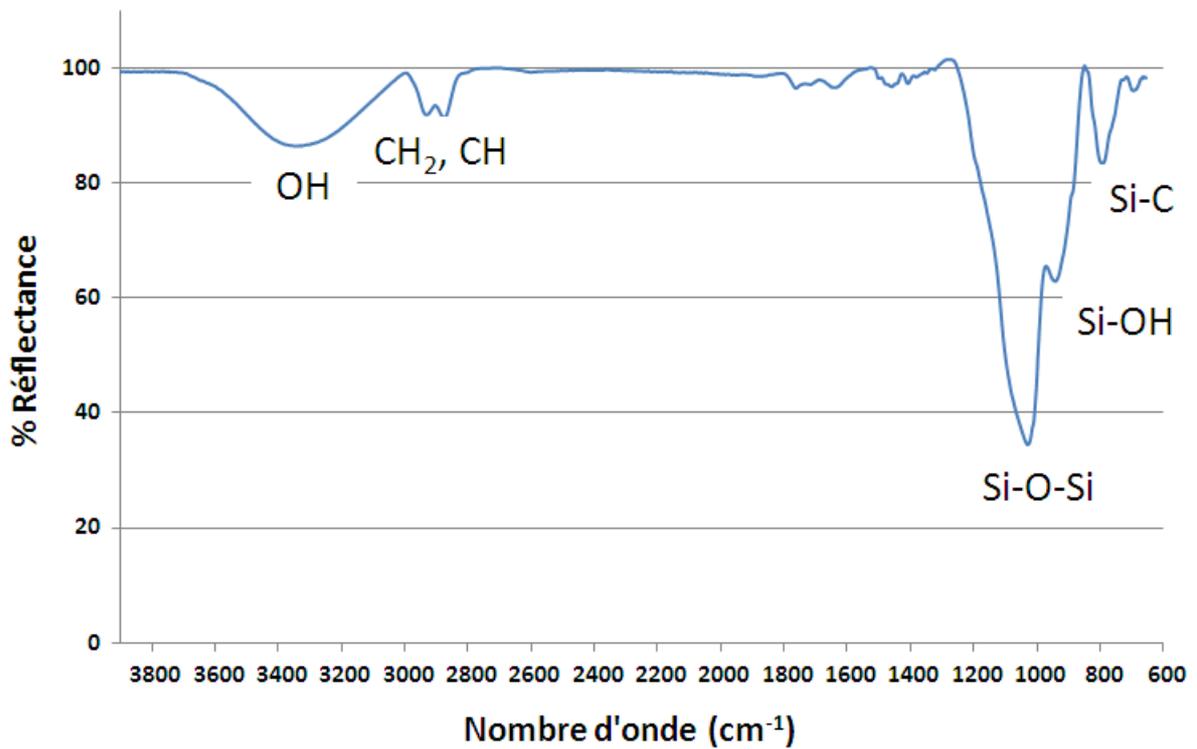


Figure III-20 : spectre IR d'un film issu du système A8-2 déposé à t=3j puis recuit en étuve 1h à 135°C

Comme pour le spectre IR du PC revêtu du sol A2-2, la large bande de vibration observée à 1027cm^{-1} est caractéristique d'un réseau de silice, présent sous plusieurs formes. La liaison Si-C est à nouveau caractérisée par la bande de vibration à 795 cm^{-1} ; la seconde bande de vibration associée à ce type de liaison à 1270cm^{-1} n'est en revanche pas visible. Cela s'explique par l'intensité deux fois plus faible pour le GPTES pur de la bande à 1270cm^{-1} par rapport à celle à 795cm^{-1} (cf. Figure III-21), contrairement au MTES pur où les deux bandes ont la même intensité.

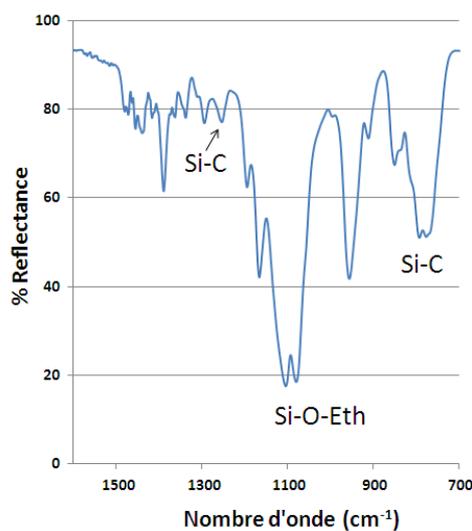


Figure III-21 : spectre IR du GPTES

Les deux bandes à 2878 cm^{-1} et 2934 cm^{-1} sont associées à la vibration des fonctions CH_2 et CH des chaînes alkyles présentes dans la partie organique du GPTES. De même que précédemment, la bande à 938 cm^{-1} est associée à la vibration des liaisons Si-OH . La large bande centrée à 3300 cm^{-1} confirme bien la présence de fonctions OH liées. L'intensité plus importante de cette bande par rapport au spectre de référence du revêtement A2-2 (Figure III-19) pour des recuits équivalents (1h à 135°C dans les deux cas) nous permet de penser que la condensation du sol A8-2 est plus lente que celle du sol A2-2. Il est en effet, connu que d'une façon générale, la vitesse de condensation d'un silane est dépendante de la taille de la fonction organique ainsi que du pH du sol^[120]. La taille plus importante de la fonction glycidoxypropyle du GPTES par rapport à la fonction méthyle du MTES ainsi que le pH plus acide du sol A8-2 par rapport au sol A2-2 justifient la présence plus marquée de fonctions Si-OH liées. Enfin, la disparition des mêmes bandes à $1100\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ et à 2974 cm^{-1} également caractéristiques de la vibration des fonctions Si-OEt (liaisons C-O et CH_3 respectivement), présentes dans le GPTES pur (non hydrolysé) confirment ici aussi l'absence de groupements éthoxy (issus du GPTES) résiduels dans le revêtement final.

De même que précédemment, la nature des liaisons détectées sur le spectre IR permet de conclure positivement quant à la présence d'un film à base de silice hybride sur le polycarbonate.

Enfin, on peut noter que sur les deux spectres, on observe des bandes de plus faible intensité dans la région $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques du PC, que l'on détecte très faiblement sous les films. Cette dernière observation nous permet de déduire qu'en première approximation l'épaisseur des films est de quelques microns puisque c'est typiquement la profondeur d'analyse de la spectroscopie IR en mode ATR. Les valeurs exactes d'épaisseur seront déterminées par la suite par profilométrie.

- Qualité de surface du film :

Bien que les échantillons soient satisfaisants à l'échelle macroscopique, une observation par imagerie MEB en électrons secondaires permettra de valider la topographie à l'échelle microscopique. Nous avons vu au paragraphe 1.2 du chapitre III que le PC fourni présente de nombreux défauts. Il serait intéressant dans notre cas que le revêtement déposé sur le substrat améliore cet état de surface. Nous allons donc comparer la surface du PC sans et avec revêtement. Ainsi, la Figure III-22 présente deux images obtenues sur PC nu (photo de gauche) et revêtu par le sol A2-2 (photo de droite). Le revêtement est très lisse et homogène, les seuls défauts visibles sont des poussières sur la surface (utiles pour régler le contraste). La comparaison des deux images montre bien l'effet bénéfique du revêtement par rapport au PC seul.

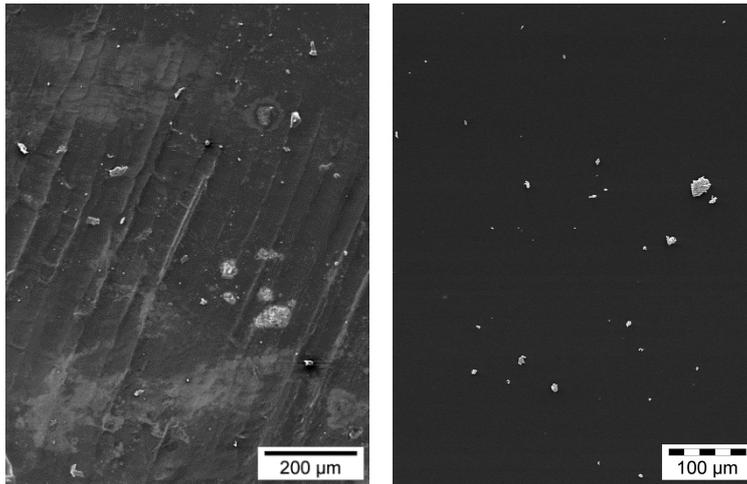


Figure III-22 : images MEB gauche : du PC nu droite : du PC revêtu A2-2

Il est à noter, également, que l'observation MEB nous permet aussi d'écarter des échantillons présentant des fissures (Figure III-23, gauche) ou un effet démouillant (Figure III-23, droite), ce dernier étant lié au dépôt de sols trop hydrophobes pour le PC et formant une multitude de gouttelettes au lieu de s'étaler de façon homogène. L'observation MEB permet donc de mettre en évidence des inhomogénéités de dépôt.

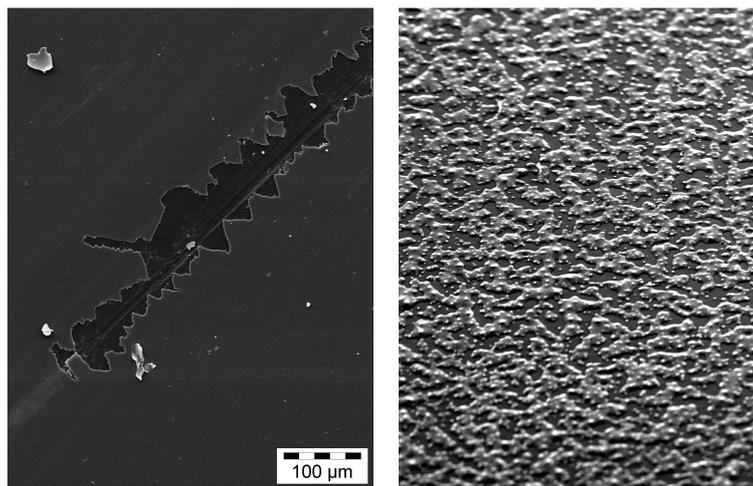


Figure III-23: images MEB du PC revêtu gauche : d'un film fissuré droite : de gouttelettes provenant d'un sol trop hydrophobe pour le PC

- Epaisseur du film :

L'épaisseur du film joue un rôle primordial sur les propriétés finales de l'échantillon : il est donc important de la contrôler pour pouvoir la relier aux performances des films. La profilométrie à contact est une technique rapide et pratique pour déterminer cette grandeur. Elle consiste à mesurer la différence de niveau à la limite entre les parties revêtue et non-revêtue du PC.

Les profils types obtenus par profilométrie sur des films issus du système A2-2 et A8-2 sont présentés sur la Figure III-24. L'épaisseur passe d'abord par un maximum, caractéristique du bourrelet de matière qui se forme à la limite entre les parties revêtue et non-revêtue du PC lors d'un dépôt par

dip-coating, puis diminue jusqu'à se stabiliser à l'épaisseur réelle du film. Le bourrelet n'est pas pris en compte pour la détermination de l'épaisseur.

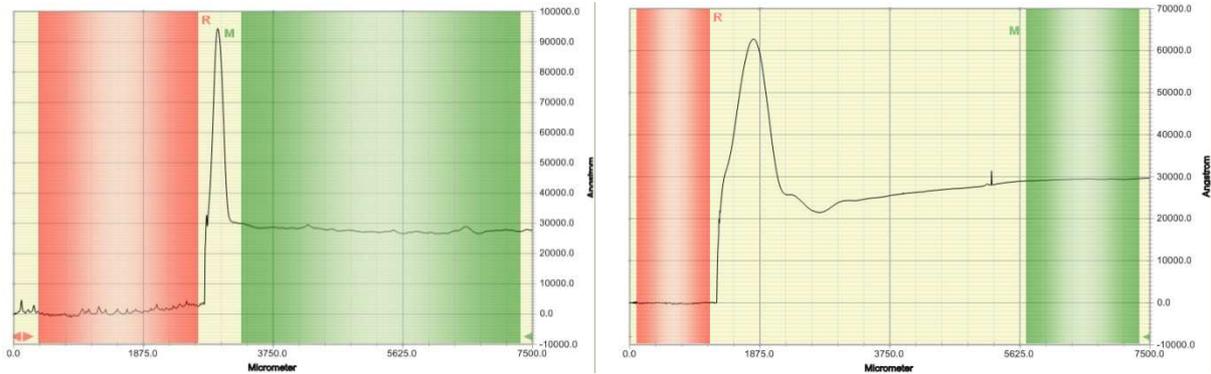


Figure III-24: Profil d'un film issu du système gauche : A2-2 droite : A8-2 déposé à t=2j

Typiquement, les épaisseurs de tous les échantillons standards, c'est-à-dire réalisés avec les systèmes A2-2 et A8-2, appliqués entre 2 et 4 jours de maturation, avec une vitesse de retrait lors du dip-coating d'1mm/s et un recuit d'1h à 135°C ont une épaisseur homogène et reproductible entre 2.5 et 3 microns. Pour le système A2-2, nous n'observons pas de modification de l'épaisseur pour un dépôt réalisé à 2 ou 5 jours de maturation. Par contre pour le système A8-2, avec le temps, la viscosité du sol augmente, ce qui conduit également à une augmentation de l'épaisseur du film déposé (cf Figure III-17).

Pour certaines techniques de caractérisations ou certaines applications, une épaisseur de film de plusieurs microns est déjà trop importante. Nous avons donc dilué les sols A2-2 et A8-2 (mode opératoire détaillé dans la partie 2.1.4 du chapitre II) afin d'étudier l'influence de la dilution sur l'épaisseur des films (Figure III-25).

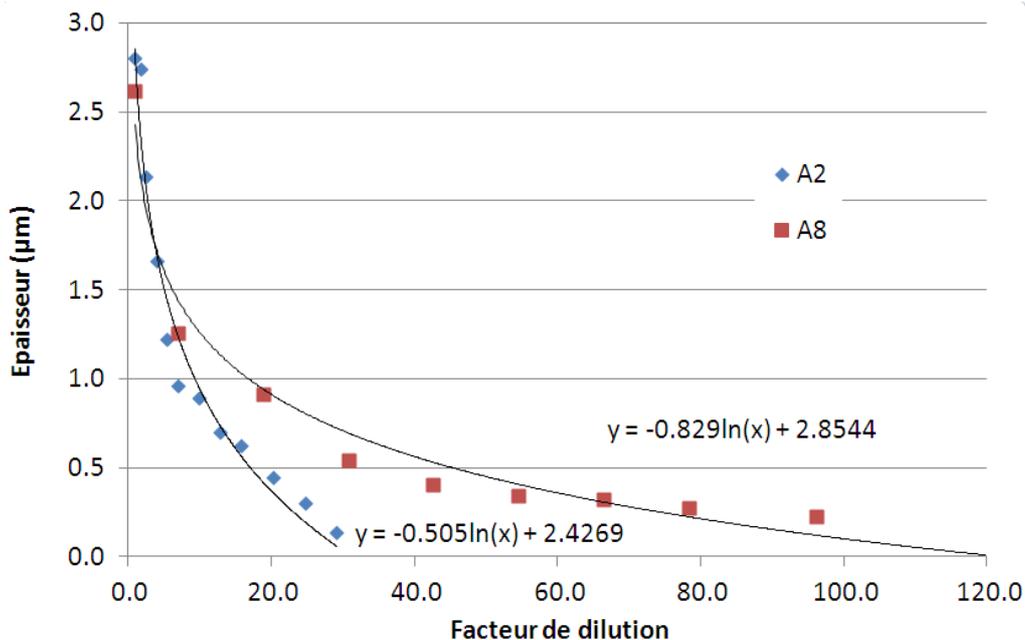


Figure III-25 : évolution de l'épaisseur des films A2-2 et A8-2 en fonction de la dilution des sols initiaux déposés à t=2j

L'observation de la Figure III-25 nous montre une décroissance logarithmique de l'épaisseur des films issus des sols A2-2 et A8-2 en fonction du taux de dilution. En particulier, on voit qu'il est aisé de passer sous la barre du micron, et l'épaisseur décroît même jusqu'à quelques centaines de nanomètres pour les fortes dilutions.

Le fait de pouvoir choisir une épaisseur de film « à la carte » constitue un véritable atout pour l'industriel qui pourra contrôler de façon précise la quantité de matière déposée sur les cuves des cuiseurs-vapeur.

On peut noter que la détermination de l'épaisseur peut aussi être réalisée par ellipsométrie ou par observation de la section des échantillons par microscopie optique. Cependant, ces mesures étant moins triviales à réaliser et la technique moins facilement accessible, elles ont été réalisées de façon plus ponctuelle.

D'une façon générale, des revêtements de silice hybride homogènes en topographie de surface et en épaisseur sont obtenus avec les deux systèmes A2-2 et A8-2.

2.2.2 Evaluation des performances des films

2.2.2.1 Caractérisations du PC après traitement de surface

Dans la partie expérimentale générale, il a été mentionné une étape de « nettoyage » du PC à l'éthanol préalablement à tout dépôt de sol. Ce nettoyage a pour but de réaliser le dépôt d'un revêtement homogène et adhérent. Cependant, il est souvent reporté dans la littérature des traitements de surface pré-dépôt un peu plus complexes qui apportent une légère modification (chimique ou topographique) de la surface. Dans ce contexte, nous avons réalisé plusieurs traitements chimiques et plasma différents, présentés au paragraphe 1.4 du chapitre II, en vue d'améliorer l'adhésion des revêtements. Ici, dans ce paragraphe, ne sont reportées que les caractérisations des surfaces après traitement. Le rôle des traitements sur l'adhésion sera discuté plus loin dans le manuscrit. En premier lieu, la mouillabilité de surface des échantillons de PC avec différents prétraitements a été évaluée par mesure d'angle de contact de l'eau. La Figure III-26 rassemble les valeurs mesurées.

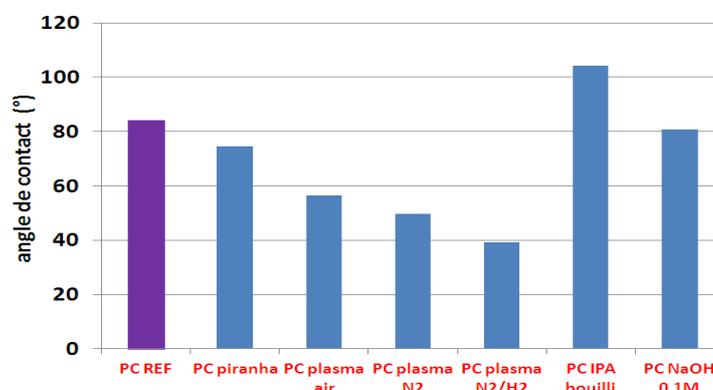


Figure III-26: angle de contact de l'eau sur le PC avec différents traitements de surface

La valeur d'angle de contact mesurée sur le PC non traité est de 84°, soit une valeur modérément hydrophobe. Après immersion du PC dans la solution piranha, un angle de mouillage de 74° est mesuré. La surface devient donc un peu plus hydrophile. Après traitement plasma, la valeur de l'angle tombe à 56° pour le plasma air, 49° pour le plasma N₂ et 39° pour le plasma N₂/H₂. L'hydrophilie de surface devient donc beaucoup plus prononcée. En revanche, on observe la tendance inverse pour les traitements à l'isopropanol bouilli ou à la soude 0.1M : l'angle atteint 104° dans le premier cas, et 80° dans le second. L'hydrophilie de surface du PC n'est donc pas améliorée de façon significative par ces deux derniers traitements.

L'amélioration de l'étalement du sol étant fortement liée au caractère hydrophile du substrat, aux vues de ces premiers résultats, les traitements plasma et piranha semblent les plus efficaces. Aussi, les traitements à l'isopropanol bouilli et à la soude 0.1M ont été abandonnés et la suite du manuscrit ne traite que du PC non traité, et traité plasma ou piranha.

Afin de mieux comprendre l'effet de chaque traitement sur la physico-chimie des différentes surfaces, des analyses XPS (cf Annexe 7) ont ensuite été réalisées sur des échantillons de polycarbonate prétraités.

En particulier, ont été analysés :

- Le PC de référence : en surface, mais aussi à cœur (en « grattant » la surface juste avant l'analyse)
- Le PC de référence immergé dans de l'éthanol pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons, pour dégraisser la surface
- Le PC avec chacun des 3 traitements plasma (N₂, air et N₂/H₂) qui induisent des modifications physiques de surface
- Le PC traité avec le mélange piranha, qui induit des modifications chimiques.

Pour chaque échantillon, plusieurs zones ont été analysées afin de vérifier que la surface totale est homogène et que les résultats sont représentatifs de l'état de surface général.

Les résultats sont regroupés dans l'Annexe 16. Les spectres obtenus sur les différents échantillons sont représentés sur les figures 16-1 à 16-7. Les tableaux 16-1 à 16-4 correspondent aux exploitations/intégrations des figures citées ci-dessus et donnent des résultats quantitatifs. Le tableau 16-1 de l'annexe est également donné ci-dessous (Tableau III-11) pour plus de clarté.

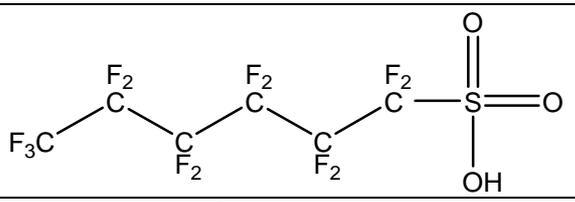
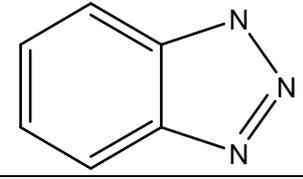
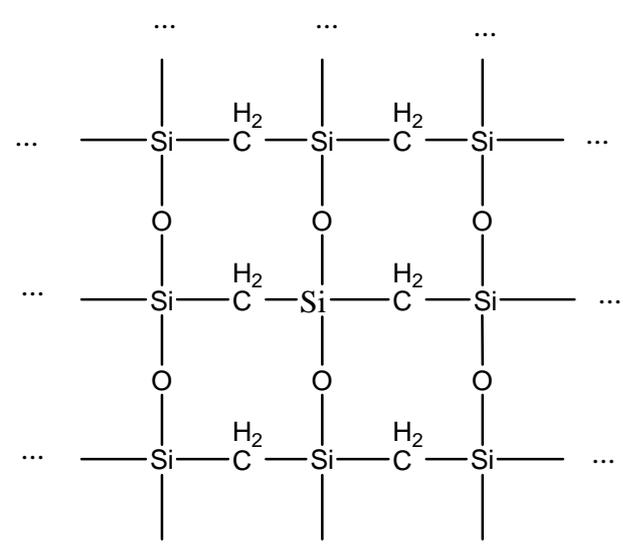
Tout d'abord, pour le polycarbonate de référence, on note la présence de nombreux atomes n'entrant pas dans la composition théorique du polycarbonate : azote, soufre, fluor, silicium, et magnésium (ligne 1 du Tableau III-11).

Tableau III-11 : pourcentage atomique des éléments détectés à la surface des différents échantillons

| | C | O | N | S | F | Si | Mg | Cl | Na | Ca | O/C |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 1) PC référence | 77.9 | 18.2 | 0.5 | 0.2 | 1.7 | 0.9 | 0.6 | - | - | - | 0.23 |
| 2) PC gratté | 84.2 | 15.8 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.19 |
| 3) PC dégraissé Et-OH | 83.7 | 15.4 | - | 0.2 | - | <0.1 | - | 0.1 | 0.6 | - | 0.18 |
| 4) PC piranha | 70.8 | 23.6 | 1.1 | 1.1 | 1.8 | 1.3 | 0.3 | - | - | - | 0.33 |
| 5) PC plasma AIR | 68.1 | 28.2 | 1.2 | <0.1 | 0.5 | 1.1 | 0.5 | - | - | 0.3 | 0.41 |
| 6) PC plasma N₂ | 70.0 | 26.2 | 1.3 | - | 0.2 | 1.9 | 0.2 | - | - | 0.2 | 0.37 |
| 7) PC plasma N₂/H₂ | 61.8 | 31.2 | 3.0 | <0.1 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | - | - | - | 0.50 |
| Polycarbonate théorique | 84.2 | 15.8 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.19 |

Ces éléments proviennent des agents de démoulage du PC qui sont utilisés lors de l'étape d'injection de ce dernier. En particulier, l'acide perfluorosulfonique, la benzotriazole et le polydiméthylsiloxane (PDMS), couramment utilisés pour le démoulage du PC, peuvent expliquer la présence du soufre, du fluor, de l'azote et du silicium (Tableau III-12). La position des pics nous indique que le soufre est détecté sous forme d'ions sulfate (figure 16-5 de l'annexe 16), le fluor sous forme organique F-C (figure 16-7 de l'annexe 16), tout comme l'azote sous forme N-C (figure 16-4 de l'annexe 16) et enfin le silicium sous forme Si-O et Si-C (figure 16-6 de l'annexe 16), ce qui est en accord avec les liaisons présentes dans les différents agents de démoulage. L'origine du magnésium est en revanche plus difficile à expliquer ; le faible taux détecté permet de penser que ce dernier provient d'une contamination.

Tableau III-12: Agents de démoulage détectés en surface du PC par XPS

| Agent démoulant | Formule semi-développée | Nombre d'atomes |
|---------------------------|---|--|
| Acide perfluorosulfonique |  | 6 × C 13 × F 1 × S 3 × O 1 × H |
| Benzotriazole |  | 6 × C 3 × N 6 × H |
| Polydimethylsiloxane |  | En moyenne : 1 × Si 1 × C 1 × O |

Le Tableau III-11 montre que le rapport O/C pour le PC de référence est de 0.23, ce qui est légèrement plus élevé que la valeur du PC théorique (0.19). En calculant puis soustrayant la contribution en carbone et en oxygène de chacun des agents démoulants aux pourcentages totaux mesurés, il est possible de calculer le nouveau rapport O*/C* :

Contribution acide perfluorosulfonique :

- Tout le fluor provient de ce composé donc $13 \times F \rightarrow 1,7\%$
- Les $6 \times C$ correspondent alors à 0,8%
- Les $3 \times O$ correspondent à 0,4%

Contribution benzotriazole :

- Tout l'azote provient de ce composé donc $3 \times N \rightarrow 0,5\%$
- $6 \times C \rightarrow 1\%$

Contribution PDMS :

- Tout le silicium provient de ce composé donc $1 \times Si \rightarrow 0,9\%$

- $1 \times C \rightarrow 0,9\%$
- $1 \times O \rightarrow 0,9\%$

D'où
$$\frac{O^*}{C^*} = \frac{18,2-0,4-0,9}{77,9-0,8-1-0,9} = 0,22$$

Le nouveau rapport O^*/C^* tend à se rapprocher de la valeur du PC théorique : l'hypothèse qui consiste à dire que la présence des atomes d'azote, fluor, soufre et silicium provient des agents de démoulage sus-cités ne semble pas illogique.

En ce qui concerne le PC gratté, aucun des atomes attribués aux agents de démoulage n'est présent et le rapport O/C est identique à celui du polycarbonate théorique (ligne 2 du Tableau III-11). Ce résultat logique confirme que les agents démoulants sont présents en surface du PC uniquement.

Pour le PC dégraissé à l'éthanol, on retrouve une composition très proche de celle du PC théorique (seules subsistent des traces de soufre et de silicium). Il n'est donc pas nécessaire de calculer la contribution des agents démoulants, le rapport O/C est d'ailleurs quasi-identique à celui du PC théorique.

En revanche, le calcul du nouveau rapport O^*/C^* sans contribution des agents de démoulage a été réalisé pour les échantillons de PC ayant subi un traitement plasma ou ayant été immergés dans la solution piranha puisqu'il est connu que l'activation d'une surface s'accompagne très souvent d'une augmentation du taux d'oxygène, faisant augmenter le ratio O^*/C^* par rapport à une surface sans traitement. Concernant l'élément silicium, il est à noter qu'après chacun des traitements plasma, l'élément est détecté sous forme SiO_2 . En effet, le pic Si-C (détecté pour le PC de référence) tend à disparaître. Cela est probablement dû à une contamination qui a lieu lors du traitement plasma (le même appareil étant utilisé pour réaliser les traitements plasma d'une part, et pour déposer de la silice par plasma d'autre part). Ainsi, pour les PC traités plasma, la contribution du silicium sera calculée et retirée pour une forme silice. Pour le traitement piranha, le silicium sera toujours considéré sous forme PDMS (agent de démoulage). Le détail des calculs est donné en Annexe 17.

Le Tableau III-13 ci-dessous regroupe les rapports O^*/C^* obtenus après retrait des contributions des agents de démoulage.

Tableau III-13 : rapport O^*/C^* des différents PC traités après retrait des contributions des agents de démoulage

| | PC th = PC gratté | PC ref | PC dégraissé éthanol | PC air | PC N_2 | PC N_2/H_2 | PC piranha |
|-----------|-------------------|--------|----------------------|--------|----------|--------------|------------|
| O^*/C^* | 0,19 | 0,22 | 0,18 | 0,39 | 0,33 | 0,44 | 0,27 |

Pour les PC traités plasma ou piranha, le rapport O^*/C^* est significativement plus élevé que le rapport O/C du PC de référence, ce qui montre que chaque traitement permet de créer de nouvelles liaisons. Cependant, les traitements plasma ont un impact plus marqué sur la surface du polycarbonate que la solution piranha puisque leur rapport O^*/C^* est beaucoup plus élevé.

Chaque échantillon de PC est modifié de façon différente selon le traitement :

- Dégraissage à l'éthanol pendant 30 minutes dans une cuve à ultrasons :

A la lecture de la ligne 3 du Tableau III-11, on voit que ce traitement permet d'éliminer en grande partie les agents démoulants résiduels puisque les atomes d'azote et fluor disparaissent et les atomes de soufre et de silicium ne sont plus détectés que sous forme de trace. Cependant, le rapport O/C étant proche de celui du PC théorique, on peut dire qu'aucune activation de surface n'a eu lieu. Ce traitement permet donc uniquement de nettoyer la surface PC en éliminant ses contaminations.

- Traitement piranha :

En comparant les lignes 1 et 4 du Tableau III-11, on n'observe aucun changement significatif du taux de la plupart des éléments provenant des agents démoulants (N, F et Si). Ainsi, la solution piranha ne permet pas d'éliminer la présence de ces produits à la surface du PC. Le taux de soufre augmente considérablement, ce qui s'explique par la nature de la solution piranha, constituée à 70% d'acide sulfurique, qui laisse des traces en surface après traitement.

Cependant, le rapport O*/C* est bien plus élevé que celui du PC de référence, ce qui montre que de nouvelles liaisons à la surface du PC ont été créées. En comparant les lignes 1 et 4 des tableaux 16-2, 16-3 et 16-4 de l'annexe 16 (qui nous indiquent sous quelle(s) forme(s) chimique(s) les éléments sont détectés), on note une diminution du taux des liaisons C-C et C-H, une augmentation des liaisons O-C-O/C=O ainsi que l'apparition de liaisons O-C=O et N=O/NH₃ (pas d'évolution significative des liaisons carbonates O-C, CO₃ et CF₂). La solution piranha permet donc de casser des liaisons simples (C-C, C-H) et de créer des nouvelles liaisons qui réagissent avec l'oxygène contenu dans l'air, formant les nouvelles liaisons détectées.

- Traitement plasma air :

Il faut ici comparer les lignes 1 et 5 du Tableau III-11. Aucun changement significatif n'est observé sur la quantité de silicium en surface, en revanche le taux de fluor diminue beaucoup. Le traitement plasma air permet donc d'éliminer en partie l'acide perfluorosulfonique. Le taux d'azote augmente quant à lui, à la fois grâce à l'interaction entre le polycarbonate et le plasma air (qui contient 78% d'azote), ainsi qu'aux réactions post-traitement entre le PC activé et l'azote contenu dans l'air ambiant. On observe qu'ici aussi, le rapport O*/C* a augmenté par rapport au PC de référence, ce qui montre que des nouvelles liaisons ont également été créées.

Si l'on s'intéresse aux lignes 1 et 5 des tableaux 16-2, 16-3 et 16-4 de l'annexe 16, on voit qu'ici aussi le taux de liaisons simples diminue (C-C, C-H) tandis que de nombreuses liaisons oxygénées (O-C-O, C=O, O-C=O, N=O) sont créées. En revanche, le taux de liaisons carbonate CO₃ diminue légèrement. En effet, les groupements carbonate sont très réactifs vis-à-vis des traitements plasma et ont donc tendance à s'ouvrir et se transformer en liaisons oxygénées (citées ci-dessus)^[105].

- Traitement plasma N₂ :

En comparant les lignes 1 et 6 du Tableau III-11, on note beaucoup de changements : le taux de fluor ainsi que celui de soufre diminuent drastiquement, indiquant que ce plasma élimine de façon efficace l'acide perfluorosulfonique. Le taux de silicium, quant à lui, est mesuré deux fois plus élevé que pour le PC de référence. Comme précisé précédemment, cette augmentation est due à une

contamination lors de la réalisation du traitement plasma. Enfin, l'augmentation importante du taux d'azote s'explique, comme pour le plasma air, à la fois par l'interaction entre le polycarbonate et le plasma azote, ainsi que par les réactions post-traitement entre le PC activé et l'azote contenu dans l'air ambiant.

En observant les lignes 1 et 6 des tableaux 16-2, 16-3 et 16-4 de l'annexe 16, on s'aperçoit que l'effet du plasma air et du plasma N_2 sont similaires puisque le taux des différents éléments détectés évolue de la même manière : diminution des liaisons C-C et C-H, augmentation des liaisons oxygénées (sauf les liaisons carbonates qui réagissent avec le plasma et donc diminuent, mais qui contribuent à la formation des nouvelles liaisons oxygénées). Les évolutions sont cependant un peu moins importantes, ce qui laisse penser que le plasma azote est légèrement moins « activant » que le plasma air.

- Traitement plasma N_2/H_2 :

Les lignes 1 et 7 du Tableau III-11 nous permettent de voir l'effet du plasma N_2/H_2 . Tout d'abord, c'est le traitement de surface qui aboutit au rapport O^*/C^* le plus élevé, signifiant que c'est celui qui a le plus d'effet sur la surface du PC par la création de nouvelles liaisons. On note aussi qu'une grande quantité de fluor et de soufre disparaissent ; le plasma N_2/H_2 permet donc lui aussi d'éliminer cet agent démoulant. Le taux d'azote augmente très fortement (plus que pour les autres plasmas), ce qui s'explique par le caractère plus réducteur du plasma N_2/H_2 par rapport au plasma air ou azote. Cette augmentation est ici aussi due à la fois à l'interaction entre le polycarbonate et le plasma N_2/H_2 , ainsi qu'aux réactions post-traitement entre le PC activé et l'azote contenu dans l'air ambiant. Le taux de silicium très élevé s'explique ici aussi par une contamination lors du traitement plasma. Le traitement plasma N_2/H_2 étant le plus activant, un taux d'autant plus important de silice s'adsorbe en surface.

En comparant les lignes 1 et 7 des tableaux 16-2, 16-3 et 16-4 de l'annexe 16, on observe que le plasma N_2/H_2 a le même effet que les deux autres plasmas, mais de façon plus prononcée : le taux des liaisons simples C-C et C-H diminue plus, et celui des liaisons C-O, O-C-O/C=O et O-C=O augmente plus fortement. Enfin, le taux de liaisons carbonates diminue également assez fortement. On note aussi l'apparition de liaisons N=O ou NH_3 , très réactives.

En conclusion, on voit que les trois plasmas ont un effet similaire : ils permettent d'éliminer en grande partie les agents démoulants (présents en surface du PC) et de créer de nombreuses nouvelles liaisons oxygénées, susceptibles de réagir par la suite avec la formulation à déposer. Le traitement piranha, quant à lui, n'a que la seconde action de création de liaisons, et dans une moindre mesure. Enfin, le dégraissage à l'éthanol permet uniquement de nettoyer les contaminations, sans activer la surface du PC. On privilégiera donc les traitements plasma comme prétraitement de surface du PC.

Les énergies de surface du PC de référence et des différents PC traités plasma ont été déterminées par la méthode d'Owens-Wendt (cf. Équation III-3), méthode qui permet également de remonter à la polarité de surface. En effet, dans ce modèle, les énergies de surface sont séparées en deux composantes, l'une dite dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p .

$$\gamma_L \times (1 + \cos \theta) = 2 \times \sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2 \times \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\gamma_L^p}$$

Équation III-3: Equation d'Owens-Wendt

Ainsi, en mesurant l'angle de goutte de deux liquides tests au minimum (de composantes dispersives et polaires connues) sur chaque surface à étudier, on peut ensuite tracer $\frac{\gamma_L \times (1 + \cos \theta)}{2 \times \sqrt{\gamma_L^d}}$ en fonction de

$\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$. On obtient alors une droite de coefficient directeur $\sqrt{\gamma_S^p}$ et d'ordonnée à l'origine $\sqrt{\gamma_S^d}$.

Dans notre cas, cette technique a été réalisée en utilisant trois liquides tests : l'eau, le diiodométhane et l'éthylène glycol. Les composantes dispersives et polaires de ces liquides sont données dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : énergie de surfaces (composantes dispersive et polaire) des liquides tests

| | Eau | Diiodométhane | Éthylène glycol |
|---------------------|------|---------------|-----------------|
| γ_L^d (mN/m) | 21.8 | 50.8 | 29 |
| γ_L^p (mN/m) | 51 | 0 | 19 |
| γ_L (mN/m) | 72.8 | 50.8 | 48 |

Pour chaque type de surface, trois échantillons ont été analysés, à raison de deux gouttes par échantillon, avec chacun des trois liquides tests. Le Tableau III-15 donne les valeurs moyennes des angles mesurés.

Tableau III-15 : angles de contact des liquides tests sur le PC de référence ou traité plasma

| Incertitudes : $\pm 0.5^\circ$ | Eau | Diiodométhane | Éthylène glycol |
|--|-------|---------------|-----------------|
| PC référence | 84.0° | 40° | 55.5° |
| PC plasma air | 48.5° | 37.5° | 16.0° |
| PC plasma N ₂ | 46.5° | 28.5° | 12.0° |
| PC plasma N ₂ /H ₂ | 41.5° | 35° | 2.0° |

On note une nette diminution de l'angle de contact de l'eau et de l'éthylène glycol sur le PC traité plasma, en comparaison avec le PC de référence. La différence est moins marquée pour le diiodométhane puisque la valeur de référence pour le PC non traité est déjà relativement basse. La droite d'Owens-Wendt a ensuite été tracée pour chacune des quatre surfaces (Figure III-27).

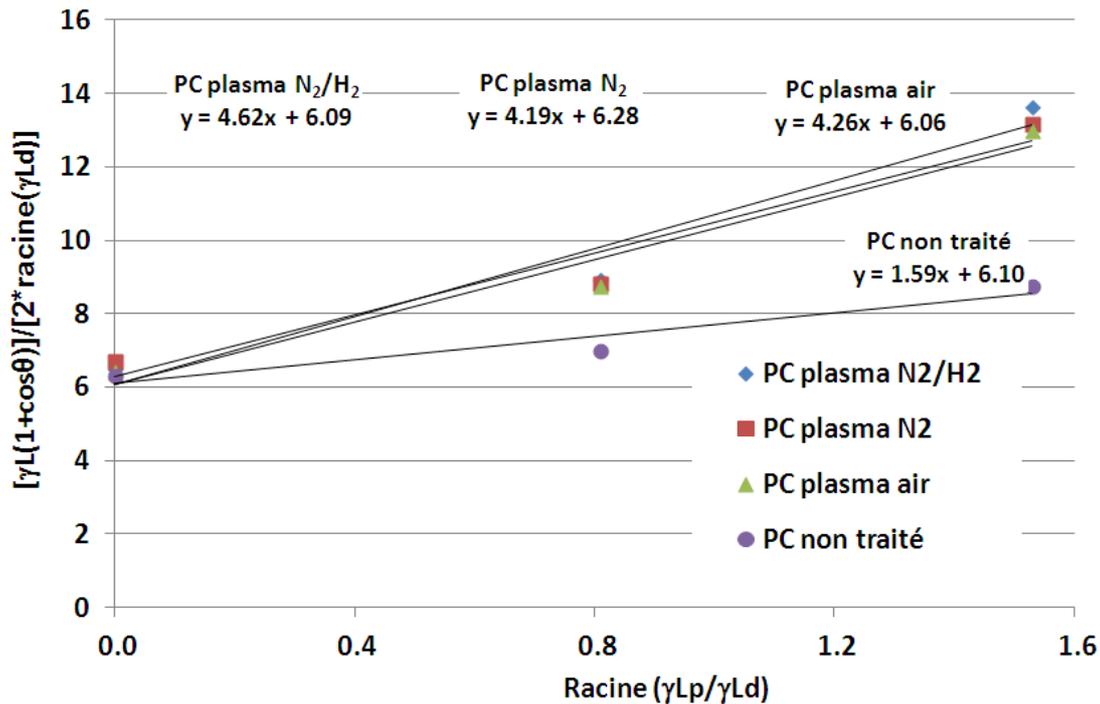


Figure III-27 : Illustration de la méthode d'Owens-Wendt par le tracé de $\frac{\gamma_L \times (1 + \cos \theta)}{2 \times \sqrt{\gamma_L^d}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$ pour le PC non traité et les PC traités plasma

En observant la Figure III-27, on voit que l'ordonnée à l'origine de chacune des quatre droites, directement reliée à γ_S^d , est quasi-identique. La composante dispersive de l'énergie de surface du PC n'est donc affectée par aucun des trois traitements plasma. En revanche, le coefficient directeur des droites issues des échantillons de PC traités plasma est très différent de celui de la droite issue du PC non traité : la composante polaire γ_S^p des PC traités plasma est très supérieure à celle du PC non traité. Au sein des plasmas, des différences très légères sont observées : le plasma N₂/H₂, de coefficient directeur le plus élevé, possède la composante polaire la plus élevée des trois plasmas. Suivent ensuite le plasma air et enfin le plasma N₂. Le Tableau III-16 regroupe les énergies de surface ainsi que les différentes composantes pour chaque surface analysée.

Tableau III-16 : énergie de surface du PC non traité ou avec différents traitements plasma

| Incertitudes : ±0.2° | γ_L (mN/m) | γ_L^d (mN/m) | γ_L^p (mN/m) |
|--|-------------------|---------------------|---------------------|
| PC non traité | 39.7 | 37.2 | 2.5 |
| PC plasma N ₂ | 57.0 | 39.4 | 17.6 |
| PC plasma air | 54.8 | 36.7 | 18.1 |
| PC plasma N ₂ /H ₂ | 58.4 | 37.1 | 21.3 |

A la lecture du tableau, on voit que l'énergie de surface du PC traité plasma est nettement supérieure à celle du PC non traité, signe que la mouillabilité est améliorée par le traitement plasma.

Pour conclure sur les traitements plasma, on peut dire qu'ils ont un double effet : ils permettent à la fois d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité du polycarbonate, tout en activant la surface par la création de nombreuses nouvelles liaisons qui peuvent permettre d'améliorer l'adhésion des revêtements au PC.

2.2.2.2 Caractérisations mécaniques

Le protocole expérimental d'analyses défini précédemment propose d'accéder aux propriétés mécaniques des échantillons revêtus jugés satisfaisants. Ainsi, des caractérisations par scratch-test, Double Cantilever Beam (DCB) et nanoindentation ont été réalisés sur les échantillons de PC revêtus des systèmes A2 et A8.

Adhésion des films / résistance à la rayure / dureté

Scratch-test :

Des tests de résistance à la rayure (plus communément appelés scratch-tests) ont été réalisés sur l'ensemble des échantillons. Le principe de cette technique est décrit en Annexe 2. La charge appliquée est comprise entre 0.2 et 2N et augmente par paliers de 0.2N. Les résultats sont obtenus sous forme d'images de microscopie optique sur lesquelles on observe les endommagements provoqués par l'indenteur.

Il est à rappeler que l'adhésion d'un revêtement au substrat est estimée par l'observation de la forme des endommagements (fissure, éclat ou délamination) ainsi que par la zone de leur apparition (zone sollicitée par l'indenteur uniquement, ou bien également l'extérieur de cette zone). La dureté des différents échantillons peut être comparée en regard de la largeur du sillon formé par l'indenteur, à charge égale. Enfin, la fragilité des revêtements est associée à la LC_1 (valeur de charge pour laquelle on a apparition de la première fissure), également dénommée résistance à la rayure. Lorsque l'adhésion des films est faible, on définit également LC_2 et LC_3 , qui sont les valeurs de charge pour lesquelles on obtient respectivement le premier éclat, et la délamination complète de revêtement.

NB : L'étape de densification crée inévitablement des contraintes internes résiduelles au sein de des films, qui peuvent influencer les résultats de scratch-test. La valeur de ces contraintes dépend de nombreux paramètres (composition du film, vieillissement du sol, épaisseur du film, conditions de recuit etc.). N'ayant pu les quantifier, l'exploitation des résultats de scratch-test ne prend donc pas ces contraintes résiduelles en compte.

La Figure III-28 illustre les résultats de scratch-tests obtenus pour le PC seul (ligne a), le PC revêtu du sol A8-2 (ligne b) ou A2-2 (ligne c), tous deux déposés à $t=2j$. Les échantillons revêtus sont ensuite recuits à 135°C pendant 1h.

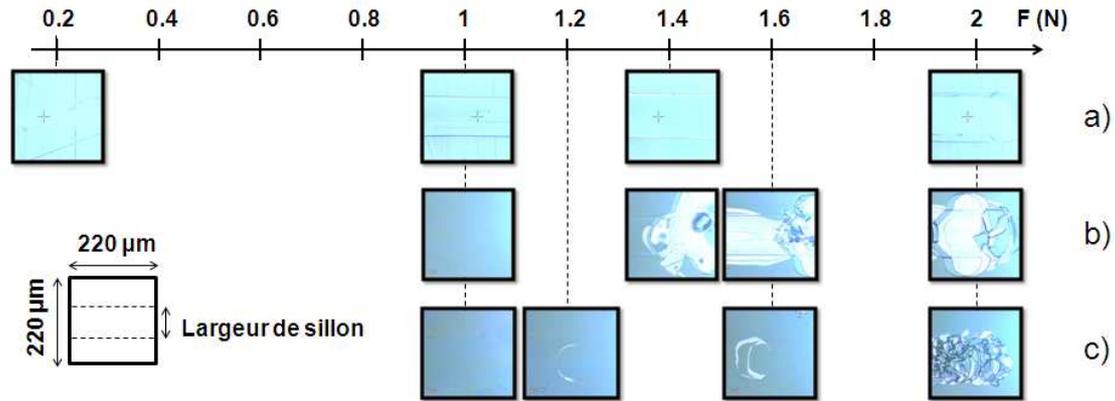


Figure III-28: résultats de scratch-test réalisés sur a) le PC nu b) le PC revêtu du sol A8-2 c) le PC revêtu du sol A2-2

L'observation des images présentées sur la Figure III-28 montre que le PC revêtu du sol A8-2 (ligne b) ou A2-2 (ligne c) présente des premiers endommagements pour des charges plus élevées que la référence (ligne a) : en effet, le premier éclat pour le revêtement issu du sol A8-2 (LC_2), et la première fissure pour le revêtement issu du sol A2-2 (LC_1) sont observés pour des charges de 1.4N et 1.2N respectivement, tandis que le PC nu se raye dès 0.2N. La première conclusion à tirer de cette caractérisation est donc que la résistance à la rayure des échantillons revêtus est supérieure à celle du PC nu.

Ensuite, les images obtenues par scratch-test permettent également de comparer la dureté des échantillons. En effet, en comparant la largeur du sillon provoqué par la pointe, pour une même charge, on peut qualitativement comparer la dureté de plusieurs échantillons : plus la largeur du sillon est importante, moins le revêtement est dur. La Figure III-29 reporte les valeurs de largeur de sillon des différents échantillons, en fonction de la charge.

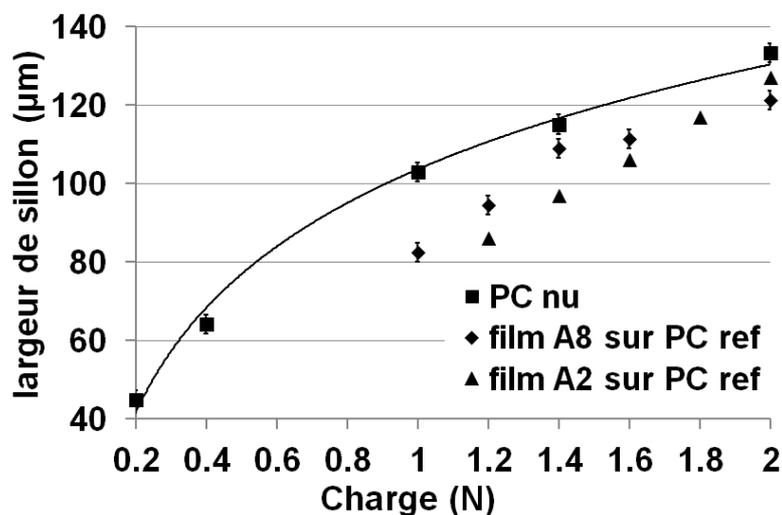


Figure III-29: largeur du sillon mesurée sur les photos de scratch-test en fonction de la charge appliquée pour le PC nu, le PC revêtu du sol A2-2 et le PC revêtu du sol A8-2 (sols déposés à $t=2j$, puis échantillons recuits 1h à 135°C)

A charge égale, le sillon réalisé par l'indenteur sur le PC nu est toujours plus large que son équivalent sur PC revêtu (quel que soit le sol déposé). De plus, la largeur de sillon est dans l'ensemble légèrement plus faible pour le film issu du sol A2-2 par rapport au film issu du sol A8-2, observation qui signifie qu'A2-2 permet la synthèse de films plus durs qu'A8-2. Ce résultat peut-être expliqué par la composition même des films. En effet, d'une part A2-2 présente un taux de silice de colloïdale plus important qu'A8-2 (40% par rapport à 20% pour A8-2), et d'autre part la masse de la partie organique du MTES (fonction méthyle, contenue dans A2-2) est beaucoup plus faible que celle de la fonction glycidoxypropyle du GPTES (contenue dans A8-2).

En plus de ces premières conclusions, on voit que le comportement sous la pointe de diamant de chacun des deux revêtements est très différent : alors que les endommagements sont assez légers pour le revêtement issu du sol A2-2, ils sont en revanche très prononcés sur le revêtement issu du sol A8-2. On observe, en effet, pour ce dernier (issu de A8-2), que les endommagements sont très marqués et que le revêtement est même arraché en dehors de la zone de sollicitation. On note la présence de très gros éclats dès 1.4N, qui tendent à se rapprocher d'une délamination complète jusqu'à 2N. En revanche, sur l'échantillon revêtu du sol A2-2, on observe des marques très peu prononcées dirigées vers l'arrière du sillon et le maintien du revêtement même lorsque celui-ci est très fissuré, pour la plus haute charge. Cette différence de comportement s'explique par une différence nette de l'adhésion du film au substrat : le revêtement issu du sol A2-2 présente une bien meilleure adhésion au PC que celui issu du sol A8-2.

Afin de mieux comprendre l'origine de la formation des endommagements, il est nécessaire d'étudier les sollicitations à l'interface indenteur/revêtement.

Lorsque la pointe de diamant se déplace, une force normale F_n et une force tangentielle F_t sont appliquées simultanément sur le revêtement, ce qui aboutit à la formation d'un bourrelet de matière sous compression devant la pointe, tandis que la matière à l'arrière est, elle, sous traction (Figure III-30).

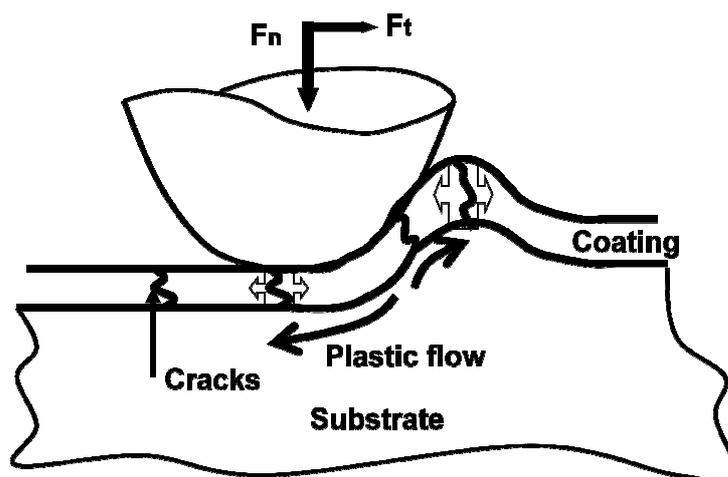


Figure III-30 : schéma illustrant la sollicitation du revêtement et du substrat lors d'un scratch-test

La partie sous traction cède la première et forme alors les marques dirigées vers l'arrière (observées sur la ligne c de la Figure III-28 à $F=1.2N$ par exemple). Lorsque la charge augmente, la taille du

bouffant de matière (issu de la déformation plastique du PC), à l'avant de la pointe, augmente, et conduit à une contrainte de traction dans le film importante à son sommet (cf. Figure III-30) : la couche finit donc par se fissurer aussi à l'avant de l'indenteur. On observe donc un continuum de fissures tant à l'arrière qu'à l'avant de la pointe, comme on peut le voir par exemple sur la ligne c de la Figure III-28 à $F=1.6N$. Lorsque l'adhésion du film au substrat est faible, les fissures initiées en surface se propagent plus facilement à l'interface substrat/revêtement. On observe donc la formation d'éclats de taille conséquente, comme illustré sur la ligne b de la Figure III-28 à partir de $F=1.6N$.

Certaines fois, les endommagements ne s'arrêtent pas à la limite de la zone sollicitée par l'indenteur mais continuent de se propager à l'extérieur, signe que l'adhésion du film au PC est extrêmement mauvaise. En revanche, lorsque l'adhésion est bonne, ces fissures initiées en surface sont bloquées à l'interface revêtement/substrat. Le revêtement peut continuer de se fissurer dans la zone de contact mais la matière fragmentée reste adhérente (cf. Figure III-28 notamment pour $F=2N$).

Le mode d'endommagement de chaque revêtement (fissures arrières, avant, puis éclats voire délamination) avec l'augmentation de la charge permet donc de mettre une nouvelle fois en avant la meilleure adhésion des revêtements issus du sol A2-2 par rapport à ceux issus du sol A8-2.

Ces scratches préliminaires permettent déjà de montrer que les films issus du sol A2-2, déposés sur PC sans prétraitement, sont plus durs et plus adhérents que leurs équivalents issus du sol A8-2.

Il est connu que l'amélioration de l'adhésion peut être apportée par un traitement de surface du substrat. Ainsi, de nouveaux échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales, à partir des mêmes sols A2-2 et A8-2, mais déposés sur du PC ayant subi un traitement de surface pré-dépôt. Ainsi, nous avons préparé et testé par scratch-test des revêtements déposés sur PC traités plasma (N_2 ou N_2H_2) ou traités chimiquement dans l'eau piranha. Par manque de temps, nous n'avons pas pu tester d'échantillons déposés sur PC traité plasma air.

La Figure III-31 ainsi que la Figure III-32 représentent respectivement les images enregistrées après les scratch-tests sur les échantillons issus des sols A8-2 et A2-2, sur PC non traité (ligne a), traité plasma N_2 (ligne b), traité à l'eau piranha (ligne c) ou traité plasma N_2/H_2 (ligne d) déposés à $t=2j$. Pour les lignes a), b) et c) de la Figure III-31, le recuit a été réalisé à $120^\circ C$ pendant 2h, pour la ligne d) à $135^\circ C$ pendant 1h. En ce qui concerne la Figure III-32, les échantillons présentés en lignes a) b) et c) ont subi un recuit d'1h à $135^\circ C$ tandis que celui de la ligne d) a été recuit 2h à $120^\circ C$.

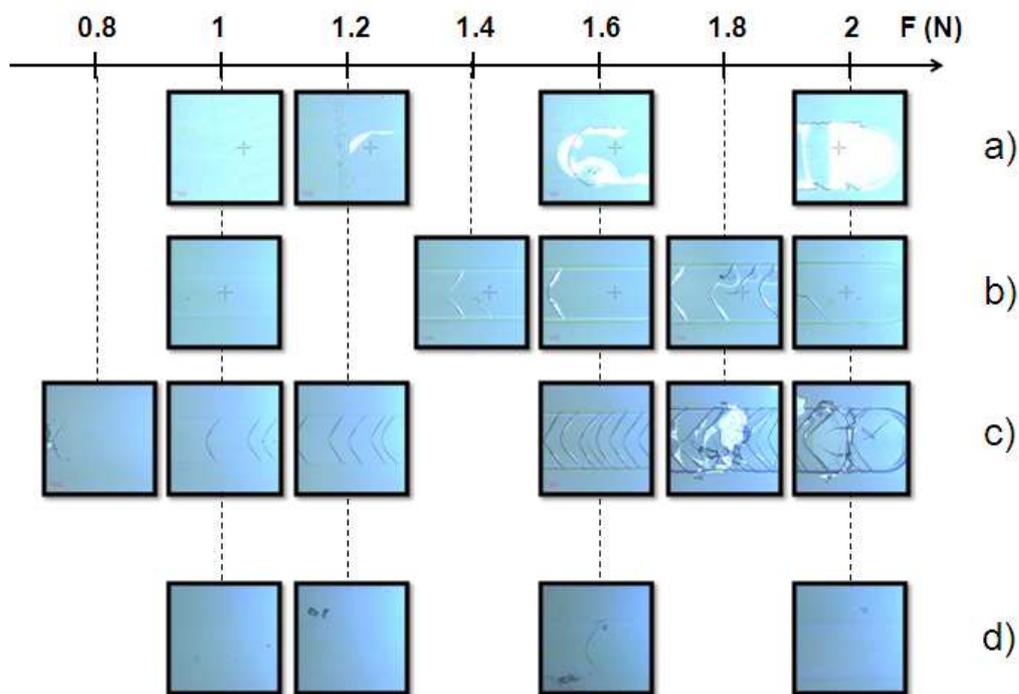


Figure III-31 : résultats de scratch-tests réalisés sur des dépôts du sol A8-2 réalisés à $t=2j$ sur a) PC non traité, recuit 2h à 120°C b) PC traité plasma N_2 , recuit 2h à 120°C c) PC traité piranha, recuit 2h à 120°C d) PC traité plasma N_2/H_2 , recuit 1h à 135°C

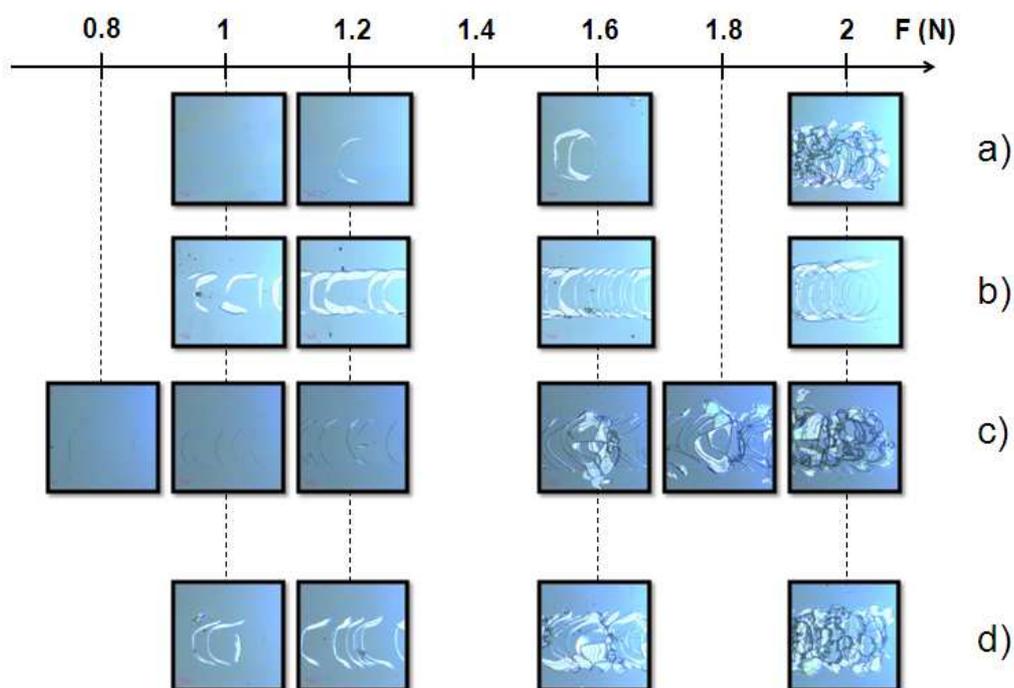


Figure III-32 : résultats de scratch-tests réalisés sur des dépôts du sol A2-2 réalisés à $t=2j$ sur a) PC non traité, recuit 1h à 135°C b) PC traité plasma N_2 , recuit 1h à 135°C c) PC traité piranha, recuit 2h à 120°C d) PC traité plasma N_2/H_2 , recuit 1h à 135°C

L'épaisseur des différents films a été mesurée : au sein de chaque système, elle a été trouvée identique, quel que soit le prétraitement du PC. Il n'y a donc pas d'effet d'épaisseur et les résultats de scratch-tests peuvent être directement comparés.

Pour les revêtements issus du sol A8-2 (Figure III-31), les endommagements sont beaucoup plus légers lorsque le PC est traité plasma N_2 ou N_2/H_2 . En effet, pour l'échantillon déposé sur PC traité plasma N_2 , pour lequel il n'y a pas d'effet de recuit avec la référence ($120^\circ C$ pendant 2h dans les deux cas), on n'observe plus d'éclat ni de délamination ; seules des fissures arrière sont visibles. Le plasma N_2 permet donc d'améliorer l'adhésion du revêtement. Les résultats sont encore meilleurs pour le traitement plasma N_2/H_2 puisque la LC_1 augmente (1.2N pour le PC non traité à 1.6N lorsqu'il est traité plasma N_2/H_2) et que le nombre de fissures arrière diminue fortement (seule une fissure à 1.6N est observée). Les analyses XPS ayant montré que le traitement N_2/H_2 est le plus activant des traitements plasma étudiés, on peut raisonnablement penser que ce type de traitement, ainsi que la température de recuit légèrement supérieure ($135^\circ C$) sont responsables de ces endommagements plus légers : ils confèrent respectivement au revêtement, une meilleure adhésion au PC, ainsi qu'une dureté plus élevée.

L'amélioration de l'adhésion peut s'expliquer par la formation de nouvelles liaisons covalentes entre le film et le substrat. En effet, les analyses XPS du PC traité plasma N_2 et N_2/H_2 (avant dépôt du film) ont révélé l'apparition de liaisons azotées à la surface du PC. Or, la fonction époxy du GPTES (molécule présente dans le système A8) est connue pour réagir facilement avec les liaisons N-H selon la réaction suivante (Figure III-33).



Figure III-33: réaction époxy-amine

La formation de ces liaisons covalentes renforcent donc l'interface et permettent d'augmenter l'adhésion des films issus du sol A8-2 au PC.

En ce qui concerne les revêtements issus du sol A2-2 (Figure III-32), les endommagements sont plus marqués lorsque le PC est traité plasma N_2 : les fissures tendent à se transformer en éclats et sont beaucoup plus nombreuses que lorsque le PC n'est pas traité (à charge équivalente). Les mêmes observations peuvent être faites pour l'échantillon déposé sur PC plasma N_2/H_2 . En ce qui concerne la résistance à la rayure, la LC_1 diminue de 1.2N à 1N lorsque le PC est traité plasma N_2 ou N_2/H_2 . Cette diminution, même si elle est peu marquée, appuie la diminution d'adhésion des films issus du sol A2-2 lorsque le PC est traité plasma.

Pour expliquer la différence de comportement de ces échantillons, l'hypothèse la plus probable consiste à penser que les plasmas N_2 et N_2/H_2 transforment la chimie de surface du PC de sorte que les éventuelles liaisons covalentes qui existaient entre le PC non traité et le sol A2-2 ne peuvent plus se former lorsque le PC est traité plasma N_2 . Les analyses XPS ayant montré que les agents de démoulage étaient supprimés par les traitements plasma N_2 et N_2/H_2 , on peut donc fortement

souçonner, lorsque les dépôts sont réalisés sur PC non traité, que les éventuelles liaisons covalentes entre le substrat et les revêtements de type A2 se forment *via* les agents de démoulage.

Pour les revêtements issus du sol A8-2 déposés sur PC traité piranha, on note une amélioration de l'adhésion du revêtement au substrat, encore une fois caractérisée par des endommagements plus légers (à charge équivalente). En revanche, pour les revêtements issus du sol A2-2 déposés sur PC traité piranha, on observe, comme pour les autres traitements de surface, que l'adhésion n'est pas améliorée, en témoignent les endommagements plus importants obtenus à 1.6N, en comparaison du revêtement déposé sur PC non traité. Concernant le prétraitement à l'eau piranha, la présence d'acide sulfurique dans le protocole de préparation de la solution piranha étant non acceptable pour l'industriel, nous avons décidé d'arrêter l'étude d'échantillons déposés sur PC traité piranha.

Ainsi, seuls les prétraitements du PC par plasma sont étudiés dans la suite du manuscrit.

L'étude réalisée par scratch-test a permis de mettre en évidence que les prétraitements du PC ont un effet néfaste sur l'adhésion des revêtements issus du sol A2-2, contrairement aux revêtements issus du sol A8-2 pour lesquels l'adhésion est largement améliorée.

Double Cantilever Beam (DCB) :

Nous venons de voir que l'adhésion des revêtements au PC est très dépendante à la fois du sol utilisé et du traitement de surface subi par le substrat. Comme il l'a été précisé précédemment, une étude par scratch-test permet seulement de « classer » quantitativement l'intérêt des différents traitements. Pour mieux comprendre les phénomènes chimiques décrits et quantifier l'adhésion des films de façon découplée de la résistance à la rayure ainsi que de la dureté, nous avons mesuré l'énergie d'adhésion des films issus du sol A2-2 et du sol A8-2, déposés sur PC avec ou sans traitement plasma (air, N₂ ou N₂/H₂), par DCB.

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec le centre de recherche d'IBM Almaden ainsi que l'Université de Stanford, en Californie, sous la responsabilité du Dr Géraud Dubois et du Pr Reinhold Dauskardt (respectivement). Cette technique de DCB est peu utilisée et assez complexe : l'annexe 8 reprend le principe de la méthode et le protocole d'exploitation des courbes. En quelques mots, le DCB permet de déterminer l'énergie de fracture (G) entre un film et son substrat par cassure d'une éprouvette collée avec d'un côté le substrat revêtu et de l'autre un substrat nu. On obtient alors des graphes représentant la charge appliquée en fonction du déplacement entre les deux substrats (lors du décollement).

Il est à noter qu'après l'essai de DCB réalisé sur l'échantillon ayant donné la valeur de G la plus élevée, des analyses XPS ont été réalisées et ont montré que la fissure s'est bien propagée à la bonne interface PC/revêtement, de sorte que la géométrie des éprouvettes (dimensions et type de colle principalement) a été validée et utilisée pour tous les tests de DCB.

Les graphes des différents échantillons testés sont représentés sur la Figure III-34 pour les revêtements issus du sol A2-2 et sur la Figure III-35 pour les revêtements issus du sol A8-2.

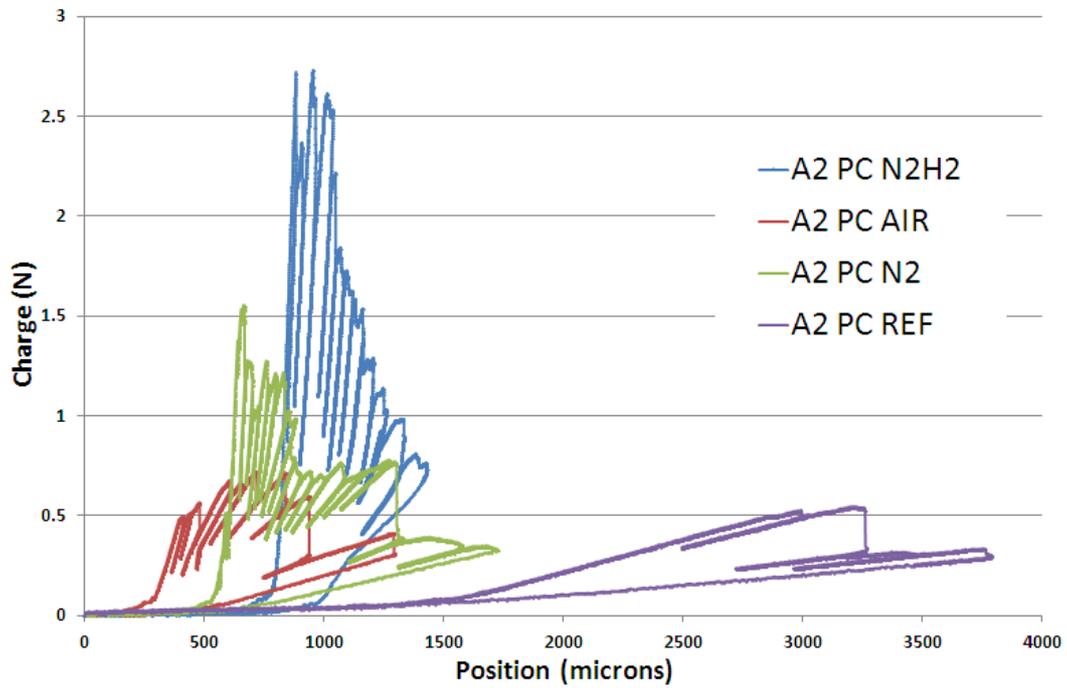


Figure III-34 : résultats de DCB obtenus sur des éprouvettes de PC avec différents prétraitements, revêtus du sol A2-2 déposé à $t=2j$, recuites 1h à 135°C

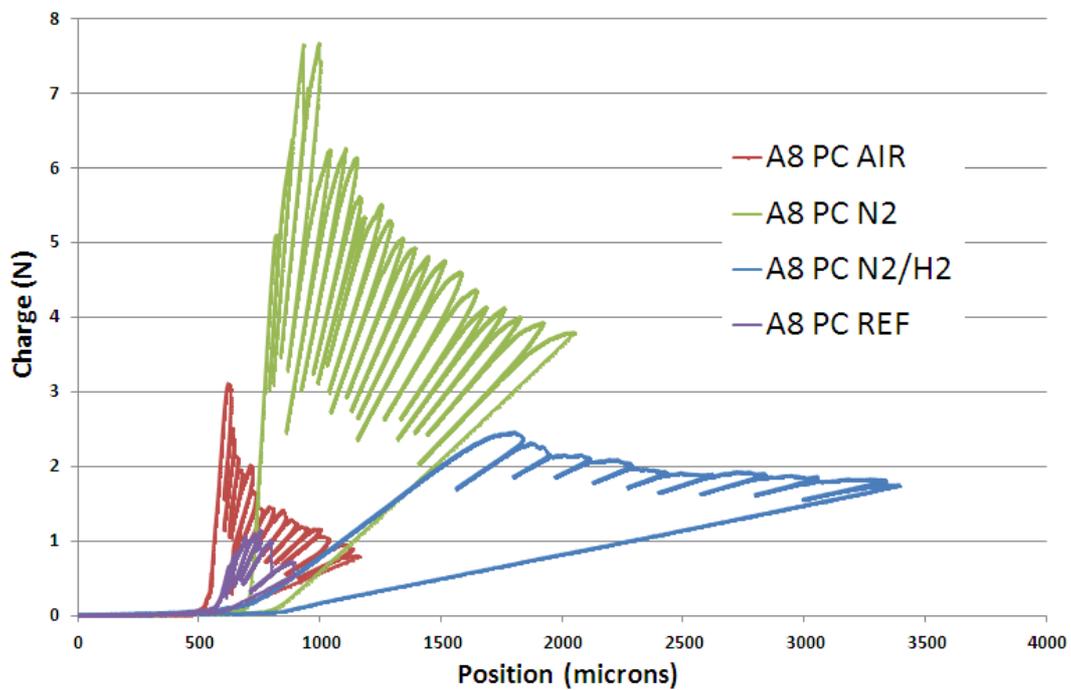


Figure III-35: résultats de DCB obtenus sur des éprouvettes de PC avec différents prétraitements, revêtus du sol A8-2 déposé à $t=2j$, recuites 1h à 135°C

Les valeurs d'énergie d'adhésion déterminées pour chaque échantillon (méthode de calcul décrite en annexe 8) sont regroupées dans le Tableau III-17.

Tableau III-17 : énergie d'adhésion des revêtements sur PC avec différents traitements de surface

| G (J/m ²) | PC non traité (ref) | PC plasma air | PC plasma N ₂ | PC plasma N ₂ /H ₂ |
|-----------------------|---------------------|---------------|--------------------------|--|
| Film issu du sol A2 | 3.2 ± 0.8 | 2.0 ± 0.8 | 1.9 ± 0.5 | 3.3 ± 0.6 |
| Film issu du sol A8 | 1.6 ± 0.8 | 3.7 ± 0.4 | 24 ± 3.8 | 21 ± 2 |

Avant de décrire le tableau, il est à rappeler que des valeurs de G inférieures à 2 J/m² sont caractéristiques d'une accroche purement mécanique du revêtement sur le substrat, tandis que des valeurs comprises entre 2 et 4 J/m² traduisent l'existence de liaisons covalentes à l'interface^[121].

A la lecture du tableau, on peut voir que les revêtements issus du sol A2-2 déposé sur PC traité plasma possèdent des valeurs de G identiques, voire même plus faibles que celle mesurée sur le même revêtement déposé sur un PC non traité. Ces prétraitements ne permettant pas d'obtenir des valeurs de G plus élevées que la référence, il est donc évidemment clair qu'ils n'ont pas d'effet bénéfique, voire qu'ils ont un effet négatif sur l'adhésion du revêtement. Ces observations sont en parfait accord avec les conclusions précédemment faites dans l'étude par scratch-test : la valeur de G supérieure à 2 J/m² pour l'échantillon sur PC non traité, contrairement à celles des échantillons déposés sur PC traité plasma air et N₂, inférieures à 2 J/m², montre que l'accroche covalente du revêtement déposé sur PC non traité devient purement mécanique lorsque le PC est traité plasma (au moins pour les plasmas air et N₂). Ces observations tendent à confirmer l'hypothèse avancée dans l'étude de scratch-test précédente, qui consiste à dire que l'on perd les liaisons covalentes entre film et substrat lorsque ce dernier est traité plasma, puisque ce traitement supprime les agents démoulants à la surface du PC, comme montré par les analyses XPS. Enfin, bien que la différence de valeur de G entre les échantillons déposés sur PC plasma air et N₂ d'une part et sur PC plasma N₂/H₂ d'autre part soit significative, il est assez difficile d'avancer une explication quant à ce comportement légèrement différent.

En ce qui concerne les revêtements issus du sol A8-2, l'effet inverse est observé : on part d'une valeur d'adhésion très basse pour l'échantillon sans traitement de surface, puis la valeur de G augmente un peu avec le traitement plasma air, et atteint des valeurs très élevées avec des plasmas N₂ et N₂/H₂. Pour le système A8-2, ces résultats sont également en excellent accord avec ceux obtenus par scratch-test.

Pour les échantillons issus du sol A8-2, la valeur de 1.6 J/m² mesurée sur le revêtement déposé sur PC non traité permet de dire que l'accroche est mécanique. En revanche, dès lors que le PC est traité plasma, l'énergie d'adhésion dépasse 2 J/m², ce qui signifie que l'on a formation de liaisons covalentes à l'interface substrat/revêtement. La réaction époxy-amine illustrée sur la Figure III-33 peut, encore une fois, expliquer la formation de liaisons covalentes entre le revêtement et le PC traité plasma air et la valeur de G de 3.6 J/m² qui en découle. En revanche, cela ne suffit pas à

expliquer comment des énergies d'adhésion aussi élevées ont été obtenues sur les échantillons déposés sur PC traité plasma N_2 ($G=24 J/m^2$) ou N_2/H_2 ($G=20.7 J/m^2$).

Des valeurs de G supérieures à $4 J/m^2$ peuvent potentiellement être obtenues, à condition d'avoir des déformations plastique proches de l'interface, au sein du PC et/ou du revêtement. Ces déformations plastiques constituent le phénomène qui explique au mieux ces valeurs de G très élevées obtenues sur des revêtements A8-2 déposés sur PC traité plasma N_2 ou N_2H_2 .

Effet du vieillissement du sol :

Il a été mis en évidence que la nature chimique du sol a un rôle important sur l'adhésion finale du film au PC. Nous avons, dans un premier temps, étudié l'effet de la maturation du sol (avant dip-coating), sans modifier la composition de nos systèmes A2-2 et A8-2. Cette étude n'a pu être réalisée que par scratch-test, l'accès au DCB n'étant pas trivial. Le sol A2-2 n'aboutissant à des revêtements transparents que pendant 4-5 jours après maturation, l'effet du vieillissement de ce sol n'a été réalisé qu'à deux moments différents : après 2 et 4 jours de vieillissement (Figure III-36). Pour le sol A8-2, une période plus longue a pu être étudiée, et les résultats sont donnés pour 2, 8 et 77 jours de vieillissement (Figure III-37). Les revêtements ont ensuite été recuits 1h à $135^\circ C$ pour A2-2, 2h à $120^\circ C$ pour A8-2. Pour les deux systèmes, les sols ont été déposés sur du PC sans traitement de surface.

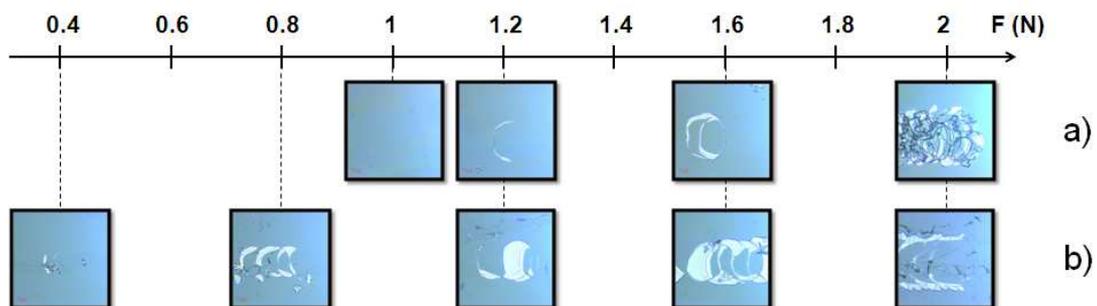


Figure III-36: résultats de scratch-test réalisés sur du PC non traité revêtu A2-2 déposé a) à $t=2j$ b) à $t=4j$ recuit 1h à $135^\circ C$

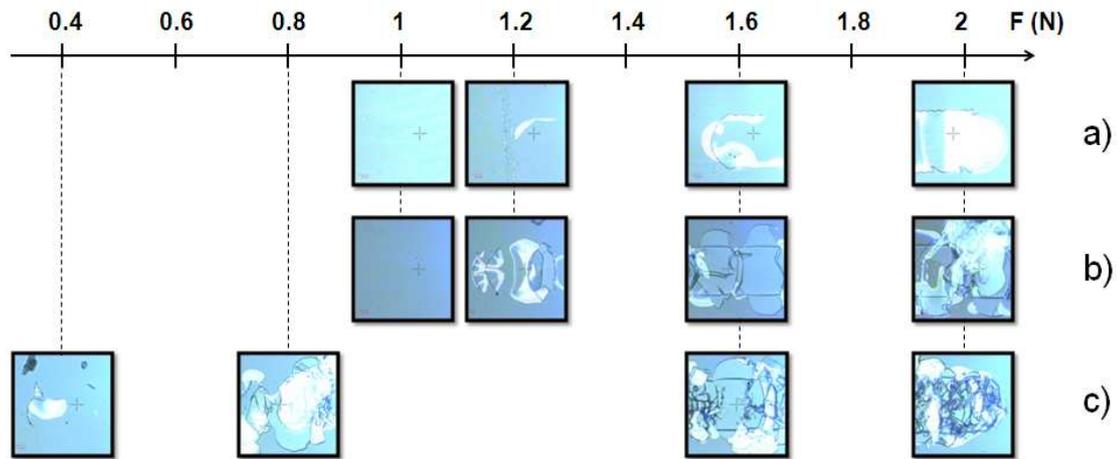


Figure III-37 : résultats de scratch-test réalisés sur du PC non traité revêtu A8-2 déposé a) à t=2j b) à t=8j c) à t=77j recuit 2h à 120°C

Au regard des Figure III-36 et Figure III-37, deux observations générales peuvent être faites. Pour les deux systèmes, on observe que les premiers endommagements surviennent pour des forces de plus en plus faibles au fur et à mesure que le sol vieillit. De plus, à charge égale, les endommagements sont bien plus intenses et imposants avec l'âge du sol qui augmente. Dans les deux cas, la résistance à la rayure et l'adhésion des revêtements diminuent donc avec l'âge du sol.

En effet, pour les revêtements issus du sol A2-2, la LC_1 passe de 1.2N à t=2j, à 0.4N lorsque le temps de vieillissement passe de 2 à 4 jours. La diminution de la résistance à la rayure est donc importante. Il est également flagrant que les endommagements sont plus intenses : on observe par exemple que les marques obtenues à 1.2N pour le système A2-2 à t=2j deviennent des éclats pour t=4j.

Pour les revêtements issus du sol A8-2, la LC_2 passe de 1.2N à t=2j ou 8j, à 0.4N pour t=77j. De plus, les éclats obtenus à 1.6N sont de plus en plus gros et imposants avec l'âge du sol. Pour ce second système on note également qu'à t=2j les endommagements sont localisés dans la zone sollicitée par l'indenteur alors qu'à partir de t=8j, les endommagements se propagent au-delà de cette zone. Ces observations mettent donc bien en évidence une baisse de l'adhésion des films au substrat avec le vieillissement du sol.

Trois phénomènes peuvent expliquer ces baisses de propriétés mécaniques.

Le premier concerne la réaction de condensation : avec le vieillissement des sols, la réaction de condensation avance, par conséquent des films de plus en plus réticulés sont déposés sur le PC. Beaucoup moins de liaisons sont alors possibles avec le substrat^[122] et l'adhésion des films s'en trouve diminuée. Ce phénomène s'applique surtout au système A2-2 puisque nous avons montré par DCB qu'il n'y avait pas de liens covalents entre le sol A8-2 et le PC non traité.

Le second phénomène concerne également la condensation : selon que cette réaction ait lieu dans le flacon (lors du vieillissement du sol) ou dans le four (en température) après dépôt du revêtement, les propriétés mécaniques conférées au revêtement peuvent être différentes. En particulier, la baisse de résistance à la rayure observée pour les revêtements issus des sols A2-2 et A8-2 avec l'augmentation

du temps de vieillissement du sol au moment du dépôt, montre que lorsque la réaction de condensation a déjà atteint un état avancé avant le dépôt du sol, les revêtements obtenus deviennent plus fragiles.

Le troisième phénomène concerne la viscosité des sols. En effet, la Figure III-17 nous a montré que la viscosité du système A8-2 augmente avec le temps et que l'épaisseur des films déposés augmente donc par la même occasion. En général, une augmentation de viscosité par l'ajout d'additifs conduit à une augmentation d'épaisseur de film et également de propriétés mécaniques lorsque l'adhésion est bonne^[112, 123]. Cependant dans notre cas l'augmentation de viscosité est due au vieillissement du sol, s'accompagnant d'une baisse d'adhésion et donc de propriétés mécaniques. Ce phénomène ne s'applique qu'au système A8-2 puisque nous avons montré que sur 4 jours la viscosité du système A2-2 et l'épaisseur des films n'évoluent pas de façon significative.

Ces expériences montrent donc que le vieillissement des sols (avant dépôt) entraîne une baisse de l'adhésion et de la résistance à la rayure des revêtements. Pour notre application, on privilégiera donc le dépôt de jeunes sols afin d'obtenir les meilleures performances mécaniques possibles.

Effet de la composition de la solution (différents ratios silanes/silice colloïdale) :

Toujours dans le but de synthétiser des films présentant les meilleures propriétés mécaniques, une nouvelle étude par scratch-tests a été menée sur des films préparés avec les systèmes A2 et A8 mais pour lesquels la composition a été modifiée : la proportion de charges (silice colloïdale) des revêtements change, tandis que la le taux de part inorganique reste constant au sein du réseau hybride. En effet, il est souvent reporté dans la littérature que la présence de charges permet une augmentation de la dureté^[102]. Ainsi, à taux de silice final constant, le ratio silanes/silice colloïdale a été modifié. L'ensemble du mode opératoire est détaillé en partie 2.1.3 du chapitre III. Des échantillons de PC revêtus des systèmes A2 ou A8 avec les différentes compositions détaillées dans le Tableau III-3 ont donc été préparés, et testés en scratch-test afin de mettre en évidence l'influence de l'origine de la silice (organoalcoxysilanes condensés ou silice colloïdale). Pour rappel, A2-1 et A8-1 sont les sols contenant le moins de silice colloïdale, puis la proportion augmente jusqu'aux sols A2-4 et A8-4, qui en contiennent le plus. Les résultats obtenus pour les films issus du système A2 sont représentés sur la Figure III-38, ceux obtenus sur les films issus du système A8 sur la Figure III-39. Les traitements plasma n'ayant d'influence positive que sur le système A8, seuls les substrats de PC utilisés pour le dépôt des sols de ce système sont prétraités plasma N₂.

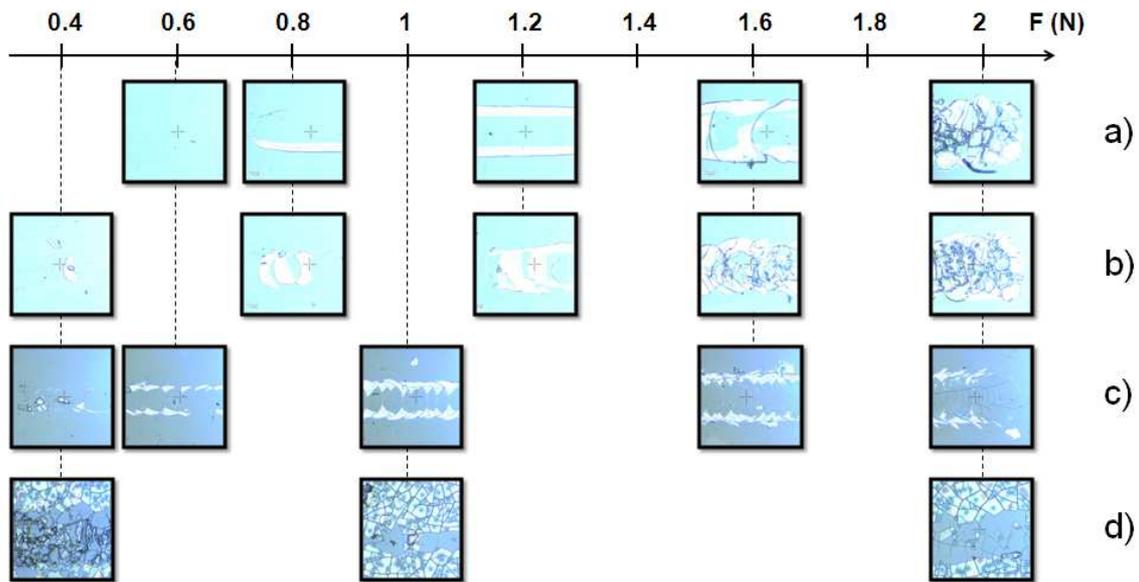


Figure III-38: résultats de scratch-tests réalisés sur du PC non traité revêtu de sols A2 avec différents ratios organoalcooxysilanes/silice colloïdale déposés à $t=4j$, recuits 2h à 120°C : a)A2-1 b)A2-2 c)A2-3 d)A2-4

Il est à noter que le film A2-4 (ligne d de la Figure III-38) est entièrement fissuré : les résultats de scratchs obtenus sur ce film n'ont donc pas pu être exploités.

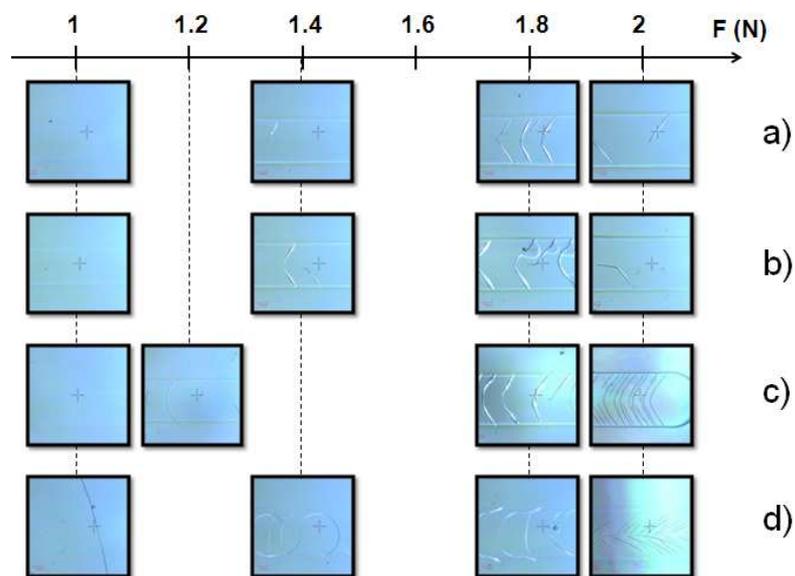


Figure III-39: résultats de scratch-tests réalisés sur du PC traité plasma N_2 revêtu de sols A8 avec différents ratios organoalcooxysilanes/silice colloïdale déposés à $t=2j$, recuit 2h à 120°C : a)A8-1 b)A8-2 c)A8-3 d)A8-4

En observant les Figure III-38 et Figure III-39, on observe la même tendance : les premiers endommagements apparaissent pour des charges légèrement inférieures lorsque le taux de silice colloïdale introduit dans le sol augmente (par exemple, la LC_1 baisse de 0.8N à 0.4N pour les films issus des sols A2-1 ou A2-2 respectivement, ou encore de 1.4N à 1.2N pour les films issus des sols A8-

2 ou A8-3 respectivement). Dans l'hypothèse où la résistance à la rayure doit augmenter avec la quantité de silice colloïdale (cette dernière étant plus dure que la silice provenant de la condensation des organoalcoxysilanes à 135°C^[124]) ces résultats ne semblent pas logiques : les films avec un taux de silice colloïdale important présentent ici une résistance à la rayure moins élevée.

Cependant d'autres facteurs peuvent entrer en jeu et expliquer cette évolution : on peut citer, entre autres, l'épaisseur du film, ou encore la fragilité du film. Pour le facteur « épaisseur », moins celle-ci est élevée, plus la contribution du substrat est importante. Ainsi, lorsque le revêtement est plus rigide que le substrat (ce qui est le cas pour tous nos échantillons), moins l'épaisseur du film est élevée, moins la résistance à la rayure de l'ensemble (substrat + revêtement) est élevée. Le facteur « fragilité », quant à lui, consiste à dire que lorsque le ratio silane/silice colloïdale diminue, la dureté du revêtement obtenu augmente, mais sa fragilité aussi peut potentiellement augmenter, et faire ainsi baisser la résistance à la rayure du revêtement.

Pour les différents films, l'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie (Tableau III-18).

Tableau III-18: Epaisseur des films issus de sols A2 ou A8 avec différentes compositions mesurées par ellipsométrie

| | A2-1 | A2-2 | A2-3 | A8-1 | A8-2 | A8-3 | A8-4 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Epaisseur (µm) | 2.43 | 2.44 | 1.93 | 3.11 | 2.78 | 1.75 | 1.22 |

A la lecture de ce tableau, on s'aperçoit que le facteur « épaisseur » ne s'applique pas vraiment pour le système A2 puisque les films A2-1 et A2-2 ont une épaisseur identique tandis que les résultats de scratches sont très différents. Le facteur « fragilité » semble donc pouvoir mieux expliquer la différence de résistance à la rayure : dans notre cas, on voit qu'un taux de silice colloïdale trop important (≥40%) fragilise fortement le revêtement puisque sa résistance à la rayure diminue. Cette observation est également appuyée par le revêtement A2-4 qui, sans subir aucune sollicitation, présente déjà de nombreuses fissures.

En revanche pour le système A8, l'épaisseur des films décroît de façon nette avec le taux de silice colloïdale qui augmente : la silice colloïdale étant en solution dans l'eau (extrait sec de 20%wt), le taux de dilution des sols augmente légèrement quand on augmente le taux de silice colloïdale, ce qui implique une diminution de la viscosité des sols et donc une diminution de l'épaisseur des films déposés. Ce facteur « épaisseur » joue donc probablement ici un rôle important vis-à-vis des différences de résistance à la rayure observées. Ce premier facteur n'est pas le seul à intervenir et est probablement couplé au facteur « fragilité ».

Ces expériences montrent l'existence d'un taux de silice colloïdale optimum (à ajouter lors de la synthèse des sols) : en effet, ces charges sont indispensables pour conférer une dureté élevée au revêtement, mais nous avons montré qu'elles conduisent également à la fragilisation de ce dernier.

Effet des conditions de recuit :

Enfin, à composition chimique et maturation des sols constantes, un dernier facteur peut avoir un rôle important sur les propriétés mécaniques des films hybrides : il s'agit bien sûr du traitement thermique intervenant après le dépôt du sol. Ainsi, des échantillons de PC revêtus du système A2-2 ayant subi différentes conditions de recuit (en termes de durée et de température) ont été préparés, et testés en scratch-test afin de voir l'influence de ces paramètres. Les deux températures testées correspondent à celles habituellement utilisées pour les recuits, soit 120°C et 135°C. En ce qui concerne les temps de cuisson, nous sommes également partis des durées habituellement utilisées (2h pour 120°C, 1h pour 135°C) et nous avons ensuite testé des durées plus courtes (1h et 30 minutes pour 120°C, 30 minutes pour 135°C). Les résultats sont donnés en Figure III-40.

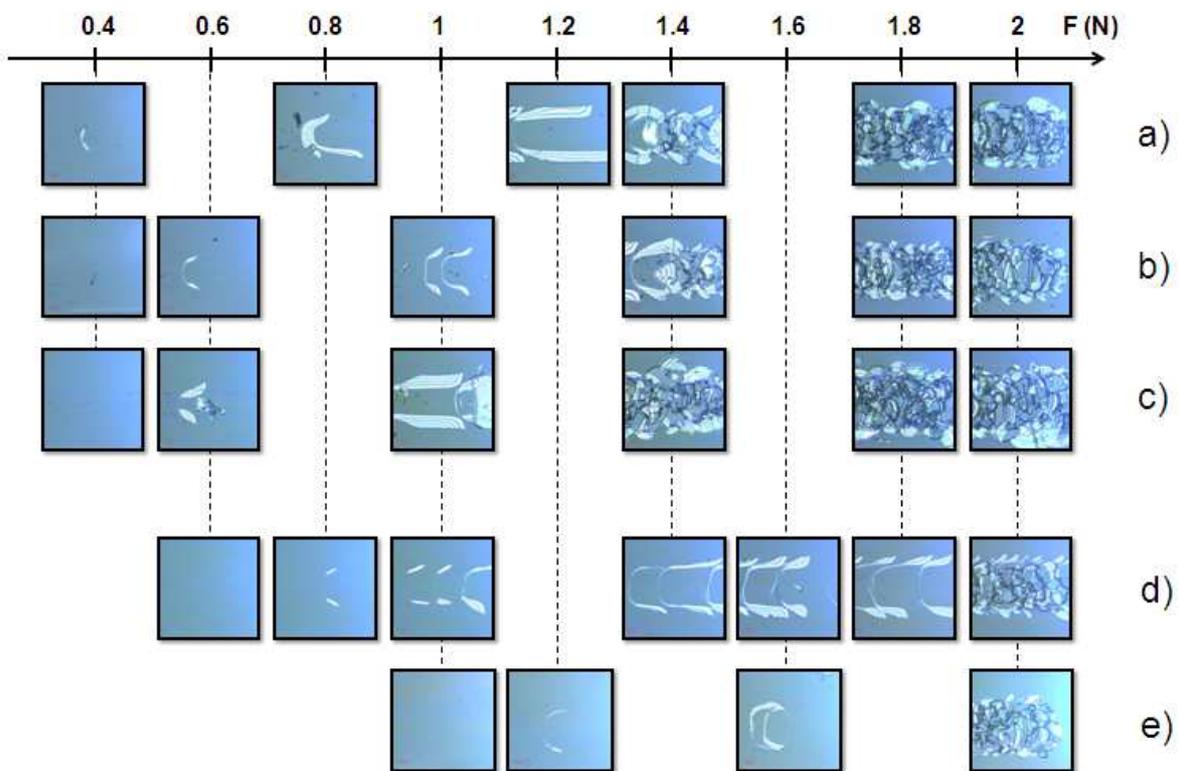


Figure III-40 : résultats de scratch-tests réalisés sur du PC revêtu du sol A2-2 déposé à $t=2j$ ayant subi un recuit thermique de a) 30min à 120°C b) 1h à 120°C c) 2h à 120°C d) 30min à 135°C e) 1h à 135°C

En observant les lignes a, b et c de la Figure III-40, qui montrent les résultats de scratch-test pour un recuit à 120°C avec des durées différentes, on observe un effet très léger : la LC_1 passe de 0.4N pour le recuit de 30 minutes à 0.6N pour le recuit d'1h ou 2h. En ce qui concerne les recuits à 135°C (lignes d et e de la Figure III-40), l'effet de la durée de recuit est nettement plus marqué : la LC_1 passe de 0.8N pour le recuit de 30 minutes à 1.2N pour celui d'1h. Il est donc clair que la résistance à la rayure augmente avec la durée de recuit qui augmente.

La comparaison des lignes a) et d) de la Figure III-40 (recuit de 30 minutes) ou des lignes b) et e) de la même figure (recuit d'1h), permet d'observer l'effet de la température de recuit. On note que l'effet est plus marqué que celui de la durée de recuit : lorsqu'on augmente la température de 120°C à 135°C la LC_1 passe de 0.4 à 0.8N pour le recuit de 30 minutes, et de 0.6N à 1.2N pour le recuit d'1h.

L'amélioration de ces propriétés mécaniques s'explique par le taux d'avancement de réticulation du réseau, connu pour augmenter d'autant plus que la durée de recuit est longue, et d'autant plus rapidement avec la température de recuit qui augmente^[125]. Dans notre cas, l'augmentation de température et de durée de recuit permet d'augmenter la résistance à la rayure du revêtement, tout en limitant sa fragilisation.

D'une façon générale, dans la gamme de température supportée par le PC, la résistance à la rayure des revêtements s'améliore avec la température et la durée de recuit qui augmentent.

Dureté

L'observation de résultats de scratch-test donne une première idée de la dureté des films, liée à la résistance à la rayure. Des mesures par nanoindentation et par DMA ont été réalisées pour compléter ces premiers résultats et évaluer la dureté et le module de Young des films, de façon quantitative.

Les expériences de nanoindentation ont été réalisées en collaboration avec le centre de recherche IBM Almaden (Californie), sous la responsabilité de W. Volksen. L'annexe 9 explique en détail le principe de la technique et l'exploitation des mesures.

Les essais de nano-indentation ont été réalisés en utilisant sept charges différentes : 7, 10, 13, 16, 19, 22 et 25 μ N. Pour chaque force, sept cycles de charge/décharge sont réalisés. Pour chaque cycle, une courbe représentant la charge appliquée en fonction de la profondeur de contact de la pointe est enregistrée. Pour notre étude, une pointe en diamant de type « cube-corner » a été utilisée (Figure III-41).

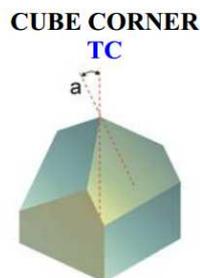


Figure III-41: schéma d'une pointe de type "cube-corner" ($a=35.26^\circ$)

Les mesures de dureté et de module de Young sont ensuite déterminées par l'aire de l'empreinte laissée par la pointe dans le matériau, et l'analyse de la partie « décharge » de la courbe enregistrée.

Des films issus des systèmes A2 et A8 avec différentes compositions (rappelées dans le Tableau III-3) déposés à $t=2j$ ont été testés. Les films préparés à partir des compositions A2-4 et A8-4 n'ont pas pu être testés à cause de la présence de nombreuses fissures dans le film pour A2-4, et à cause d'une épaisseur trop faible pour A8-4 ($1.22\mu\text{m}$, trop proche de la valeur limite d'un micron nécessaire à la réalisation de la mesure).

La Figure III-42 montre les courbes de nanoindentation obtenues sur les films préparés pour les deux compositions classiquement étudiées : A2-2 (gauche) et A8-2 (droite).

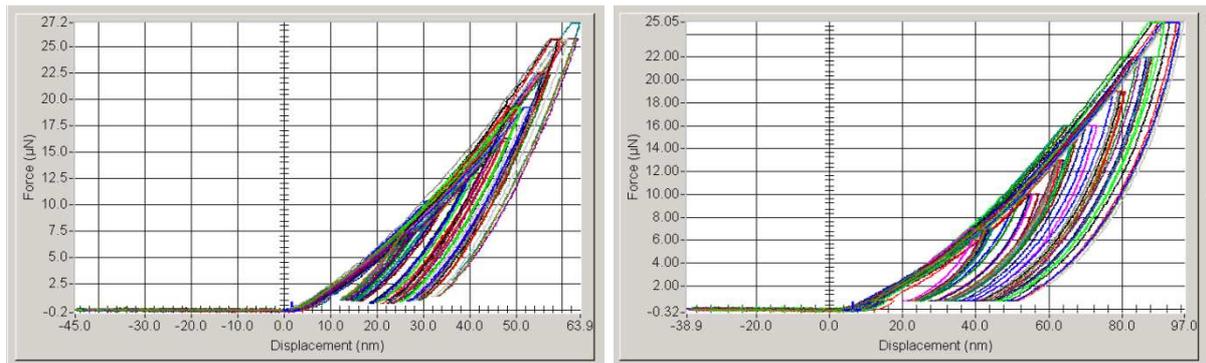


Figure III-42 : courbes de nanoindentation obtenues sur le film issu du sol A2-2 (gauche) et sur le film issu du sol A8-2 (droite) déposés à $t=2j$.

Les courbes obtenues sont typiques de la nanoindentation : on part d'une force et d'une profondeur de contact nulles, puis on charge l'échantillon, on reste 5 secondes à la charge maximale, avant de le décharger jusqu'à une force nulle. On observe alors que la profondeur de contact n'est, elle, plus nulle : une empreinte résiduelle est laissée par l'indenteur dans l'échantillon. La détermination de l'aire de cette empreinte et l'analyse de la partie linéaire de la décharge (tout début de la courbe de décharge) sont ensuite nécessaires pour pouvoir remonter à la dureté H et au module de Young E_c de l'échantillon. Ces deux grandeurs H et E_c sont déterminées pour chaque charge. Puis, le tracé de chaque grandeur en fonction de la profondeur de contact est réalisé (Figure III-43).

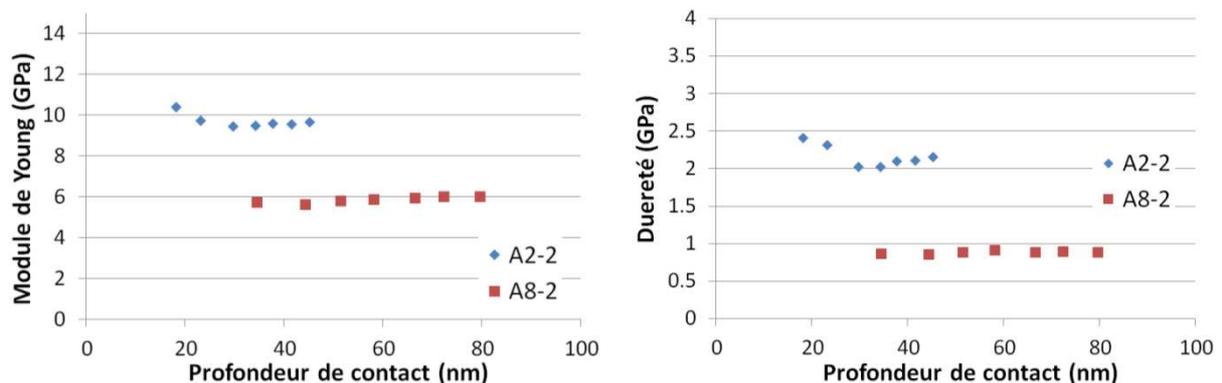


Figure III-43: Module de Young (gauche) et dureté (droite) en fonction de la profondeur de contact des films issus des sols A2-2 et A8-2 sur PC.

Les courbes de la Figure III-43 étant des droites de coefficient directeur quasi-nul, la dureté et le module de Young sont donc identiques aux différentes charges testées, signe que seul le revêtement est sollicité (et qu'il est homogène dans son épaisseur) et qu'il n'y a donc pas de contribution du substrat. Cette observation semble logique puisque l'ordre de grandeur des épaisseurs sollicitées (20-80nm) est très largement inférieur au dixième de l'épaisseur des films (2-3 microns) à partir duquel on peut négliger la contribution du substrat^[126].

Ainsi, on obtient un module de Young E_c de 9.5 GPa pour le film issu du sol A2-2, et 6 GPa pour celui issu du sol A8-2. Comme expliqué dans l'annexe 9, on peut ensuite calculer le module réduit E_r pour chacun des films, afin de s'affranchir de la contribution de l'indenteur : on obtient alors 9.6 GPa pour le film issu du sol A2-2 et 6 GPa pour le film issu du sol A8-2. Dans la suite du manuscrit, le module de Young réduit des différents échantillons testés sera directement donné. La valeur de module d'Young du système A2-2 est en bon accord avec celle reportée par Ferchichi *et al.* de 11.6 GPa pour un système assez proche, également composé de MTES et de silice colloïdale^[127].

En premier lieu, on note que pour les deux revêtements, les valeurs de module de Young sont supérieures à celle du PC de référence puisque le module d'Young de ce dernier a été déterminé par DMA à 1.6 GPa (cf. Figure III-5 du chapitre III, §1.2).

Ensuite, la différence de module entre les films issus des deux sols A2-2 et A8-2 peut à nouveau s'expliquer par la composition des sols utilisés : le sol A2-2 contient un taux de silice colloïdale plus important que le sol A8-2. De plus, la part organique de ce dernier est plus imposante que celle du sol A2-2. Or, il est reconnu que la présence de fonctions organiques au sein d'un réseau de silice abaisse les performances mécaniques de ce dernier.

En ce qui concerne la dureté, la Figure III-43 nous apprend que la dureté des revêtements issus des sols A2-2 ou A8-2 est respectivement de 2.2GPa et 0.9GPa. Ces valeurs sont une nouvelle fois supérieures à celle du PC non revêtu, évaluée à 0.17GPa également par nanoindentation^[128]. La valeur de dureté de 2.2 GPa pour le système A2-2 est à nouveau en excellent accord avec la valeur reportée par Ferchichi *et al.* de 2.1 GPa.

Concernant ces valeurs de dureté, la même tendance que pour le module de Young est observée : le revêtement issu du sol A2-2 est beaucoup plus dur que celui issu du sol A8-2, ce qui s'explique aussi par la composition plus riche en silice colloïdale.

Ces observations, qui découlent des essais de nanoindentation, sont en excellent accord avec ce qui avait été pressenti de façon qualitative par scratch-test.

Des mesures supplémentaires ont été réalisées sur des films issus des systèmes A2 et A8 présentant différents ratios organoalcoxy-silanes/silice colloïdale. Le Tableau III-19 regroupe les résultats de nanoindentation obtenus pour les films avec différentes compositions.

Tableau III-19 : module d'Young et dureté des films issus des systèmes A2 et A8 avec différentes compositions, obtenus par nanoindentation

| Incertitudes : $\pm 0.1^\circ$ | A2-1 | A2-2 | A2-3 | A8-1 | A8-2 | A8-3 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| % SiO ₂ coll. | 20 | 40 | 50 | 10 | 20 | 30 |
| E (GPa) | 5.5 | 9.6 | 10.1 | 4.6 | 6.0 | 8.3 |
| H (GPa) | 1.3 | 2.2 | 2.4 | 0.8 | 0.9 | 1.3 |

Pour chaque système, les valeurs du module d'Young ainsi que la dureté augmentent avec le taux de silice colloïdale qui augmente. La Figure III-44 représente ces deux grandeurs en fonction du taux de silice colloïdale afin de pouvoir comparer les propriétés des deux systèmes à taux de silice colloïdale identique.

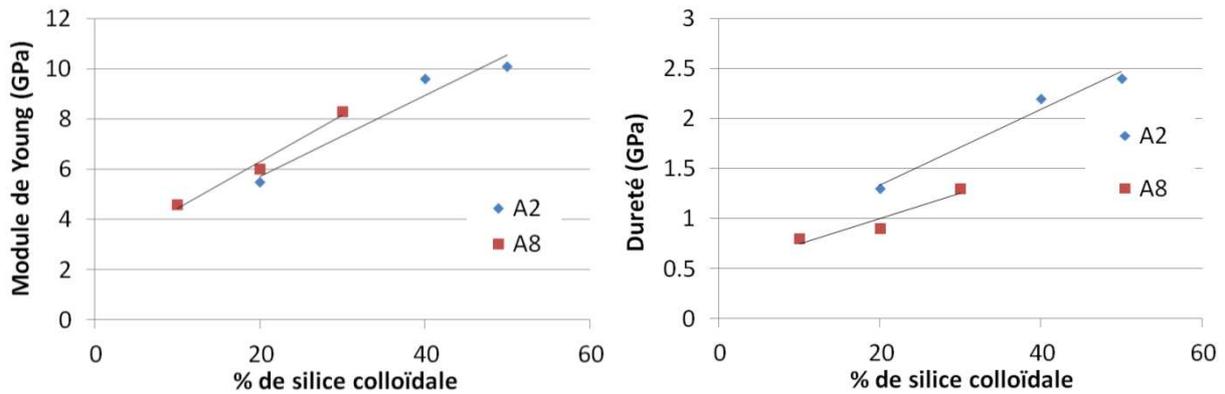


Figure III-44 : Module de Young (gauche) et dureté (droite) des systèmes A2 et A8 en fonction du taux de silice colloïdale

Le module d'Young ainsi que la dureté augmentent de façon linéaire avec le taux de silice colloïdale contenu dans chaque système. Alors que la dureté est dans l'ensemble légèrement supérieure pour le système A2, le module d'Young est quasi-identique pour les deux systèmes. La différence de dureté peut s'expliquer ici aussi par la partie organique du système A8 plus importante que celle du système A2.

La détermination du module de Young de certains échantillons a également été réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA), en fonction de la température. Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes sur les conseils avisés du Pr. Stéphane Benayoun. La gamme de température étudiée va de la température ambiante à 125°C, afin de ne pas dépasser la température de transition vitreuse du PC. Ces mesures ont permis de suivre l'évolution du module de Young en température, c'est-à-dire dans des conditions qui se rapprochent des conditions d'utilisation réelle du cuiseur-vapeur (proche de 100°C). Les résultats ont également pu être comparés avec les valeurs trouvées par nanoindentation (à température ambiante). La Figure III-45 illustre les résultats obtenus sur les revêtements issus des sols A2-2 et A2-8.

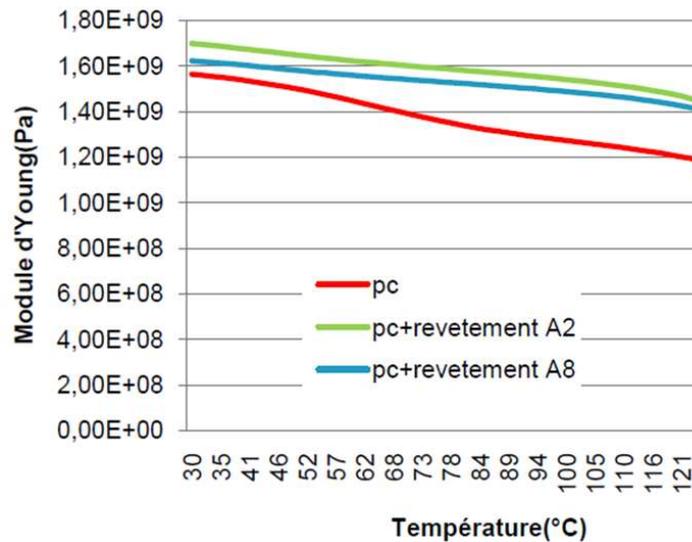


Figure III-45 : module de Young du PC seul, et du PC revêtu du système A2-2 ou A8-2

Sur le graphe présenté en Figure III-45, on peut voir que la courbe mesurée sur le PC nu est placée en dessous de celles obtenues sur les échantillons revêtus. Ceci signifie que le module de Young du PC revêtu est supérieur à celui du PC de référence, quelle que soit la température. Cela confirme une fois encore que le revêtement permet de rigidifier le PC. On observe également que la courbe obtenue sur l'échantillon A2-2 est plus haute que celle obtenue sur l'échantillon A8-2, signifiant que le revêtement issu du système A2-2 est plus rigide que celui issu du système A8-2. Ce résultat attendu s'explique une fois de plus par la nature de la composition des sols A2-2 et A8-2 et sont en bon accord avec ceux obtenus par nanoindentation.

Lorsque la température augmente, le module de Young du PC, avec ou sans revêtement, chute. L'épaisseur du revêtement étant très faible en comparaison de celle du substrat, le module de chaque échantillon est globalement régi par celui du PC, ce qui explique l'évolution identique décroissante du module de Young de tous les échantillons. Le PC étant un polymère thermoplastique, ses chaînes gagnent en mobilité avec la température, baissant la rigidité du matériau et donc son module de Young.

En modélisant les échantillons avec le modèle de Kelvin, on peut retirer la contribution du PC et observer l'évolution du module de Young intrinsèque à chaque revêtement, comme illustré sur la Figure III-46.

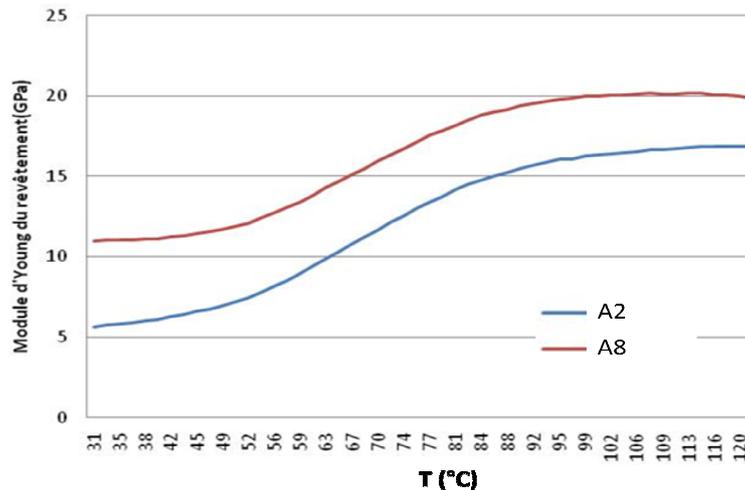


Figure III-46 : module de Young intrinsèque des revêtements issus des systèmes A2-2 ou A8-2 (sans contribution du PC) en fonction de la température.

L'observation des courbes tracées sur la Figure III-46 permet de voir que, contrairement au PC, le module de Young des revêtements augmente avec la température. La montée en température constitue un second recuit, qui provoque probablement la réticulation des fonctions silanols ou des fonctions organiques résiduelles n'ayant pas réagi lors du premier recuit à 135°C. On peut aussi penser que la montée en température « sèche » l'échantillon, en désorbant d'éventuelles molécules d'eau ou de solvant piégées dans le revêtement.

Enfin, il est à noter que les valeurs de module de Young à température ambiante pour le revêtement issu du sol A2-2 (≈ 11 GPa) et celui issu du sol A8-2 (≈ 5.5 GPa) sont en excellent accord avec les valeurs déterminées par nanoindentation (9.6 GPa et 6 GPa respectivement).

Les mesures par nanoindentation ont montré que la dureté H et le module de Young E des revêtements issus des sols A2 ou A8 sont toujours supérieurs à ceux du PC nu. Ensuite, pour un même taux de silice colloïdale, le système A2 aboutit à des revêtements plus durs que le système A8. Au sein d'un même système, E et H augmentent de façon linéaire avec le taux de silice colloïdale qui augmente, traduisant une homogénéité de composition au sein de nos revêtements. Les expériences de DMA ont permis de valider les valeurs de E mesurées par nanoindentation à température ambiante, et les mesures en température ont permis de montrer que le module de Young des revêtements augmente avec la température.

Porosité

Lors de la définition du cahier des charges pour le revêtement déposé sur PC, nous avons vu que l'un de ses rôles principaux est d'éviter l'hydrolyse du polymère lors de l'utilisation du cuiseur-vapeur. En effet, agissant comme barrière de diffusion à la vapeur d'eau, le revêtement doit protéger le substrat de tout vieillissement prématuré, en particulier de toute restitution de bisphénol A. Ainsi, la préparation d'un revêtement dense (non poreux) est hautement préconisée pour limiter au maximum sa perméabilité. Dans ce contexte, il nous a donc semblé intéressant de pouvoir évaluer la

porosité d'une part, et la densité d'autre part des revêtements, afin de déterminer s'ils peuvent servir de barrière de diffusion au bisphénol A et/ou à la vapeur d'eau. Trois techniques complémentaires ont été utilisées : l'électrochimie, qui informe sur le taux de porosité débouchante des échantillons, l'ellipsométrie spectroscopique, qui permet d'obtenir un volume poreux ainsi qu'une distribution de taille de pores, et la réflectivité des rayons X, qui permet de quantifier la densité *via* une valeur de densité électronique.

Taux de porosité par électrochimie :

Cette étude a été réalisée au laboratoire MATEIS (INSA de Lyon) sous les conseils avisés du Dr Philippe Steyer. Cette technique, dont le principe est donné en annexe 10, repose sur des mesures de courant de corrosion^[129]. Pour une analyse facilitée, il est bon que le substrat soit conducteur et que le revêtement soit isolant. Dans notre cas, la silice hybride qui constitue le revêtement est bien isolante, en revanche le PC n'est pas conducteur. Pour ces mesures, nous avons donc remplacé ce dernier par un acier doux (acier E24) comme substrat conducteur, et réalisé des dépôts dans des conditions strictement identiques à celles utilisées sur PC. Pour l'interprétation des résultats, nous devons faire l'hypothèse que les revêtements sont similaires. Il est évident que l'interface est différente mais des mesures par scratch-test ont montré une bonne adhésion des revêtements sur acier (présence de fissures mais pas d'éclats). Pour accréditer cette hypothèse, des mesures d'épaisseur ainsi que des observations MEB ont été réalisées sur des échantillons d'acier revêtus et aucune différence n'a été identifiée par rapport aux revêtements déposés sur PC.

Des revêtements issus des sols A2-2 et A8-2 ont ainsi été déposés sur acier doux (E24) préalablement poli miroir afin de s'assurer que l'état de surface initial du substrat soit reproductible. Trois vieillissements de sols (2, 3 et 6 jours) ainsi que trois recuits différents ont ensuite été testés : séchage à l'air ambiant, recuit d'1h à 135°C ou recuit d'1h à 300°C. Ce dernier recuit serait évidemment impossible à réaliser sur PC puisque la température est très largement au-dessus de sa T_g , mais il est particulièrement intéressant à étudier pour pouvoir observer l'effet de la température sur nos films. Ces échantillons, ainsi que des substrats référence d'acier non revêtu mais ayant chacun subi un des traitements thermique étudiés, ont ensuite été analysés par méthode électrochimique.

La Figure III-47 représente les diagrammes intensité-potentiel obtenus pour les échantillons issus des systèmes classiques A2-2 et A8-2, déposés à $t=2j$, et recuits 1h à 135°C. Le diagramme de la référence (acier nu avec le même recuit) a également été reporté.

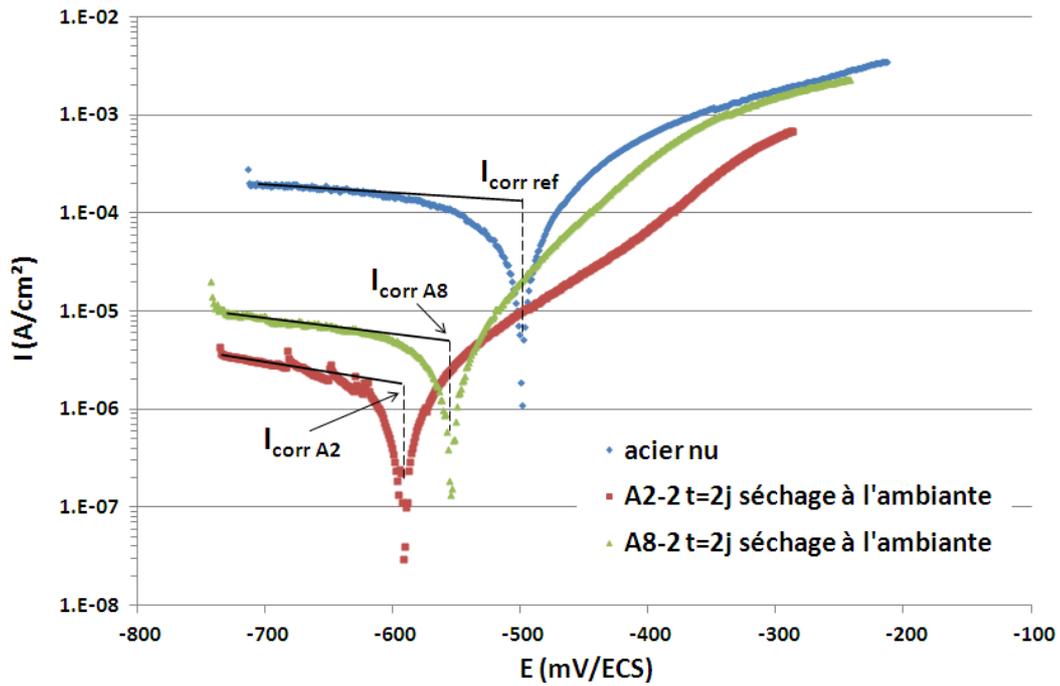


Figure III-47 : diagramme intensité-potential des échantillons d'acier revêtus des systèmes A2-2 ou A8-2 à t=2j avec un séchage à température ambiante ainsi que de la référence (acier nu)

Comme cela est explicité en annexe 10, ces diagrammes nous permettent de déterminer la valeur du courant de corrosion de chaque échantillon : on a $I_{corr ref} = 164.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $I_{corr A2-2} = 3.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $I_{corr A8-2} = 6.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le taux de porosité étant défini comme le rapport du courant de corrosion du substrat revêtu I_{corr} sur celui du substrat nu $I_{corr ref}$, on en déduit le taux de porosité de chaque revêtement :

$$p_{A2-2} = 3.35/164.1 = 2,1\%$$

$$p_{A8-2} = 6.78/164.1 = 4.1\%$$

Le taux de porosité de quelques pourcents mesuré sur des échantillons sans recuit est de bon augure pour obtenir des échantillons très peu poreux après recuit.

Le Tableau III-20 ci-dessous regroupe les valeurs de courant de corrosion ainsi que le taux de porosité mesurés sur l'ensemble des échantillons issus des mêmes systèmes A2-2 et A8-2, déposés à t=2j, en fonction du recuit thermique.

Tableau III-20 : taux de porosité des revêtements issus des systèmes A2-2 ou A8-2 déposés à t=2j, en fonction de différents recuits thermiques

| | REF | A2-2 t=2j | | A8-2 t=2j | |
|-------------------------|--|--|-------------|--|--------------|
| | $I_{corr ref}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | p | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | p |
| Séchage à l'air ambiant | 164.1 | 3.35 | 2.1% | 6.78 | 4,1% |
| 135°C 1h | 80.2 | 0.89 | 1.1% | 1.26 | 1.6% |
| 300°C 1h | 112.7 | 3.84 | 3.4% | 33 | 29.3% |

Pour les deux systèmes, le taux de porosité p le plus faible est obtenu pour le recuit d'1h à 135°C. En effet, il est environ deux fois plus faible que lorsque le revêtement est séché à l'air ambiant, et encore beaucoup plus faible que lorsque la température de recuit est augmentée à 300°C.

La diminution de porosité observée pour le recuit à 135°C illustre le fait qu'un recuit en température permet une réticulation avancée du réseau de silice, aboutissant à un réseau compact présentant très peu de pores.

En revanche, lorsque la température est trop élevée, comme c'est le cas à 300°C, la partie organique des revêtements commence à se dégrader et induit des défauts dans la couche, créant ainsi de la porosité. Cette dernière est mesurée sept fois supérieure pour le revêtement issu du sol A8-2 par rapport au revêtement issu du sol A2-2. Le volume organique étant plus important pour le système A8 (par la nature des organoalcoxy-silanes ainsi que par la quantité introduite), cette valeur ne paraît pas aberrante. Ces mesures permettent donc de mettre en évidence l'existence d'une température de recuit maximale à ne pas dépasser afin de ne pas abîmer les parties sensibles du revêtement, à savoir les fonctions organiques.

Dans notre cas, la température de recuit étant limitée par la T_g du PC, nous ne pouvons dépasser 135°C. Le taux de porosité des revêtements ne dépassant pas 2% après recuit à cette température, nous pouvons donc en conclure que les revêtements sont très peu poreux. Ces premiers résultats sont de bon augure pour l'obtention d'un revêtement protecteur de l'hydrolyse du PC et donc évitant la diffusion de la vapeur d'eau et/ou la restitution de molécules de bisphénol A.

Après l'effet du recuit, l'effet du vieillissement du sol sur le taux de porosité a été étudié par électrochimie. Des revêtements issus des systèmes A2-2 et A8-2 ont été déposés à 2, 3 et 6 jours avant de subir un recuit d'1h à 135°C. Le Tableau III-21 regroupe les résultats obtenus sur ces échantillons.

Tableau III-21 : taux de porosité des revêtements issus des systèmes A2-2 ou A8-2 déposés à différents temps de vieillissement, puis recuits 1h à 135°C.

| | REF | A2-2, TT 135°C 1h | | A8-2, TT 135°C 1h | |
|------|----------------------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| | $I_{corr\ ref}$ ($\mu A/cm^2$) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | p | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | p |
| t=2j | 80.2 | 0.89 | 1.1% | 1.26 | 1.6% |
| t=3j | 80.2 | 0.57 | 0.7% | 1.51 | 1.9% |
| t=6j | 80.2 | 0.65 | 0.8% | 1.95 | 1.2% |

A la lecture du tableau, le taux de porosité des revêtements d'un même système déposé à différents temps de vieillissement, varie très peu : proche de 1% pour le système A2-2 et de 1.5% pour le système A8-2. Les faibles variations de porosité observées ne sont pas significatives. La formation des pores est donc indépendante de l'état de condensation du sol lors du dépôt sur le substrat.

Pour tous les échantillons testés, on observe que la porosité du système A8-2 est systématiquement légèrement supérieure à celle du système A2-2. Cela peut s'expliquer par le volume important de la

partie organique du système A8-2 qui peut gêner la réticulation du réseau de silice et donc aboutir à la formation de quelques défauts qui font augmenter légèrement la porosité.

Il est à noter que l'information apportée par cette technique consiste en une valeur de porosité ouverte globale présente dans le film. En revanche, aucune information sur la taille, la distribution de taille et la répartition des pores ne peut être obtenue. Ces informations seront accessibles *via* d'autres techniques complémentaires.

Distribution de tailles de pores par ellipsométrie :

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique assez complexe d'analyse optique particulièrement adaptée pour l'étude de films en couche mince (cf. annexe 11). Elle permet, entre autres, d'obtenir des informations sur l'épaisseur et la porosité de la couche *via* la mesure de son indice de réfraction.

Grâce à une collaboration avec le docteur Cédric Boissière du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée (Université Paris 6), nous avons pu réaliser des mesures par ellipsométrie spectroscopique, dans le but d'obtenir des informations sur le nombre et la taille des pores présents dans le film. Ainsi, des échantillons issus des systèmes A2-2 et A8-2 déposés à $t=2j$ avec un recuit d'1h à 135°C, ont été analysés. Les graphes reportés sur les Figure III-48 et Figure III-49 renseignent sur l'évolution de l'indice de réfraction (n) et sur l'épaisseur du revêtement en fonction du taux d'humidité (RH) pour les revêtements issus respectivement des sols A2-2 et A8-2.

Il est important de noter que l'adsorbat utilisé pour les mesures dépend de l'hydrophilie de la surface de l'échantillon. EN effet, il faut s'assurer que l'adsorbat mouille correctement le revêtement avant toute analyse. Ainsi, pour le revêtement issu du système A2-2 qui présente un angle de contact à l'eau supérieur à 90°, c'est l'éthanol qui a été utilisé comme adsorbat. Pour le revêtement issu du système A8-2, l'angle est inférieur à 90° et l'eau est utilisé comme adsorbat.

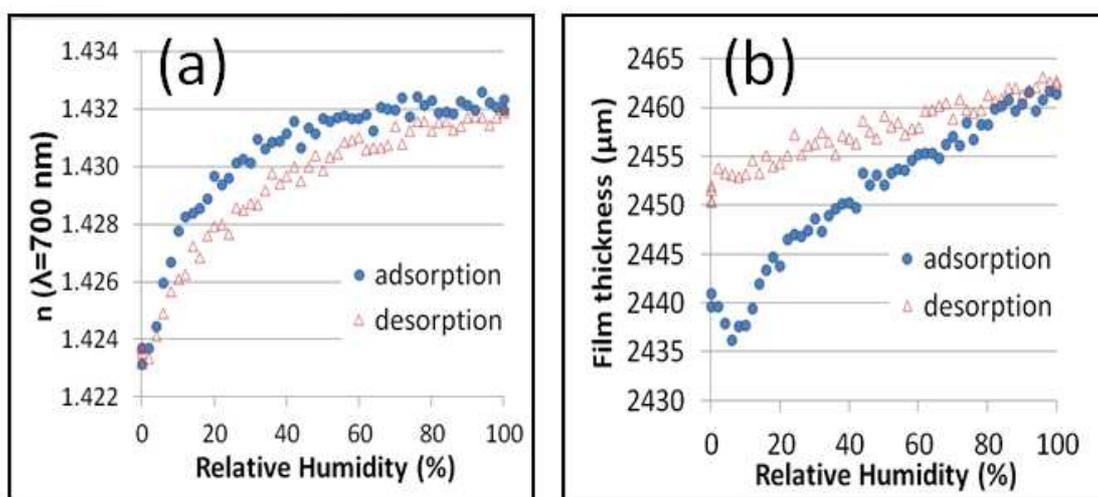


Figure III-48 : (a) indice de réfraction (b) épaisseur du revêtement issu du système A2-2 déposé à $t=2j$ en fonction de RH, obtenus par ellipsométrie spectroscopique

L'indice de réfraction du revêtement issu du système A2-2 se situe autour d'1.42-1.43 en fonction RH. L'indice de réfraction de la silice pure étant d'1.45-1.46 et les plus hauts indices de réfraction de silice hybride reportés dans la littérature se situant autour d'1.5-1.6^[130,131,132], on peut raisonnablement penser que le revêtement issu du système A2-2 a une densité assez élevée. Cette information est confirmée par l'augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de l'humidité relative : en effet, lorsque le revêtement est poreux, l'adsorbat entre dans les pores et l'épaisseur du film n'augmente pas. L'augmentation d'épaisseur observée ici est due à l'accumulation d'eau à la surface de l'échantillon, signe que le taux de porosité du revêtement est très faible. En utilisant le modèle BEMA (Approximation de Milieu Effectif de Bruggemann)^[133], on peut estimer le volume poreux total débouchant à moins d'1%. L'indice de réfraction augmentant fortement entre 0% et 50% d'humidité relative, avant de se stabiliser, on peut donc affirmer que le revêtement est microporeux (diamètre de pores < 2nm). Ces mesures par ellipsométrie confirment donc la faible valeur de porosité pressentie par électrochimie.

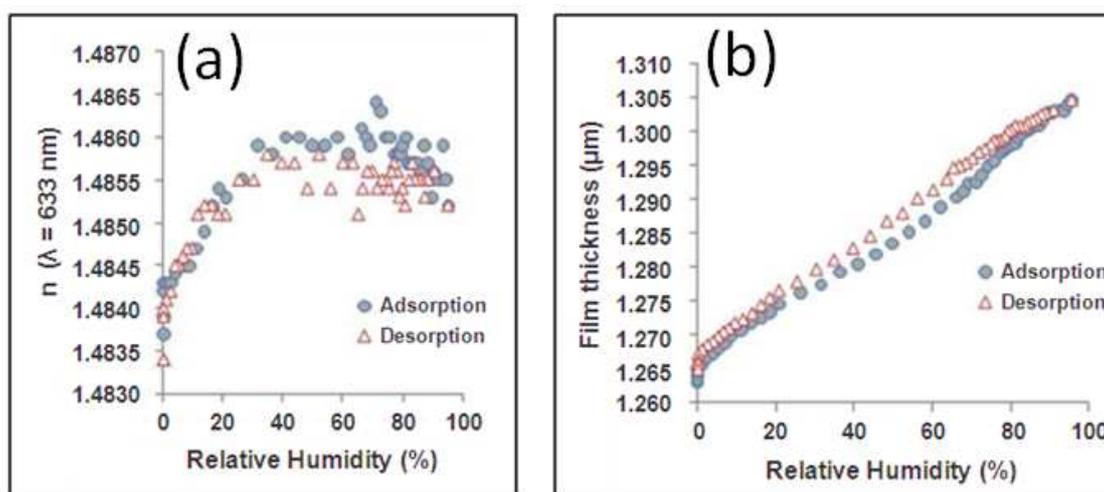


Figure III-49 : (a) indice de réfraction (b) épaisseur du revêtement issu du système A8-2 déposé à $t=2j$ en fonction de RH, obtenus par ellipsométrie spectroscopique

Pour le revêtement issu du système A8-2, les mêmes observations sont faites. L'indice de réfraction est légèrement supérieur (1.48), et augmente fortement pour une humidité relative <50%, signe que le revêtement est également microporeux. La résolution de l'isotherme étant relativement mauvaise pour une humidité relative >50%, on ne peut pas complètement éliminer la possibilité que quelques mésopores soient présents. Ainsi, on peut conclure que le volume total poreux est inférieur à 1%, avec des pores présentant tous un diamètre inférieur à 5 nm, dont la majorité présente même un diamètre inférieur à 2 nm.

Les mesures par ellipsométrie ont permis de montrer que le volume poreux des revêtements issus des systèmes A2-2 et A8-2 est inférieur à 1% donc très faible. Cependant, l'appareil étant sollicité dans sa limite de détection, il est difficile d'être plus précis et de pouvoir différencier des échantillons de faible porosité.

Les mesures réalisées sur des échantillons modèles revêtus des sols A2-2 ou A8-2 par électrochimie ainsi que celles obtenus par ellipsométrie spectroscopique ont montré que l'ensemble des films est peu poreux (<2%). Par ailleurs, les films issus du système A8-2 sont toujours plus poreux que ceux obtenus avec le système A2-2.

Densité

A présent, nous allons détailler une étude réalisée par réflectivité des rayons X (XRR) dont le principe et l'exploitation des résultats sont détaillés en annexe 4. Cette technique va nous permettre de compléter les deux études précédentes, non plus en termes de porosité des échantillons (que l'on sait faible) mais en qualité de mesure de densité de films minces. Les revêtements issus des systèmes A2 et A8 avec différentes compositions (rappelées dans le Tableau III-3) ont donc été analysés afin de mettre en évidence l'effet du taux de silice colloïdale dans le revêtement. La résolution de la XRR étant excellente, des différences de densité, même très faibles, sont significatives, ce qui permet de comparer les revêtements entre eux. Le système A2-4 n'a pas été analysé à cause des fissures présentes dans le revêtement comme évoqué précédemment. Les résultats sont obtenus sous forme de diffractogrammes aux bas angles (Figure III-50). Dans le but d'exacerber l'angle critique, pour chaque échantillon, l'intensité multipliée par l'angle à la puissance 4 a été tracée en fonction de l'angle.

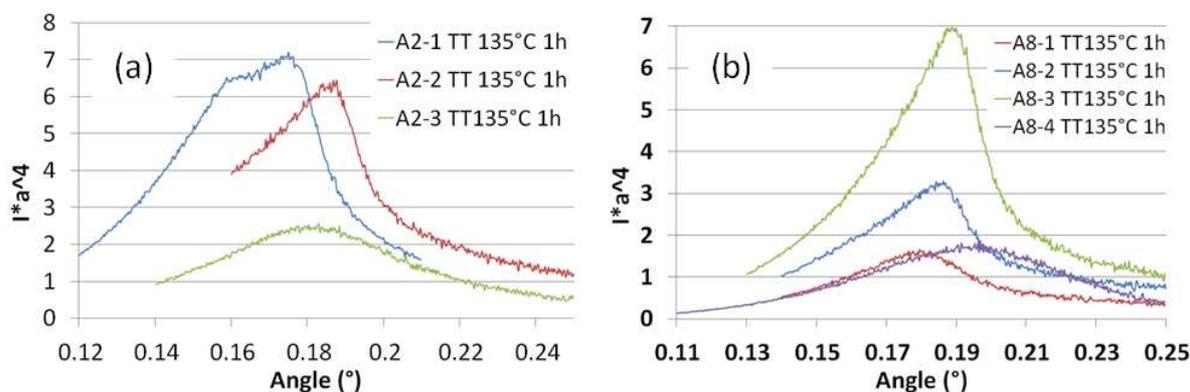


Figure III-50 : scans de XRR obtenus sur les revêtements issus a) du système A2 avec différentes compositions b) du système A8 avec différentes compositions

Le Tableau III-22 regroupe les angles critiques mesurés et la densité électronique calculée correspondante (cf. annexe 4).

Tableau III-22 : angle critique et valeur de densité déterminés pour les revêtements issus des systèmes A2 et A8 avec différentes compositions par XRR

| | A2-1 | A2-2 | A2-3 | A8-1 | A8-2 | A8-3 | A8-4 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| θ_c (°) | 0.178 | 0.188 | 0.181 | 0.183 | 0.186 | 0.189 | 0.193 |
| d (g/cm ³) | 1.49 | 1.66 | 1.54 | 1.57 | 1.63 | 1.68 | 1.75 |

Pour le système A2, on observe que la densité augmente entre les compositions A2-1 et A2-2 de 1.49g/cm^3 à 1.66 g/cm^3 , puis chute légèrement à 1.54g/cm^3 pour le système A2-3. Ce dernier échantillon présentant de légères fissures, et la zone d'analyse étant difficile à maîtriser, il est probable que l'analyse ait eu lieu sur une zone abîmée. La densité semble donc augmenter avec le taux de silice colloïdale, mais il est difficile de conclure sur deux mesures.

Cette tendance semble cependant se confirmer avec le système A8, dont la densité augmente de façon régulière entre 1.57 g/cm^3 et 1.75 g/cm^3 avec le taux de silice colloïdale. La Figure III-51 ci-dessous montre une évolution linéaire de la densité avec le taux de silice colloïdale : ces deux grandeurs sont donc directement proportionnelles.

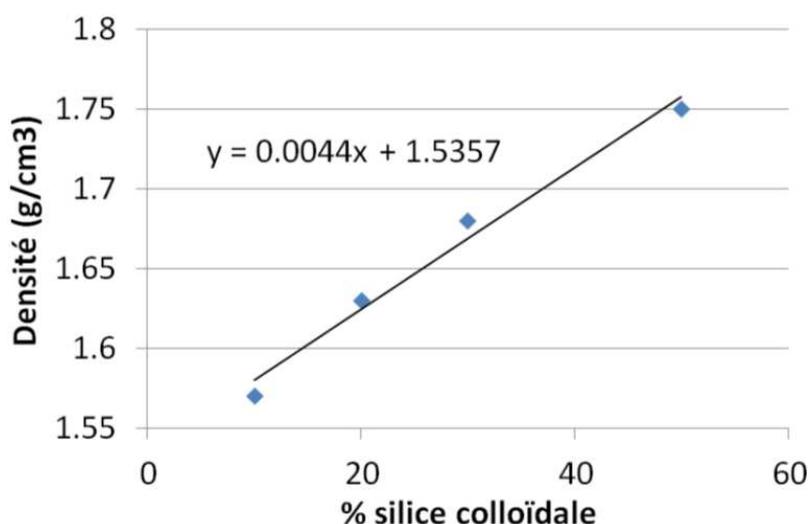


Figure III-51: évolution de la densité en fonction du taux de silice colloïdale des revêtements issus du système A8

L'augmentation de la densité avec le taux de silice colloïdale peut s'expliquer par le fait que la silice colloïdale est plus dense que la silice issue de la condensation des organoalcooxysilanes, ce pour deux raisons principales : tout d'abord, la présence de fonction organiques qui ne réagissent pas avec le réseau de silice limite la réticulation de ce dernier. Ensuite, alors que la silice colloïdale est entièrement réticulée et donc très compacte, la silice issue du MTES ou du GPTES n'est que partiellement réticulée à 135°C . Un recuit résistif à plus haute température (malheureusement impossible à réaliser sur PC) permettrait sans doute d'obtenir une densité de réseau plus importante. Dans le but de vérifier cette seconde hypothèse, l'effet de la température de recuit a également été testé par l'analyse d'échantillons issus des deux systèmes, sur la composition de référence, recuits à 120°C ou 135°C , pendant 1h (Figure III-52).

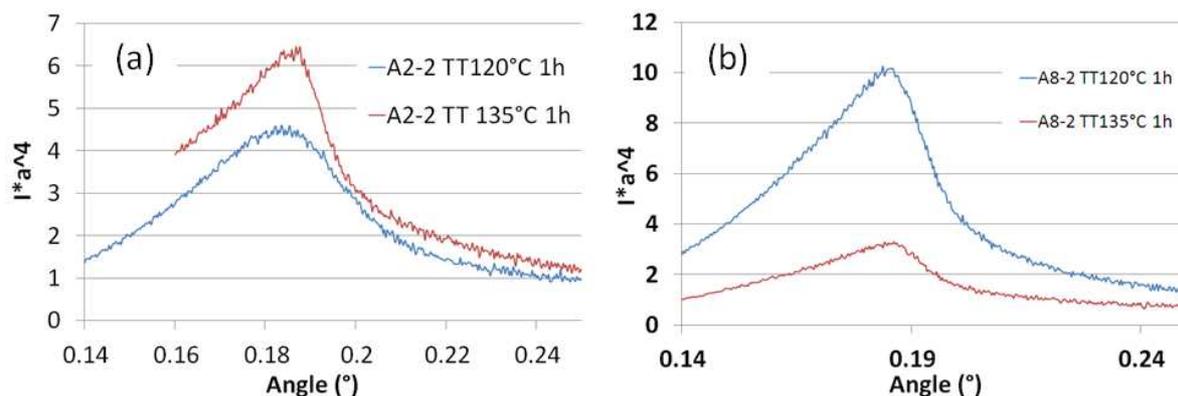


Figure III-52: scans de XRR obtenus sur les revêtements issus a) du système A2-2 b) du système A8-2 avec différentes températures de recuit

Les angles critiques ainsi que la densité correspondante sont reportés dans le Tableau III-23.

Tableau III-23 : angle critique et valeur de densité déterminés pour les revêtements issus des systèmes A2-2 et A8-2 avec différentes températures de recuit

| | A2-2 TT 120°C 1h | A2-2 TT 135°C 1h | A8-2 TT 120°C 1h | A8-2 TT 135°C 1h |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| θ_c (°) | 0.187 | 0.188 | 0.185 | 0.186 |
| d (g/cm ³) | 1.64 | 1.66 | 1.61 | 1.63 |

Pour les deux systèmes, on observe un angle critique très légèrement inférieur lorsque le recuit est réalisé à 120°C plutôt qu'à 135°C. Les densités correspondantes sont donc également légèrement inférieures pour un recuit à 120°C, par rapport à 135°C. Ces différences sont très peu marquées, mais significatives aux vues du volume poreux très faible des revêtements.

Revêtements recuits au four RTA :

Toujours dans le but de préparer des revêtements denses, nous avons réalisé un travail original et innovant qui consistait à appliquer un recuit au four RTA (Rapid Thermal Annealing) sur des revêtements issus du système A2-2, afin de juger de l'intérêt d'une modification du système de recuit. Il apparaîtrait assez logique que la densité du réseau hybride puisse être augmentée avec une réticulation maximale du réseau O/I, si l'on conserve l'intégrité des fonctions organiques au sein de celui-ci. Etant donné qu'il n'est pas concevable d'appliquer un traitement thermique résistif sur PC à une température supérieure à 135°C, nous avons opté pour un procédé de recuit tout à fait différent : le recuit RTA est un recuit optique, dans un four équipé de lampes halogènes irradiant dans l'infra-rouge. Le four RTA peut-être utilisé en four « classique », c'est-à-dire permettant d'atteindre une température voulue dans la chambre, et de la conserver pendant une durée déterminée. Cependant, ce four peut être utilisé différemment, de façon plus originale : en effet, les lampes halogènes peuvent être allumées et éteintes en un temps extrêmement faible, permettant ainsi la production de « flashes » de chaleur. L'intérêt d'appliquer un profil à flashes est de pouvoir

porter le revêtement à une température supérieure à la T_g limitante du PC pendant une courte durée, en espérant ainsi recuire le revêtement à une température supérieure à celle classiquement utilisée en four résistif, tout en conservant l'intégrité du substrat. Pour bien comprendre, il faut également noter que la gamme de radiation IR ($\lambda=[800-4000 \text{ nm}]$) du four est assez large, et en partie absorbée par le revêtement. C'est pourquoi, nous pensons logiquement que ce dernier devrait se densifier sous cette sollicitation énergétique. Le revêtement pourrait même servir de barrière thermique pour protéger le PC. Les deux types de profils de recuit possibles avec le four RTA, classique et flashes, ont été testés, mais c'est principalement pour l'intérêt du second type de profil que nous avons utilisé ce four pour notre étude.

Nous avons réalisé de nombreuses campagnes de recuits utilisant différents profils, associés à la modification de nombreux paramètres (rampe de montée/descente en température, durée des paliers, température). Il est à noter que pour chaque condition, un recuit sur un échantillon de PC de référence (c'est-à-dire non revêtu) a systématiquement été réalisé afin d'observer et comparer son comportement sous rayonnements IR, avec son équivalent revêtu. Par ailleurs, tous les essais ont été doublés pour s'assurer de la reproductibilité de la méthode. Nous n'avons donc pas pu réaliser des mesures systématiques de scratch-test, nanoindentation ou XRR sur l'ensemble des échantillons. Les échantillons ont donc le plus souvent été comparés en termes d'aspect visuel ; seuls les plus satisfaisants ont ensuite été caractérisés en termes de propriétés mécaniques.

Les premiers profils testés sont des profils simples, avec une montée en température à 8% de la puissance totale du four jusqu'à une température finale (T_f) de 140°C, 150°C, 160°C ou 200°C, un plateau à T_f (1, 5, 10 ou 30 secondes), et enfin une descente en température (Figure III-53).

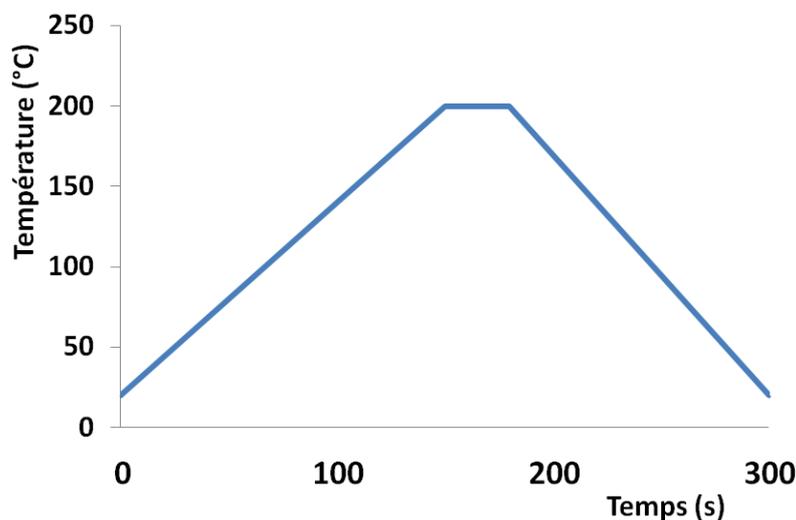


Figure III-53 : illustration des profils simples utilisés en recuit RTA

Pour ces profils, le paramètre décisif est la durée du plateau : en effet, au-delà de la T_g du PC, il faut limiter la durée du plateau pour éviter que le PC ne s'échauffe trop. Le Tableau III-24 regroupe les essais déterminants réalisés sur PC nu.

Tableau III-24 : Résumé des recuits classiques réalisés par four RTA sur PC nu

| | | | | | | |
|---------------|-----------|----------------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Tf (°C) | 130 | 140 | 150 | 150 | 160 | 200 |
| durée (sec) | 30 | 30 | 5 | 10 | 5 | 1 |
| Aspect visuel | Excellent | Légères déformations | Excellent | Légères déformations | Légères déformations | Légères déformations |

A la lecture du tableau, on voit qu'à 130°C (<T_g), un traitement de 30 secondes est parfaitement supporté par le PC. En revanche, à partir de 140°C (≈T_g), les durées doivent être limitées : le PC se déforme légèrement dès 30 secondes de palier. A 150°C, le PC sort intact d'un traitement pendant 5 secondes, en revanche dès 10 secondes on observe quelques légères déformations par endroits (les bords et coins des échantillons étant les premiers à se déformer). A 160°C, même un traitement de 5 secondes déforme le PC. Enfin, le simple fait de monter à 200°C (pendant 1 seconde) déforme fortement le PC.

Aux vues de ces premières données, une température finale de 160°C paraît être un bon compromis : en effet, la montée à 200°C semble trop sollicitante pour le PC.

Lorsque le profil de type « flashes » est utilisé, il comprend une montée à une température plateau (T_p) inférieure à T_g puis une série de cinq flashes de 5 secondes jusqu'à la température finale (T_f>T_g) ; entre chaque flash, la température revient à T_p. De nombreux profils ont été testés en faisant varier T_p, T_f ainsi que le nombre de flashes. De bons résultats sont obtenus avec le profil illustré sur la Figure III-54. Le fait de revenir à la température plateau de 60°C entre deux flashes permet un gain de temps : le PC peut ainsi se refroidir sans avoir à redescendre à l'ambiante (le temps de recuit serait alors trop long). Des températures plateau plus hautes ont aussi été testées mais le refroidissement du PC était alors insuffisant et les échantillons n'étaient pas satisfaisants.

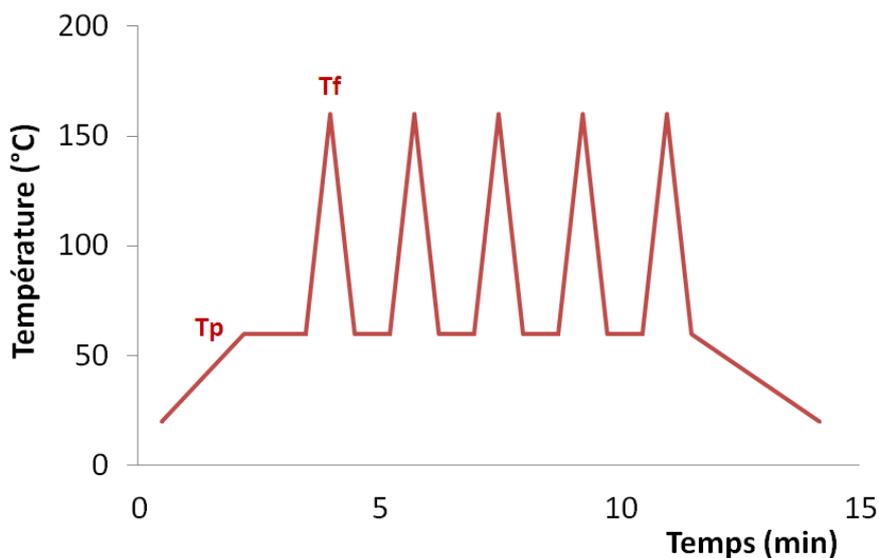


Figure III-54 : illustration de profils à flashes utilisés en recuit RTA

Ce profil à cinq flashes a d'abord été appliqué sur le PC nu. La photographie de l'échantillon est donnée sur la Figure III-55.



Figure III-55 : Etat du PC nu après soumission au profil à 5 flashes

On voit très nettement que le PC nu n'a pas résisté au traitement et a subi de graves endommagements (déformation, blanchissement, présence de bulles).

Par contre, lorsque le même programme est appliqué à un échantillon revêtu d'un sol A2-2, ce dernier présente un aspect visuel très correct, on note juste que la partie du PC non recouverte (haut de l'échantillon avec les écritures) est très légèrement déformée (Figure III-56).

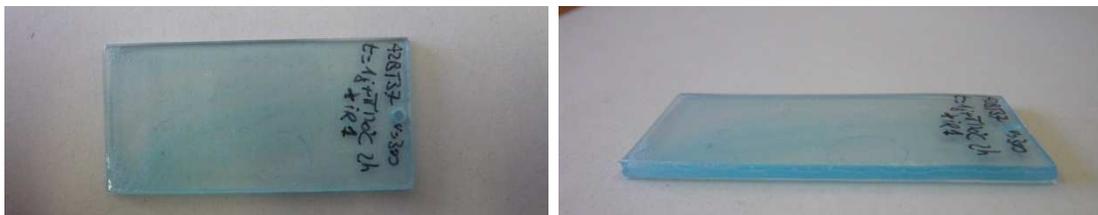


Figure III-56 : Etat du PC revêtu A2-2 après soumission au profil à 5 flashes

La comparaison de ces deux résultats montre que l'application d'un revêtement de silice hybride permet donc de protéger sensiblement le PC puisque celui ne présente aucun défaut majeur. On note tout de même l'apparition de quelques fissures au sein du film alors que les échantillons recuits à l'étuve à 135°C n'en présentent pas. Nous avons donc dans la suite de l'étude tenté de minimiser la présence de ces fissures.

Les flashes de chaleur reçus par l'échantillon impliquent des variations brutales de température, et la grande différence de coefficients de dilatation thermique entre PC ($\approx 0,7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) et silice ($\approx 5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) provoque inévitablement la création de fissures. Ces dernières sont extrêmement difficiles à éviter. Cependant, après optimisation du profil, il apparaît qu'en baissant légèrement la vitesse de montée jusqu'à la température finale et en limitant le nombre de flashes à trois, nous avons pu obtenir des échantillons ayant conservé leur planéité (ce qui signifie que le PC n'a pas été sollicité au-delà de sa T_g), avec des films très légèrement fissurés (Figure III-57).

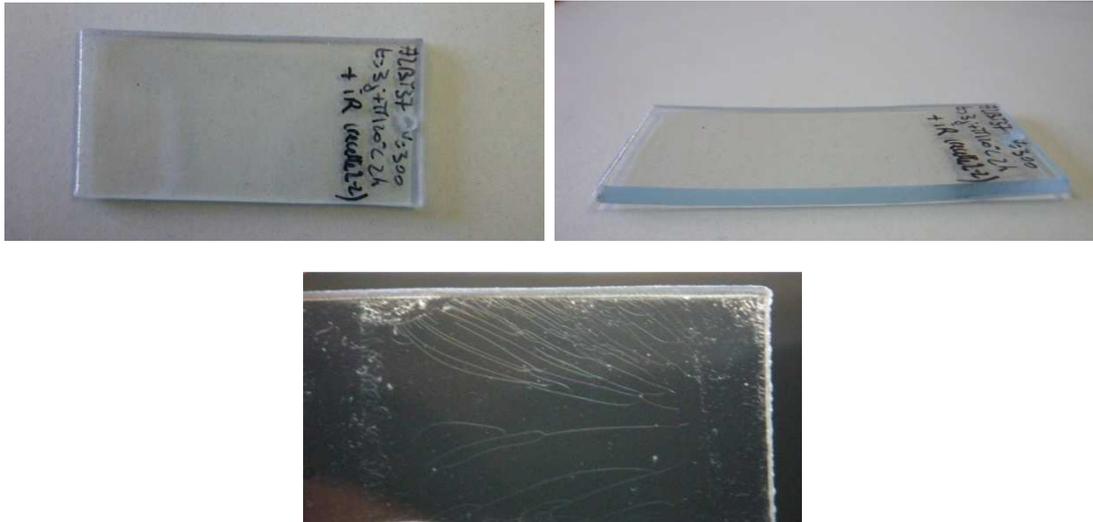


Figure III-57 : Etat d'un échantillon revêtu A2-2 après soumission au profil à trois flashes

Il peut être ajouté qu'en pratique, il est assez difficile de maîtriser de façon précise le profil thermique dans une gamme de température aussi faible ($T < 200^{\circ}\text{C}$). Il faut donc toujours veiller à positionner correctement le thermocouple afin d'obtenir des profils thermiques réels reproductibles. La taille de l'échantillon influe aussi sur la reproductibilité du profil de température réel subi par l'échantillon. Dans notre cas, nous avons toujours utilisé des échantillons de mêmes dimensions (2.5 cm x 5 cm).

Ce type de profils « flashes » réalisés par un four RTA, permet donc d'obtenir très rapidement des échantillons relativement satisfaisants, même si l'on note la présence de quelques fissures au sein du revêtement. Il est tout de même important de noter que la littérature ne propose pas d'étude sur l'utilisation d'un tel type de four. Afin de limiter la formation de fissures, une étude particulière, qui consisterait à tester des échantillons de composition différente en incorporant une plus grande part d'espèces organiques (sous forme de polymères par exemple), pourrait être réalisée.

Dans la suite du manuscrit, seuls les résultats obtenus sur des échantillons ayant subi un recuit RTA avec le profil optimisé à trois flashes sont présentés.

En premier lieu, des spectres IR ont été enregistrés afin de vérifier que la composition des films n'est pas affectée par les rayonnements IR du four RTA (Figure III-58).

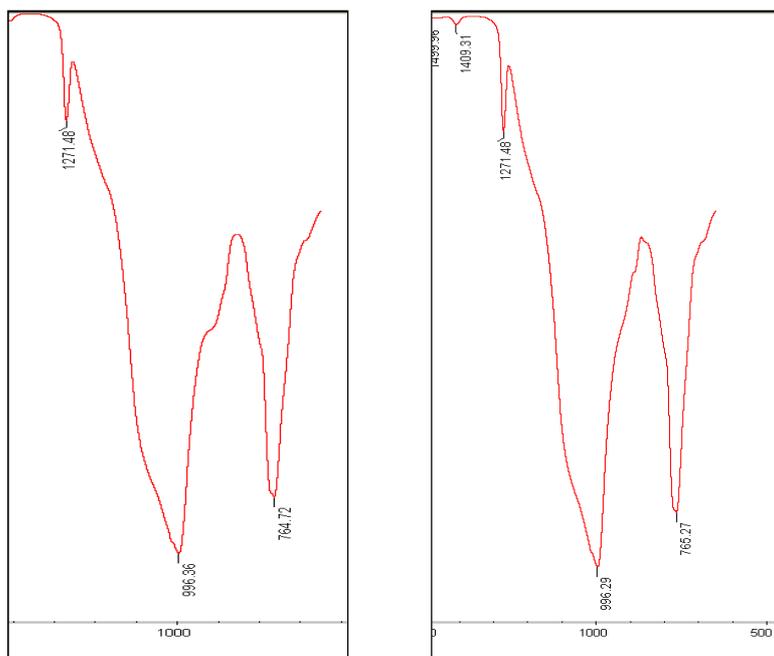


Figure III-58 : spectre IR du revêtement A2-2 avec recuit RTA (gauche) ou recuit résistif classique d'1h à 135°C (droite)

La Figure III-58 présente deux spectres très similaires. En particulier, on ne note aucune différence significative sur l'intensité des bandes d'absorption de la liaison Si-C à 1271cm^{-1} et 765cm^{-1} , signifiant qu'il n'y a pas de dénaturation chimique du revêtement. La part organique du réseau hybride est donc conservée.

Par ailleurs, la densité des échantillons recuits au four RTA a été mesurée par XRR. La Figure III-59 reporte les deux diffractogrammes obtenus sur les échantillons issus des sols A2-2 et recuits classiquement ou en four RTA.

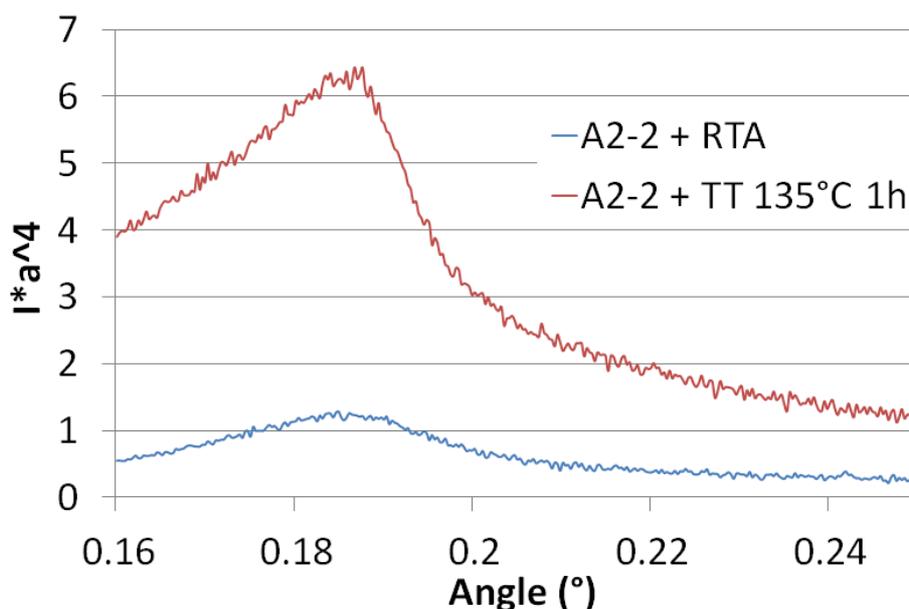


Figure III-59 : spectres du PC revêtu A2-2 avec recuit RTA (bleu) ou recuit résistif d'1h à 135°C (rouge) obtenus par XRR

Alors que l'angle critique est de 0.188° pour l'échantillon avec recuit classique, on observe une très légère chute à 0.186° pour l'échantillon avec recuit RTA. Les valeurs de densité sont respectivement de 1.66g/cm^3 et 1.63g/cm^3 : si la différence est très faible et tend à montrer que le recuit RTA aboutit à des revêtements moins denses, il faut en réalité rester prudent puisque l'échantillon avec recuit RTA présente des fissures, ce qui peut légèrement altérer les mesures. En revanche, on peut conclure que le recuit RTA n'a pas permis d'augmenter de façon significative la densité des revêtements.

Enfin, des mesures par scratch-test ont également été réalisées sur ces échantillons dans le but d'observer l'effet du recuit RTA sur les propriétés de résistance à la rayure (Figure III-60). Au préalable, la zone analysée a été choisie sans fissures.

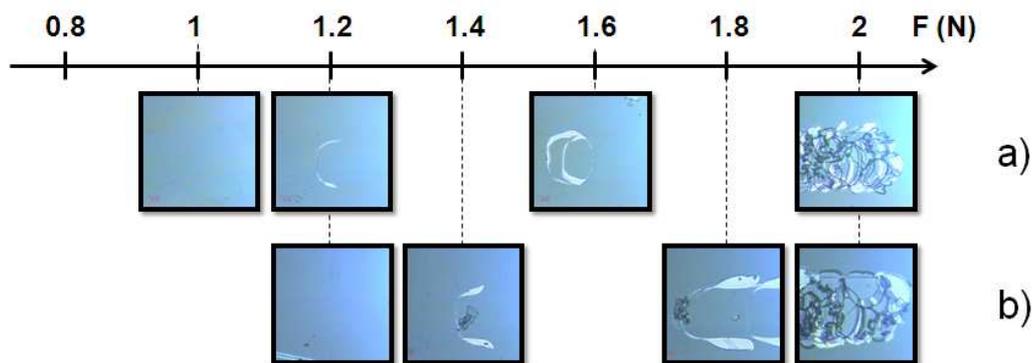


Figure III-60 : résultats de scratch-test réalisés sur PC revêtu A2-2 à t=2j avec différents recuits: a) recuit 135°C 1h b) recuit RTA

La forme des endommagements observés est similaire pour les deux échantillons, traduisant une adhésion au PC équivalente. On note une légère différence de résistance à la rayure : les premiers endommagements apparaissent pour une charge de 1.4N pour l'échantillon recuit au four RTA, contre 1.2N pour le recuit classique d'1h à 135°C. Cette différence n'est cependant pas significative.

Ces résultats de scratch-test, en bon accord avec ceux obtenus par XRR, montrent donc que la résistance à la rayure et la dureté des échantillons ne sont, dans notre cas, pas améliorées de façon significative par le recuit RTA. Cependant, il est important de noter que le recuit RTA permet de réduire considérablement le temps de cuisson : alors qu'un recuit en four classique dure 1h (dans notre cas), la durée est inférieure à 15 minutes en four RTA.

Revêtements colorés :

Sur la fin du projet, nous avons été sollicités par le service marketing du Groupe SEB qui souhaitait étudier la possibilité de déposer un revêtement toujours transparent mais coloré, pour mieux satisfaire le consommateur. Il est à noter que cette demande arrivant assez tard au cours de la thèse, l'étude a volontairement été limitée, son unique but étant de démontrer la possibilité de synthétiser un tel revêtement.

L'idée première a donc été d'ajouter un simple colorant au sol A2-2. D'un point de vue expérimental, trois colorants différents ont été testés : un colorant alimentaire rouge solubilisé en phase aqueuse (dont la non-toxicité est donc garantie), et deux colorants commerciaux (dont la toxicité n'a jamais été évaluée à ce jour), l'érythrosine extra bluish (rouge), et l'indigo carmine (bleu), reçus sous forme de poudre. L'incorporation des colorants a été réalisée selon deux protocoles différents : soit au cours de la synthèse dans le mélange (isopropanol + silice colloïdale) (protocole 1), soit après maturation du sol, juste avant dip-coating (protocole 2). Plusieurs essais ont été réalisés en modifiant donc le protocole d'addition, mais également la concentration en colorant. Finalement, tous les sols obtenus par incorporation des colorants en début de synthèse, selon le protocole 1, n'ont pas permis d'obtenir des revêtements satisfaisants visuellement. C'est en utilisant le protocole 2, c'est-à-dire avec addition du colorant dans le sol mature que les meilleurs résultats ont été obtenus d'un point de vue esthétique.

Parmi les trois colorants, un seul a été retenu : l'érythrosine extra bluish, dont la formule topologique est donnée en Figure III-61.

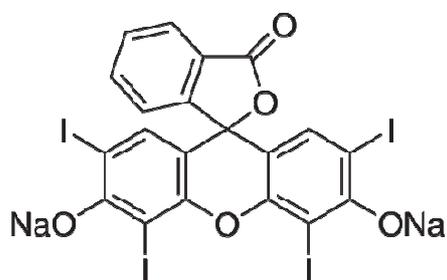


Figure III-61 : molécule d'érythrosine extra bluish

En effet, le colorant alimentaire utilisé était initialement peu concentré dans sa phase aqueuse (information non quantifiée). Ainsi, son addition en faible quantité aboutissait à un revêtement très faiblement coloré. Une addition en plus grande quantité provoquait, elle, une trop grande dilution du sol, dénaturant celui-ci. Concernant l'indigo carmine, dans tous les cas, il se dispersait mal dans le sol ; ainsi, seule une infime quantité se solubilisait, aboutissant là encore à un revêtement très peu coloré.

En revanche, l'érythrosine extra bluish, ajoutée à hauteur de 0,56g dans les quantités de précurseurs du système A2-2 données dans le Tableau III-4, a permis d'obtenir des revêtements transparents de couleur rose, comme cela est visible sur la Figure III-62.

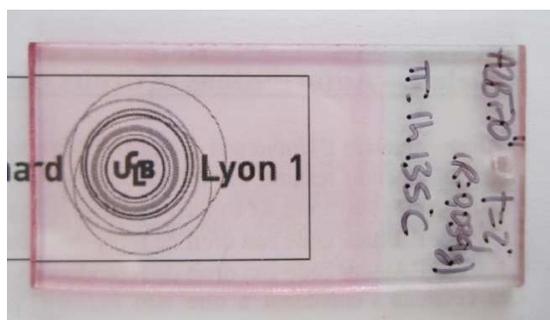


Figure III-62: illustration d'un film coloré issu du système A2-2

En vue de valoriser ce travail et de répondre au mieux au service marketing sur la possibilité de réaliser des revêtements colorés, des mesures d'épaisseur de film ont été réalisées par profilométrie, la Figure III-63 montre qu'une épaisseur d'environ 2.5 microns est obtenue. Des épaisseurs similaires ont été obtenues sur le système A2-2 sans érythrosine extra bluish (cf. Figure III-24), ce qui montre que la faible quantité de poudre colorante ajoutée n'a pas d'influence sur l'épaisseur du film.

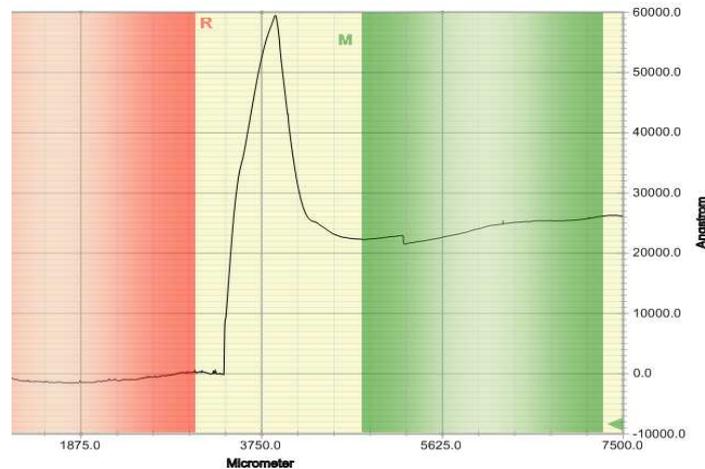


Figure III-63 : profil de l'échantillon de PC revêtu A2-2 avec érythrosine

Les spectres IR ci-dessous (Figure III-64) du revêtement A2-2 avec ou sans érythrosine ne présentent aucune différence significative, ce qui tend à montrer que l'érythrosine ne modifie pas le réseau de silice.

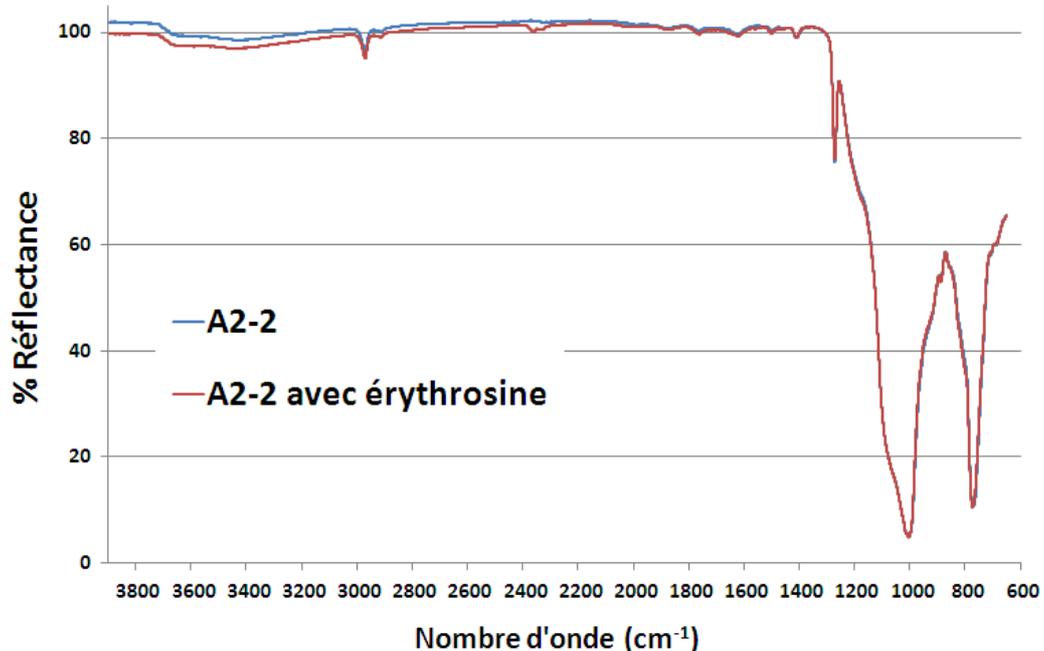


Figure III-64: IR du PC revêtu A2-2 avec (rouge) ou sans (bleu) érythrosine

Des caractérisations mécaniques ont également été réalisées sur ces films colorés. En particulier, la densité a été évaluée par XRR. La Figure III-65 illustre les résultats obtenus sur des films avec et sans érythrosine extra bluish.

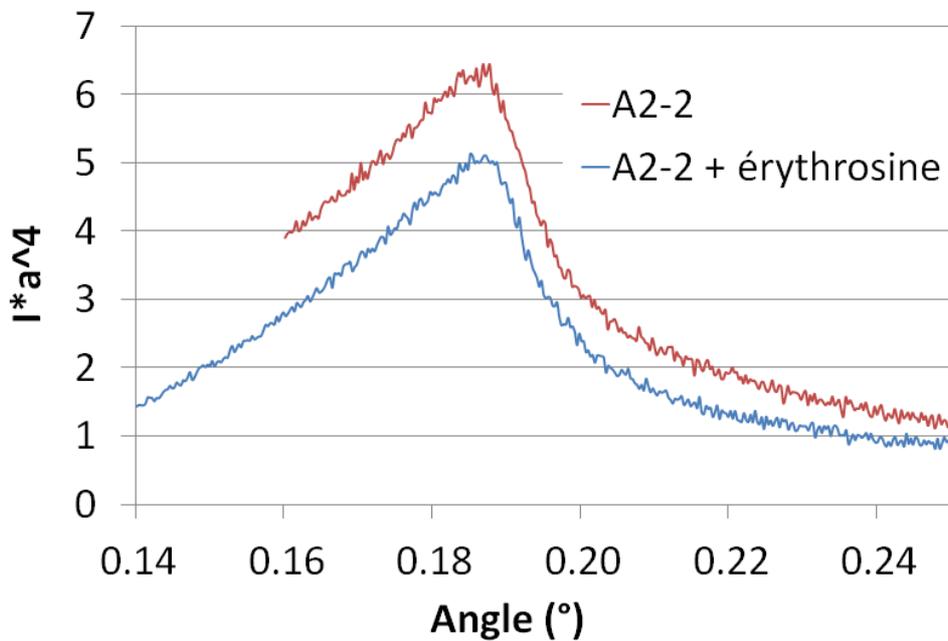


Figure III-65 : spectres du PC revêtu A2-2 avec (bleu) ou sans (rouge) érythrosine extra bluish obtenus par XRR

On observe une évolution de l'intensité avec l'angle similaire pour les deux revêtements, qui se traduit également par un angle critique identique de 0.188° , soit une densité de 1.66g/cm^3 dans les deux cas. L'incorporation de la poudre n'a donc pas non plus d'influence sur la densité du revêtement.

Le module de Young et la dureté de ces films ont été mesurés par nanoindentation. Les courbes brutes de charge/décharge sont données en Figure III-66. On observe une bonne reproductibilité des résultats avec, à charge égale, des courbes présentant la même allure, quasi-superposables.

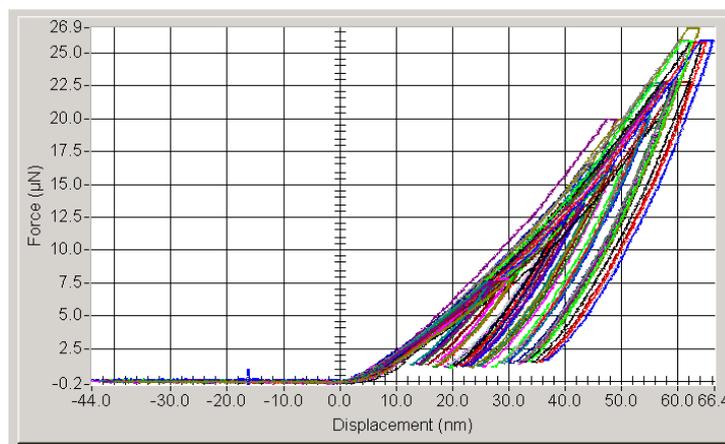


Figure III-66 : courbes de charge décharges du PC revêtu A2-2 avec érythrosine obtenues par nanoindentation

De même que précédemment, à partir des données brutes on peut tracer le module de Young ainsi que la dureté en fonction de la profondeur de contact (Figure III-67).

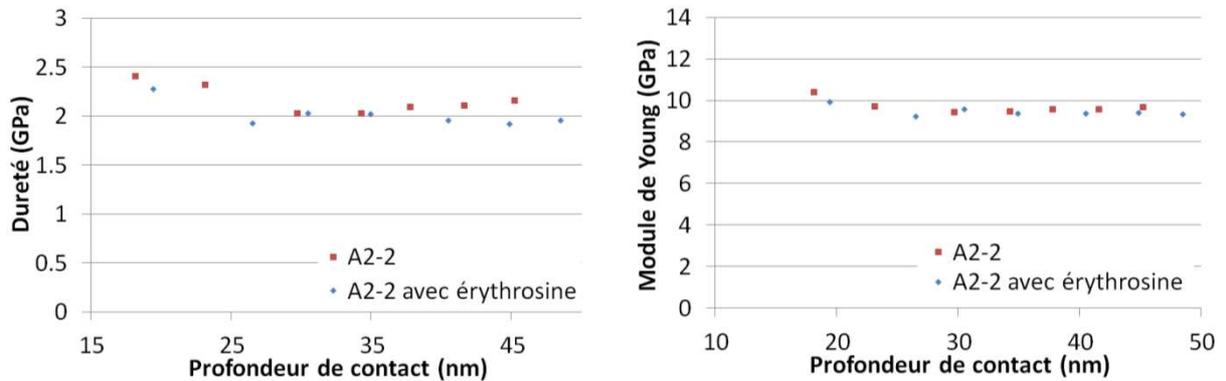


Figure III-67 : Dureté (gauche) et module de Young (droite) du PC revêtu A2-2 avec ou sans érythrosine en fonction de la profondeur de contact

Ici encore, on observe un module de Young et une dureté de revêtement avec ou sans colorant identiques. La présence des molécules d'érythrosine extra bluish n'a donc aucun effet sur les propriétés mécaniques du film, ce qui semble logique aux vues de la faible quantité incorporée.

Enfin, l'adhésion des films colorés a été évaluée par DCB (Figure III-68).

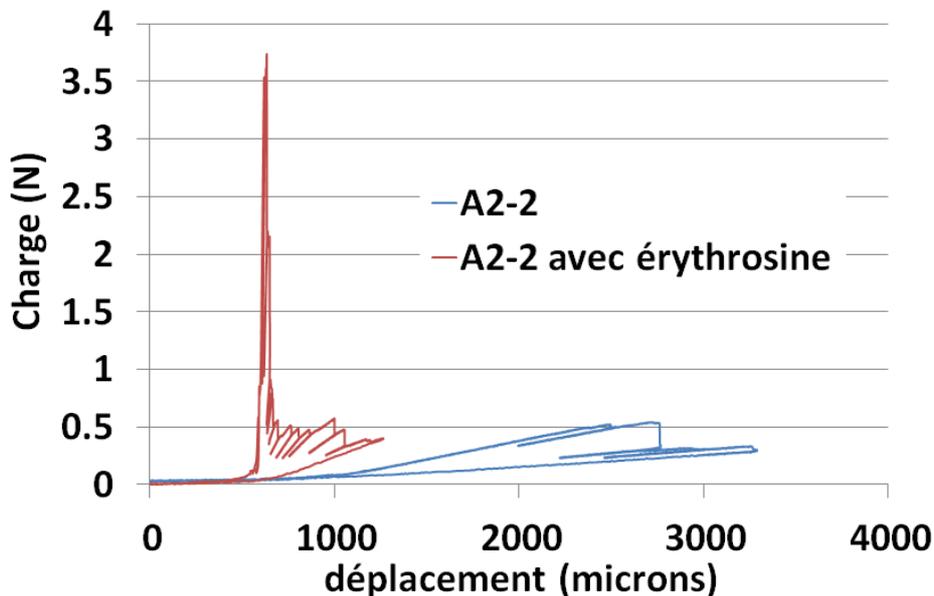


Figure III-68 : résultats de DCB obtenus sur des éprouvettes de PC revêtus du sol A2-2 avec ou sans érythrosine extra bluish

Toujours selon la méthode décrite dans l'annexe 8, l'énergie d'adhésion de chaque revêtement a été déterminée : alors qu'une adhésion de 3.1J/m^2 a été mesurée entre le PC et le film A2-2 transparent, la valeur de 2.4J/m^2 mesurée pour le revêtement avec érythrosine extra bluish est un peu plus faible.

L'incorporation de cette molécule semble donc altérer l'interface PC/revêtement, en gênant probablement la formation des liaisons covalentes entre film et substrat.

Les mesures par scratch-tests n'ont pas encore pu être réalisées mais elles le seront prochainement afin de confirmer ou d'infirmer la légère baisse des propriétés d'adhésion observée par DCB. Par ailleurs, cette caractérisation nous permettra d'évaluer la résistance à la rayure des films colorés.

En conclusion, il a été montré que l'incorporation de molécules colorantes dans la formulation A2-2 sans altérer sa stabilité est possible. L'ensemble des caractérisations déjà réalisées tendent à montrer que les deux revêtements issus des sols A2-2 avec ou sans colorant sont assez semblables. Seule l'adhésion du film au PC diminue légèrement avec le colorant.

2.2.2.3 Caractérisation de surface des revêtements

Microscopie à force atomique (AFM) :

Afin d'étudier la topologie de surface des différents échantillons, des mesures AFM ont été réalisées au sein du centre de recherche IBM Almaden avec l'aide de K. Virwani et J. Diep. Le but ici est de comprendre l'influence des différentes compositions des deux systèmes A2 et A8 sur la topographie de surface et la rugosité des différents revêtements produits. En effet, la présence de silice colloïdale en proportion croissante au sein des sols A2-1 à A2-4 et A8-1 à A8-4 peut influencer ces deux paramètres. Des mesures par AFM ont donc été réalisées sur les différents revêtements issus des deux systèmes, dont les compositions sont détaillées dans le Tableau III-3.

Une image de référence du PC non revêtu de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ est donnée en Figure III-69. Sa rugosité moyenne (RMS) est de 18.5nm.

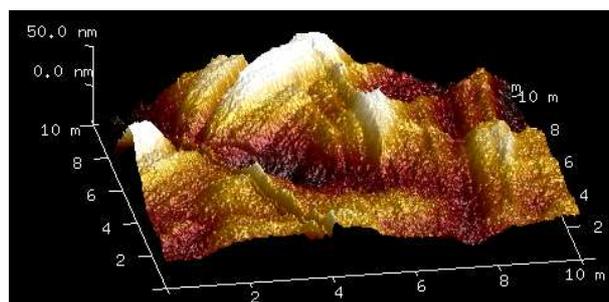


Figure III-69 : image AFM du PC sans revêtement

Pour les échantillons revêtus, des images de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ sont également données, sauf pour l'échantillon A2-4 où seule une image de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ a été enregistrée (Tableau III-25). L'échelle de représentation de la topographie est identique pour toutes les images, ce qui permet de comparer directement les différentes images.

Tableau III-25 : images AFM des échantillons de PC revêtus des systèmes A2 ou A8 avec différentes compositions

| | Système A2 | Système A8 |
|---------------|------------|------------|
| Composition 1 | | |
| Composition 2 | | |
| Composition 3 | | |
| Composition 4 | | |

Grâce à un traitement informatique des images AFM, il est possible de calculer la rugosité moyenne de surface (RMS) de chaque échantillon étudié. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III-26.

Tableau III-26 : rugosité de surface des échantillons de PC revêtus des systèmes A2 ou A8 avec différentes compositions

| Rugosité (nm) | Composition 1 | Composition 2 | Composition 3 | Composition 4 |
|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Système A2 | 0.68 | 15.6 | 2 | 4.1 |
| Système A8 | 3.5 | 0.78 | 2.6 | 4.1 |

L'observation des images et la lecture du tableau montrent un résultat aberrant pour l'échantillon de PC revêtu A2-2. Ce résultat singulier n'est évidemment pas attendu et peut être expliqué par le fait que la zone d'analyse coïncide probablement avec une zone de défauts. Tous les autres revêtements présentent une rugosité de l'ordre de quelques nanomètres (entre 0.7 et 4.1nm). Ces valeurs, bien plus faibles que celle du PC de référence qui est de 18.5nm, atteste que le dépôt d'un revêtement sur PC permet d'obtenir un dispositif final beaucoup plus lisse et homogène. Ce paramètre pourra avoir de l'importance pour l'application envisagée ; en effet, l'accroche potentielle des aliments dans la

cuve du cuiseur-vapeur est essentiellement mécanique et due à la rugosité du matériau. Un ensemble moins rugueux sera donc bénéfique.

Si l'on s'intéresse à présent à la comparaison des valeurs obtenues pour les revêtements issus des différentes compositions, on note une tendance, très légère, d'augmentation de la rugosité avec l'augmentation du taux de silice colloïdale, résultat qui paraît assez logique.

Angle de goutte :

Le deuxième type de caractérisation de surface que nous avons réalisé concerne l'étude de la mouillabilité des revêtements A2-2 et A8-2 qui a été évaluée par mesure d'angle de contact de l'eau sur les différentes surfaces. Il faut rappeler que dans le cahier des charges défini par l'industriel, il est demandé d'obtenir un revêtement plus hydrophobe que le PC nu pour permettre ainsi un caractère *easy-to-clean* du cuiseur-vapeur. Ainsi, il est souhaité que l'angle de contact mesuré sur les revêtements soit plus élevé que sur le PC nu. Le Tableau III-27 regroupe la moyenne des valeurs d'angles de contact mesurés.

Tableau III-27 : angle de contact de l'eau sur différents échantillons

| | PC nu | PC revêtu A2-2 | PC revêtu A8-2 |
|------------------------------------|-------|----------------|----------------|
| Angle de contact statique de l'eau | 84° | 95° | 72° |

La lecture du tableau permet de voir que le critère énoncé ci-dessus pour le revêtement issu du système A2-2 est vérifié puisque l'angle de 95° est bien supérieur à la valeur de l'angle sur PC non revêtu (84°). En revanche, le revêtement issu du système A8-2 présente un angle de seulement 72°, ce qui signifie qu'il est plus hydrophile que le PC nu : cette valeur ne satisfait donc pas le cahier des charges. Ces différences s'expliquent par la différence de nature de la partie organique de chaque revêtement : alors que le système A8 ne contient que du GPTES donc la fonction époxy ne joue pas de rôle spécifique sur l'hydrophobie, il y a dans le système A2 des fonctions méthyles issues du MTES, connues pour leur caractère hydrophobe^[134].

Ainsi, les revêtements issus du système A8 ne satisfont pas le cahier des charges défini précédemment. Nous avons donc envisagé d'augmenter l'hydrophobie de surface des revêtements issus du système A8-2 en modifiant légèrement la composition du sol par l'ajout simultané de deux organoalcoxysilanes spécifiques connus pour apporter de l'hydrophobie aux systèmes sol-gel. Il s'agit de l'octyltriéthoxysilane (OTES), et du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriéthoxysilane (FTES), dont la longue chaîne carbonée dans le premier cas et les nombreux atomes de fluor dans le second sont hydrophobes. Ainsi, 2% massiques de ces deux silanes (6.9g de chaque dans les quantités de précurseurs du système A8-2 données dans le Tableau III-4) sont additionnées aux autres silanes, dans le mélange A (GPTES + TEOS + acide acétique). 1% massique de BYK-306 (soit 3.59g), un additif de surface siliconé, est également ajouté en fin de synthèse. En effet, sans ce surfactant, le sol devient lui-même trop hydrophobe et ne mouille plus le PC. Le BYK-306 permet donc probablement d'orienter l'OTES et le FTES à l'interface revêtement/air plutôt que PC/revêtement. Cela correspond

particulièrement bien à nos attentes puisque de cette manière, l'adhésion du revêtement sur le PC n'est pas altérée et l'effet des silanes hydrophobes est bien localisé en surface. Des nouvelles mesures d'angle de contact de l'eau sur un échantillon de PC revêtu A8-2 avec OTES et FTES ont été réalisées, un angle de 109° est cette fois-obtenu (Figure III-70). L'ajout de ces organoalcoxysilanes spécifique permet donc bien d'améliorer l'hydrophobie de surface du revêtement A8-2 et ainsi de répondre au mieux au cahier des charges imposé.

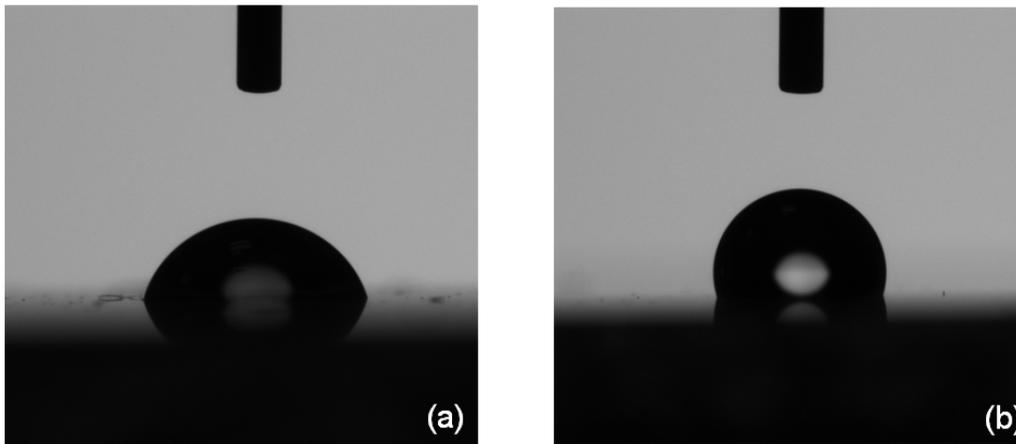


Figure III-70 : goutte d'eau déposée sur du PC revêtu a) A8-2 b)A8-2 avec OTES et FTES

Nous avons vu tout au long de ce manuscrit que les propriétés mécaniques des films sont intimement liées à la nature chimique des sols utilisés. Dans ce dernier cas présenté, l'addition de molécules hydrophobes dans le sol initial n'est donc pas sans conséquences sur la composition du sol. Dans ce contexte, nous avons souhaité vérifier que l'adhésion et la résistance à la rayure ne sont pas modifiées par rapport aux revêtements issus du sol A8-2 classique. Des mesures par scratch-test ont été réalisées sur le revêtement avec OTES et FTES : la résistance à la rayure et l'adhésion ont été trouvées équivalentes à celles du même revêtement sans OTES et FTES. Ces résultats nous permettent de penser que l'OTES et le FTES, à l'image du GPTES ou du TEOS, réticulent dans le réseau de silice et ne fragilisent donc pas ce dernier comme pourraient le faire des additifs sans liaisons fortes avec le réseau de silice. De plus, l'OTES et le FTES sont ajoutés en quantité assez faibles, minimisant d'autant plus leur effet sur les propriétés de résistance mécanique.

Nous avons montré que l'ajout de quelques pourcents massiques d'OTES et de FTES (organoalcoxysilanes modificateurs), avec un additif siliconé, permet d'augmenter l'hydrophobie de surface des revêtements issus du sol A8-2. Nous avons aussi montré que l'adhésion de ces revêtements était inchangée, signe que ces précurseurs s'orientent préférentiellement vers l'interface revêtement/air. Enfin, la faible quantité ajoutée de ces précurseurs n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques des revêtements.

2.2.2.4 Résistance en milieu chaud et humide :

L'application finale du revêtement étant la protection du PC lors de cycles de cuisson à la vapeur, il nous a semblé important de mettre en place au laboratoire des tests permettant de simuler des cycles de cuisson afin de pouvoir tester la résistance à l'hydrolyse des échantillons de PC revêtus. Pour ce faire, un ballon mono-col de 500mL à moitié rempli d'eau distillée, surmonté d'un réfrigérant, a été installé. L'ensemble est maintenu dans un bain d'huile et chauffé à 105°C. Grâce à un système terminé par un crochet, l'échantillon à tester est placé au dessus du niveau de liquide, dans un milieu de vapeur d'eau. Un cycle de test de résistance à l'hydrolyse (H) consiste à laisser l'échantillon dans ce milieu pendant 24h.

Ce test de résistance à l'hydrolyse a donc été réalisé sur des échantillons de PC non traités, revêtus des sols A2-2 ou A8-2. Au préalable, un spectre infra-rouge de chaque échantillon a été réalisé.

La Figure III-71 présente les échantillons issus du sol A8-2 avant et après test d'hydrolyse.

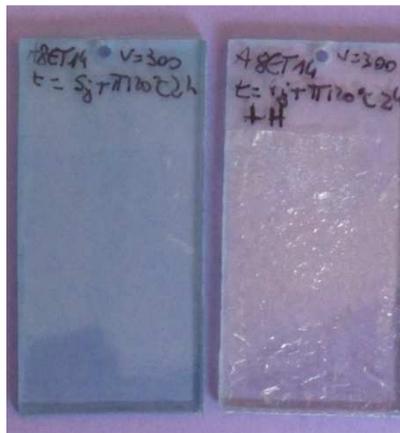


Figure III-71: échantillon de PC revêtu du système A8-2 avant cycle H (gauche) et après cycle H (droite)

Après le test, on peut déjà voir à l'œil nu que le revêtement ne tient pas (échantillon de droite). En effet, le revêtement s'exfolie (« pèle ») et on retrouve le PC nu en dessous. Le revêtement est donc à priori très sensible à l'hydrolyse. Cependant, on peut également fortement soupçonner l'adhésion de mauvaise qualité qui existe entre le film issu du système A8-2 et le PC (mise en évidence par scratch-test et par DCB) d'être la cause principale du décollement de revêtement sous l'influence de la vapeur d'eau. Il serait intéressant de réitérer le test sur un échantillon dont le revêtement a été déposé sur un PC traité plasma N_2 ou N_2/H_2 , dont l'adhésion est nettement supérieure. Malheureusement, nous n'avons pas pu à ce jour réaliser l'expérience.

Concernant le revêtement issu du système A2-2, on observe à l'œil nu un très léger blanchissement de la surface du revêtement par endroit après le cycle H, mais le revêtement semble toujours présent. Pour s'en assurer, un nouveau spectre infra-rouge est enregistré afin de pouvoir le comparer à celui réalisé avant le cycle H.

La Figure III-72, qui présente les deux spectres obtenus sur l'échantillon avant et après test de résistance à l'hydrolyse, montre une superposition parfaite de ces deux spectres IR et nous permet de voir qu'il n'existe aucune différence de structure chimique entre les deux échantillons.

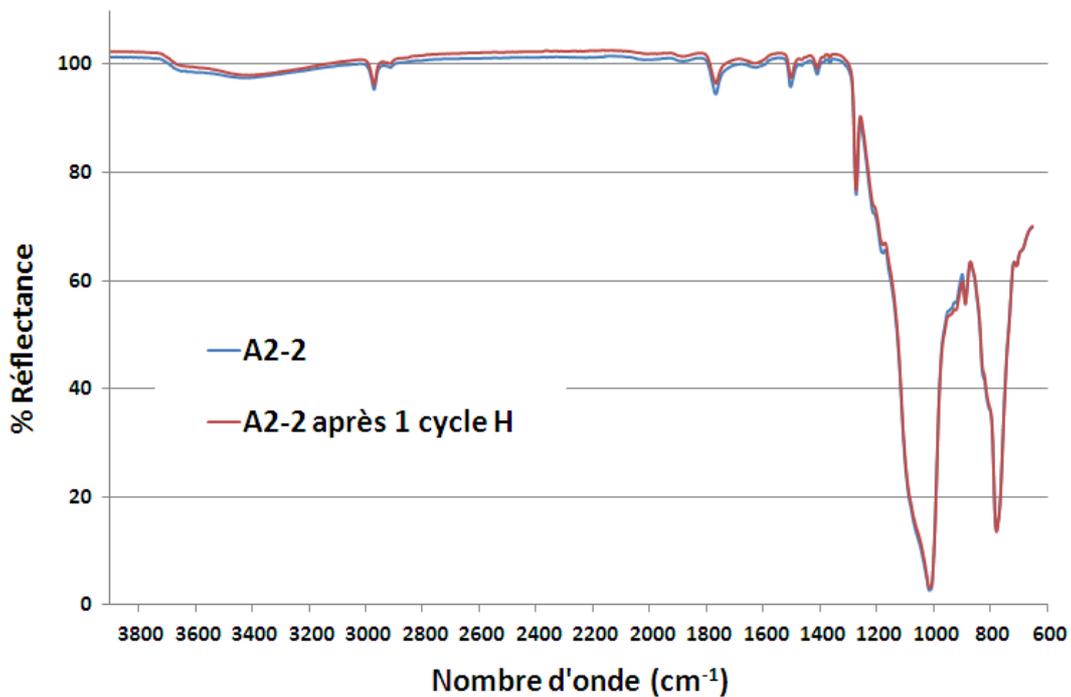


Figure III-72 : spectre IR de l'échantillon de PC revêtu A2-2 avant (bleu) et après (rouge) cycle H

L'aspect visuel satisfaisant des échantillons revêtus du sol A2-2 et passés au test de résistance à l'hydrolyse étant conservé, ces échantillons ont ensuite été testés en scratch-test afin de voir si les propriétés de résistance à la rayure et d'adhésion ont évolué au cours du test. La Figure III-73 ci-dessous illustre les résultats obtenus sur la référence (PC revêtu du sol A2-2 n'ayant subi aucun cycle H, ligne a) et sur un échantillon de même nature ayant subi un cycle H (ligne b).

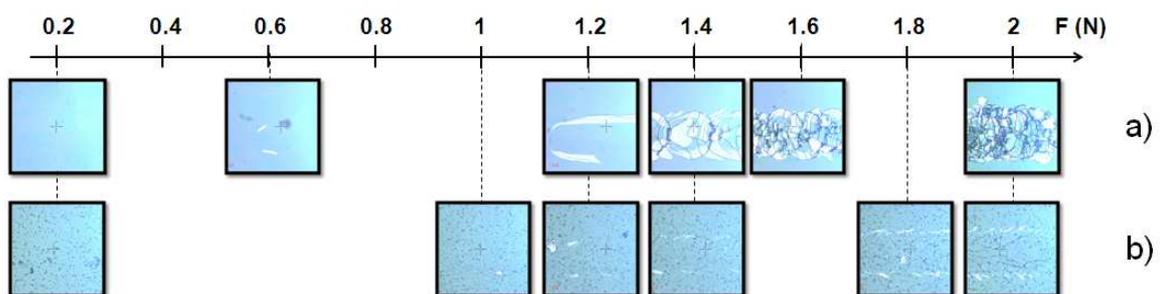


Figure III-73 : résultats de scratch-test réalisés sur : a) PC revêtu A2-2 $t=5j$ TT120°C 2h b) PC revêtu A2-2 $t=5j$ TT120°C 2h + 1 cycle H

Les photos des échantillons ayant subi un cycle H sont très différentes de celles de la référence : on observe que le revêtement présente des défauts, il s'agit vraisemblablement de microbulles. Une hypothèse qui expliquerait la présence de ces dernières consisterait à dire que l'eau s'est infiltrée dans le revêtement et est restée piégée sous forme de ces petites bulles. De plus, les endommagements réalisés par l'indenteur apparaissent bien moins importants que ceux observés sur la référence, quelle que soit la charge considérée (seulement quelques marques et fissures

légères, aucun éclat notable). Cela pourrait, justement, s'expliquer par la présence d'eau à l'intérieur du film, qui apporterait de la plasticité et de la souplesse au revêtement, rendant l'échantillon moins sensible à la rayure. Cependant, même si les endommagements sont visuellement moins importants, l'infiltration de l'eau au sein du revêtement risque de le fragiliser puis de le dénaturer. Il est à noter, cependant, que la durée du test est de 24h. Il aurait fallu réaliser des tests plus courts et effectuer des mesures par scratch-test pour pouvoir déterminer à partir de quelle durée de test en milieu de vapeur d'eau l'eau s'infiltrerait au sein du revêtement.

Contrairement à l'échantillon issu du sol A8-2, celui issu du sol A2-2 a bien résisté à l'attaque de la vapeur d'eau. Nous avons cependant observé une dégradation du revêtement due à une infiltration d'eau, qui n'est pas satisfaisante pour l'application envisagée.

2.2.2.5 Simulation des conditions de lave-vaisselle

Puisqu'il est demandé dans le cahier des charges du revêtement que la cuve du cuiseur-vapeur puisse résister au lave-vaisselle, nous avons réalisé un test similaire au test de résistance à l'hydrolyse, mais simulant plusieurs cycles de lave-vaisselle. Ainsi, un montage équivalent à celui décrit dans le paragraphe 2.2.2.4 du chapitre III a été mis en place, à la différence près que du produit de nettoyage SUN sous forme de pastille (1 pastille dans 3L d'eau) est solubilisé dans l'eau. L'échantillon était installé de façon à être immergé dans le liquide nettoyant, lui-même chauffé à 60°C et sous agitation. Un cycle de test de résistance au lave-vaisselle (LV) durait également 24h.

Des échantillons classiques obtenus à partir des sols A2-2 et A8-2 ont donc subi une simulation de cycle de lave-vaisselle. Ce test est plus agressif que le test de résistance à l'hydrolyse car, même si la température est plus basse, les échantillons sont immergés en milieu alcalin (pH mesuré : 11) beaucoup plus agressif. Il est en effet connu que la silice pure est sensible aux pH basiques qui opèrent une dépolymérisation du réseau^[135,136]. Le fait d'utiliser une silice hybride devrait cependant limiter ce phénomène.

L'observation des échantillons montre sans surprise que le revêtement issu du système A8-2 ne résiste pas du tout au test et se délamine totalement. A nouveau, nous pouvons avancer le fait que l'adhésion de ce type de revêtement sur PC non traité est très faible et ne permet pas la conservation du film sur le substrat.

En revanche, le revêtement issu du système A2-2 ne semble pas avoir été affecté par le test LV, en témoignent les spectres IR enregistrés avant et après le cycle LV (Figure III-74).

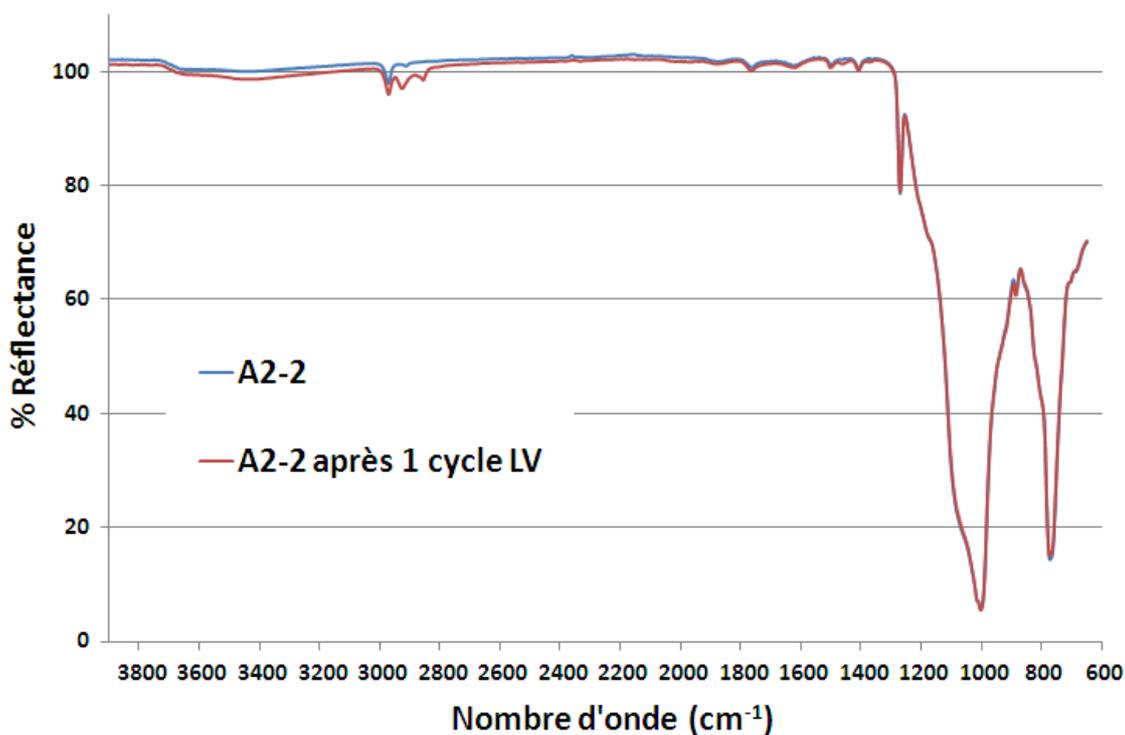


Figure III-74 : spectre IR de l'échantillon de PC revêtu A2-2 avant (bleu) et après (rouge) cycle LV

La comparaison des deux spectres donnés sur la Figure III-74 ne montre aucune différence notable, signifiant que l'intégrité de la chimie du réseau est conservée.

Les résultats des mesures par scratch-test sur cet échantillon (Figure III-75) sont quasiment identiques à ceux obtenus sur l'échantillon testé à l'hydrolyse : l'interprétation et la conclusion sont donc identiques.

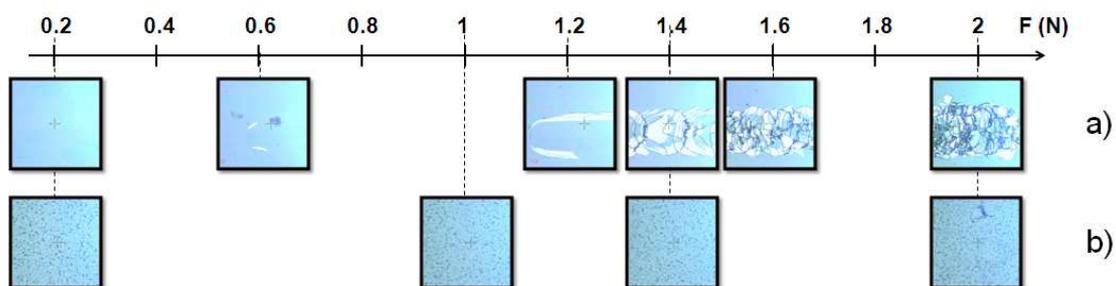


Figure III-75 : résultats de scratch-test réalisés sur : a) PC revêtu A2-2 $t=5j$ $TT120^{\circ}C$ 2h b) PC revêtu A2-2 $t=5j$ $TT120^{\circ}C$ 2h + 1 cycle LV

Après ce test de simulation, des tests réels en lave-vaisselle ont été réalisés au sein du centre de recherche de Téfal, à Rumilly. Seul le revêtement issu du système A2-2 a été testé. Le spectre IR de l'échantillon après 50 cycles de lave-vaisselle est donné en Figure III-76.

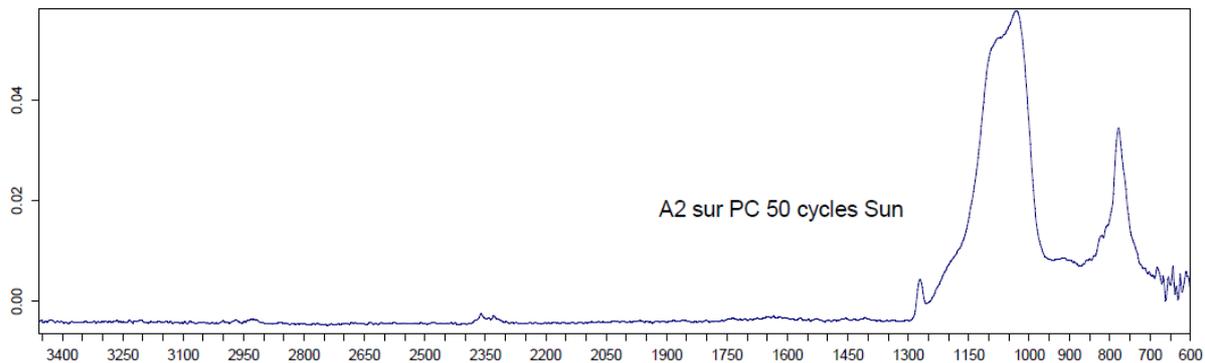


Figure III-76 : spectre IR enregistré sur l'échantillon de PC revêtu par le système A2-2 après 50 passages au lave-vaisselle

Le spectre observé est bien celui du revêtement, avec la présence des pics caractéristiques du film, identifiés précédemment, et l'absence des pics du polycarbonate qui nous indique que l'épaisseur du film n'a pas diminué de manière drastique au cours de ce test réel. Le cahier des charges est donc respecté pour le système A2-2 vis-à-vis de la contrainte de tenue au lave-vaisselle.

Un point négatif est cependant à noter : au fur et à mesure des cycles de lave-vaisselle réels, la transparence des films est affectée et le revêtement s'opacifie légèrement.

Des mesures par scratch-test ont également été réalisées sur des échantillons revêtus du sol A2-2 ayant subi 1 cycle de lave-vaisselle réel (Figure III-77 b)) ou 100 cycles de lave-vaisselle réel (50 avec du produit détergent SUN, 50 autres avec du produit détergent FINISH, Figure III-77 c)), et toujours un échantillon de référence n'ayant subi aucun cycle de nettoyage (Figure III-77 a)).

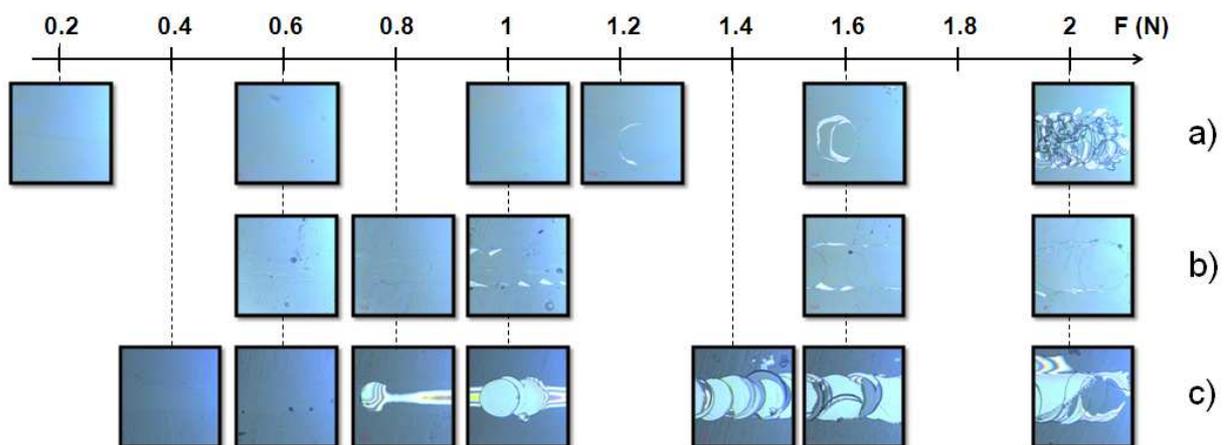


Figure III-77 : résultats de scratch-test réalisés sur : a) PC revêtu A2-2 $t=2j$ TT135°C 1h b) PC revêtu A2-2 $t=2j$ TT135°C 1h + 1 cycle LV réel SUN c) PC revêtu A2-2 $t=2j$ TT135°C 1h + 50 cycles LV réel SUN + 50 cycles LV réel FINISH

Après passage au lave-vaisselle, les revêtements ne présentent pas de bulles comme cela avait été noté après le test de simulation LV. Cette première observation nous permet de dire que le test de

simulation d'un cycle de lave-vaisselle mis en place au laboratoire est beaucoup plus agressif et sollicitant qu'un cycle de lave-vaisselle réel. Concernant les images issues des scratch-tests, alors que le revêtement n'ayant subi aucun cycle de nettoyage se raye à partir de 1.2N, au fur et à mesure des cycles de lave-vaisselle, les endommagements apparaissent de plus en plus tôt : 0.8N après 1 cycle, et dès 0.4N après 100 cycles. De plus, après 100 cycles, l'adhésion du film semble mauvaise puisque le premier éclat qui se forme entraîne tout de suite une délamination complète du revêtement. Les cycles de lave-vaisselle successifs entraînent donc une baisse graduelle des propriétés mécaniques des revêtements issus des sols A2-2. Ce résultat peut être associé à une dégradation du matériau sous sollicitation basique. En effet, comme cela a été évoqué plus haut, il est connu qu'il existe des réactions de dépolymérisation de la silice de plus en plus rapide avec l'augmentation du pH. On peut donc penser que des coupures de liaisons Si-O-Si se produisent, diminuant ainsi la réticulation du réseau et donc sa dureté ainsi que sa résistance à la rayure.

Afin d'essayer de palier à ce problème, une solution serait de « consolider » le réseau en incorporant des additifs permettant d'éviter la dépolymérisation de la silice. Il est connu que les liaisons mixtes de type Si-O-X (avec X=P ou Zr) résistent beaucoup mieux à l'hydrolyse que les liaisons Si-O-Si. Ainsi, nous avons décidé d'essayer de créer un réseau hybride mixte silice/zircone, cette dernière étant connue pour son excellente résistance à l'humidité^[137]. Le but ici est donc de créer au sein du réseau des liaisons Si-O-Zr, plus résistante à l'humidité, en particulier en milieu basique.

Les précurseurs de zircone tels que le chlorure de zirconium $ZrCl_4$ ou le propoxyde de zirconium $Zr(OC_3H_7)_4$ sont très sensibles à l'hydrolyse et nécessitent au moins un stockage, sinon une manipulation, sous atmosphère inerte afin d'éviter toute réaction avec l'eau contenue dans l'air.

Dans un premier temps, nous avons tenté la préparation du réseau mixte silice hybride/zircone par addition sous air de chlorure de zirconium $ZrCl_4$ dans le système A2-2, en adaptant le protocole préconisé par Soler-Illia *et al*^[138] (dénommé protocole 1, ou « P1 ») : 7.12g de MTES et 2.65g d'isopropanol sont d'abord mélangés, puis 1.2g de $ZrCl_4$ est introduit très lentement dans ce premier mélange (soit 1 atome de zirconium pour 8 atomes de silicium). Enfin, on ajoute 8.4g d'eau et 3.6g de silice colloïdale (*via* la Ludox AS30), toujours très lentement (NB : les proportions données ici sont identiques à celles données dans le Tableau III-4 pour le système A2-2). Au contact de l'eau, $ZrCl_4$ réagit et forme de l'acide chlorhydrique HCl, qui provoque une chute du pH du sol à une valeur de 1, et joue donc le rôle de catalyseur. L'ajout d'acide acétique est donc inutile ici. Cependant, malgré tous les soins apportés à cette synthèse, le résultat n'est pas satisfaisant puisque l'on observe un blanchissement de la solution lors de l'ajout de la solution de silice colloïdale. Ce blanchissement est dû à une précipitation du sol.

Nous avons donc tenté d'optimiser le protocole : la Ludox AS30 a été remplacée par de l'eau (protocole « P2 ») afin de voir si le blanchissement était dû à la réaction avec l'eau ou à la précipitation des nanoparticules de silice, et un nouveau blanchissement du sol a confirmé la première hypothèse. Un troisième protocole (P3) a ensuite été réalisé sur les bases de P2, en diluant le sol grâce à une quantité d'isopropanol multipliée par 10. Avec P3, le blanchissement du sol a diminué, mais les dépôts réalisés manquaient d'homogénéité. Enfin, un dernier protocole P4 a été réalisé sur la base de P3, en divisant la quantité de chlorure de zirconium par 2. Cela n'a pas permis d'améliorer l'homogénéité des revêtements déposés.

En conclusion, l'incorporation du chlorure de zirconium $ZrCl_4$ dans le système A2-2 sans précaution particulière (manipulation sous atmosphère inerte), sans perturber la stabilité du sol, est très difficile.

Un dernier protocole se rapprochant encore davantage de celui décrit par Soler-Illia *et al* (notamment en termes de précurseurs de départ) a été testé : 8.32g de TEOS et 106g d'isopropanol ont été mélangés d'une part, et 1.2g de $ZrCl_4$ et 8.4g d'eau ont été mélangés d'autre part. Le second mélange a ensuite été lentement rajouté au premier. Toute la synthèse a cette fois été réalisée sous atmosphère inerte (argon) afin de maîtriser au mieux le moment et la vitesse à laquelle les précurseurs sensibles entrent en contact avec l'eau et s'hydrolysent. Le dépôt par dip-coating a également été réalisé sous flux d'argon. Les dépôts, bien que d'aspect visuel légèrement meilleur que précédemment, sont toujours un peu opaques. Un test de scratch-test a été réalisé afin d'évaluer la résistance à la rayure et l'adhésion du film (Figure III-78 c)).

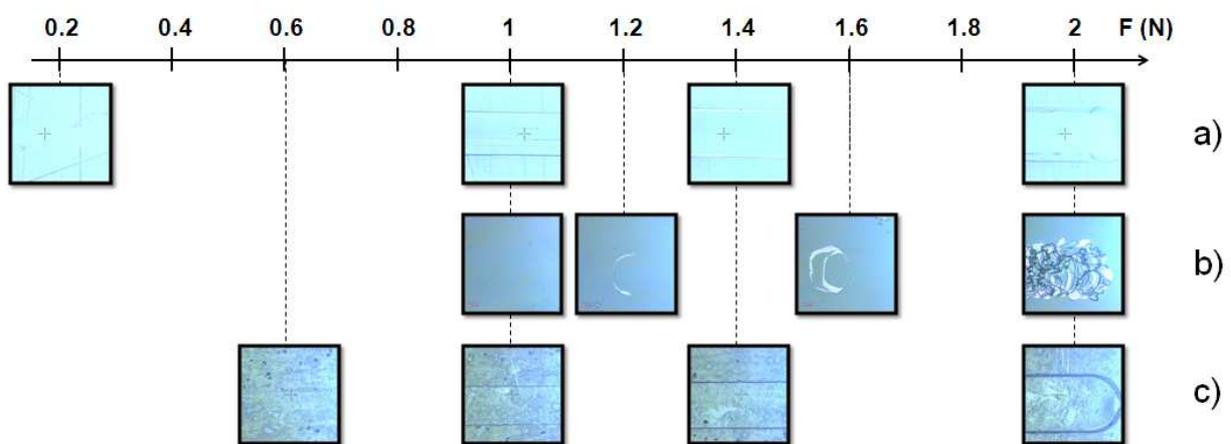


Figure III-78: résultats de scratch-test réalisés sur : a) PC nu b) PC revêtu A2-2 $t=2j$ $TT135^{\circ}C$ 1h c) PC revêtu du sol à base de MTES et $ZrCl_4$ (synthèse sous atmosphère inerte) + $TT135^{\circ}C$ 1h

L'observation des résultats de scratch-test sur l'échantillon c) contenant de la zircone confirme la qualité moyenne du revêtement. Ce dernier apparaît inhomogène, avec une surface présentant de nombreux défauts et/ou domaines de séparation de phase. L'aspect visuel n'est donc pas satisfaisant. En revanche, la résistance à la rayure et l'adhésion du film semblent excellentes puisqu'en dehors du sillon réalisé par la pointe, aucun endommagement n'est observé. La synthèse d'un réseau mixte silice hybride/zircone semble donc jouer un rôle important sur les propriétés mécaniques du revêtement. Cependant, nous n'avons pas réalisé de test de résistance au lavage avec ces échantillons. Nous ne pouvons donc pas encore confirmer que cette composition chimique résiste mieux au pH alcalin.

Une seconde série de synthèses avec le propoxyde de zirconium et le TEOS comme précurseurs de (respectivement) zircone et silice a été réalisée en shlenk, sous atmosphère inerte. Malgré un blanchissement beaucoup moins prononcé des sols (probablement dû en partie à la synthèse sous argon), la qualité des dépôts reste insuffisante en termes de transparence et d'homogénéité.

En conclusion, on peut dire que pour pouvoir utiliser ces précurseurs de zircon (très réactifs) dans des solutions sol-gel, il est primordial de les manipuler sous atmosphère inerte. L'utilisation de ces précurseurs semble donc compromise à l'échelle industrielle, le stockage des précurseurs, la synthèse des sols et le dépôt des revêtements sous atmosphère inerte étant difficilement envisageables. L'utilisation de ces précurseurs, non stabilisés, a donc été abandonnée.

Une dernière tentative a été réalisée avec une solution de particules de zircon fonctionnalisées GPTMS stabilisées dans des solvants (pourcentages massiques : 17.7% de ZrO_2 , 0.9% de GPTMS stabilisés dans 20% d'isopropanol et 61.4% de méthoxypropanol), gracieusement fournie par le professeur Stéphane Daniele de l'IRCELYON. L'ajout de la zircon colloïdale dans le système A2-2 a été testé de deux façons différentes :

- soit dans la phase (Ludox AS-30 + isopropanol), avant ajout dans la phase (MTES + acide acétique),
- soit après la synthèse complète du sol A2-2, juste avant dip-coating.

Contrairement à l'ajout de NPs de zircon pendant la synthèse du sol, qui provoque sa précipitation, il apparaît que l'ajout après maturation du sol (c'est-à-dire l'ajout dans un sol stable) n'aboutit pas à un blanchissement du sol, dans une certaine limite de quantité. Un ajout de 5% à 25% massiques de cette solution a permis d'obtenir des revêtements de très bonne qualité visuelle, comme l'illustre la Figure III-79.



Figure III-79 : photo de l'échantillon de PC recouvert du système A2-2 contenant 10%wt de la solution de particules de zircon fonctionnalisées GPTMS

Un spectre IR a été enregistré sur l'échantillon de PC revêtu du sol A2-2 contenant 25% massiques de solution de NPs de zircon fonctionnalisées GPTMS afin de confirmer la présence de zircon dans le film (Figure III-80).

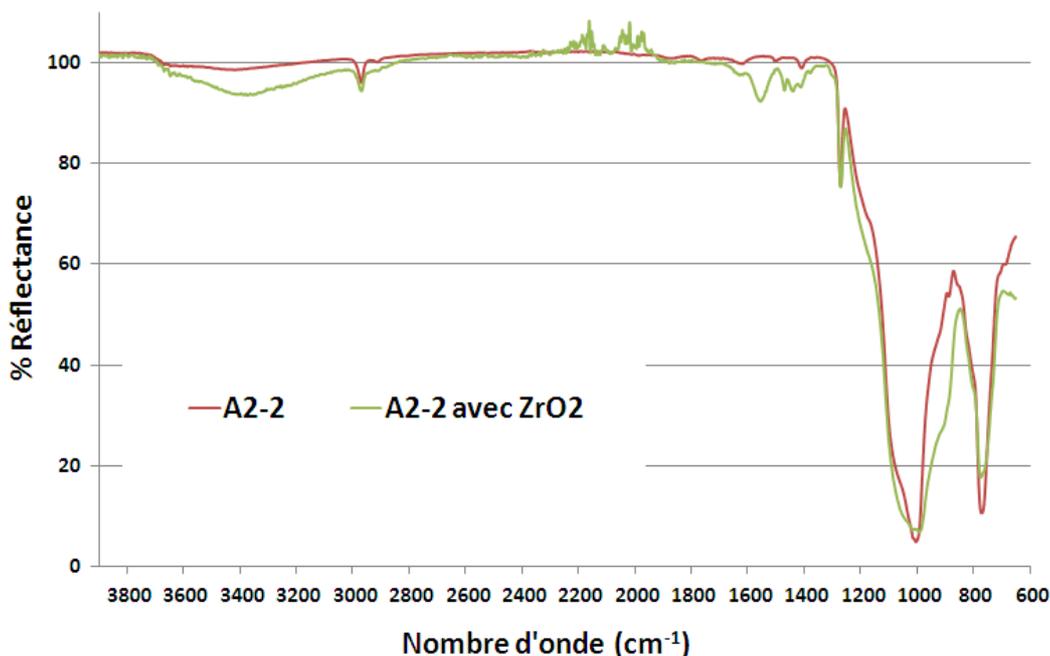


Figure III-80 : spectre IR enregistrés sur rouge : l'échantillon revêtu A2-2 vert : l'échantillon revêtu A2-2 contenant 25%wt de la solution de particules de zircone fonctionnalisées GPTMS

La présence de liaisons Zr-O-Zr est caractérisée par une bande de vibration autour de 450cm^{-1} ^[139] et n'est donc pas visualisable sur nos spectres, enregistrés entre et 3900cm^{-1} et 650cm^{-1} . En revanche, on note la présence de plusieurs bandes de faible intensité dans la zone $[1300-1500\text{cm}^{-1}]$ qui sont attribuées à la vibration des chaînes alkyles du GPTMS, présent en surface des NPs de zircone. De plus, la bande de vibration observée à 1027cm^{-1} est beaucoup plus large pour l'échantillon avec NPs de zircone. L'épaule traduit en fait la présence de liaisons Si-O-Zr, qui sont connues pour apparaître à 984cm^{-1} ^[138]. La comparaison de ces spectres IR permet donc d'affirmer que des particules de zircone sont présentes dans le revêtement.

Des caractérisations plus spécifiques, et en particulier des tests de résistance à la rayure, à l'hydrolyse, et au lave-vaisselle sont en cours de réalisation sur ces échantillons afin de déterminer si la présence de la zircone permet bien d'améliorer ces caractéristiques.

2.2.2.6 Caractérisations toxicologiques

L'application finale du revêtement déposé sur PC étant liée au milieu alimentaire, il est donc primordial d'étudier l'aspect migratoire et toxicologique de ces nouveaux matériaux développés pour améliorer le procédé de cuisson-vapeur.

Les membres du consortium du projet ont décidé de confier ces études au DERTTECH (Département d'Etudes, de Recherches et de Transferts TECHNOlogiques) en lien avec le LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) afin d'évaluer les risques toxicologiques des revêtements issus des systèmes A2 et A8 et de vérifier la conformité des matériaux à la réglementation européenne.

NB : le compte-rendu ci-dessous est un résumé des résultats obtenus. L'intégralité des procédures suivies et des résultats est disponible dans les rapports qui ont été fournis par le DERTTECH et le LNE.

La toxicité de deux séries d'échantillons différents a été étudiée : les précurseurs purs d'une part (c'est-à-dire les organoalcoxysilanes, à savoir TEOS, MTES et GPTES), et les échantillons revêtus d'autre part (revêtement issus des sols A2-2 et A8-2, déposés sur PC non traité). Des différences de toxicité peuvent être attendues entre ces deux types d'échantillons : en effet, on peut imaginer qu'un précurseur pur soit toxique, tandis qu'une fois condensé et réticulé dans le réseau de silice il ne le soit plus, soit parce qu'il n'est pas sensible aux sollicitations extérieures (hydrolyse par exemple) et qu'il ne se dépolymérise pas, soit parce que sa fonction organique a réagi pour se lier au réseau de silice et que sa nouvelle forme chimique n'est pas toxique.

Produits purs :

En premier lieu, la recherche d'informations dans la base DECERNIS sur les molécules entrant dans la composition des sols A2 et A8 a montré que :

- L'acide acétique, l'isopropanol, et la silice colloïdale sont tous trois sur les listes positives pour une utilisation dans la fabrication de matériaux destinés au contact alimentaire
- En revanche, la génotoxicité* des organoalcoxysilanes utilisés (MTES, GPTES et TEOS) n'avait jamais été étudiée. Dans ce but, le test d'Ames a été réalisé sur ces trois précurseurs.

TEST D'AMES :

Le test d'Ames est un test biologique permettant de déterminer le potentiel mutagène* d'un composé chimique. Les cancers étant souvent liés à des dommages causés dans l'ADN, ce test rapide et peu onéreux est donc utilisé afin d'estimer le potentiel cancérigène d'une substance. Il repose sur le modèle bactérien proposé par Ames^[140] en 1975 et Maron et Ames^[141] en 1983, conformément aux recommandations de l'OCDE (ligne directrice 471) et de la CEE.

Principe :

Le principe de ce test repose sur l'étude de la mutation de gènes chez différentes souches bactériennes (souche WP2 *uvrA* pKM101 d'*Escherichia coli* et souches TA1535, TA1537, TA98 et TA100 de *Salmonella typhimurium*). Les produits mutagènes sont mis en évidence par les mutations reverses* qu'ils induisent au niveau de locus* spécifiques à chacune des souches, en absence et en présence d'extrait de foie de rat (activateur métabolique).

L'augmentation, par rapport au taux spontané, du nombre de révertants se développant en présence d'un produit à étudier est une indication de l'activité mutagène de ce dernier.

En parallèle du test réalisé sur les produits à analyser, le test est également réalisé dans les mêmes conditions sur des témoins négatifs (solvant pur, ne contenant pas de produit à analyser) ainsi que sur des témoins positifs de référence (molécules connues pour réagir au test), afin de s'assurer du bon déroulement de l'expérience.

Le principe de ce test ainsi que son mode opératoire sont décrits plus en détails dans l'annexe 11.

Après incubation, les colonies de mutants qui se sont développées dans les boîtes sont dénombrées à l'aide d'un compteur de colonies.

Décision :

Les critères de décision du pouvoir mutagène dépendent ensuite de la souche :

- Souches TA1535, TA1537 : un produit, qui provoque une réponse positive proportionnelle à la dose sur au moins 3 concentrations avec pour la plus forte augmentation une valeur supérieure ou égale à 3 fois la valeur du témoin solvant, est déclaré positif.
- Souches TA98, TA100, WP2 uvrA pKM101 : un produit, qui provoque une réponse positive proportionnelle à la dose sur au moins 3 concentrations avec pour la plus forte augmentation une valeur supérieure ou égale à 2 fois la valeur du témoin solvant, est déclaré positif.

Résultats :

Le Tableau III-28, le Tableau III-29 ainsi que le Tableau III-30 présentent respectivement les résultats obtenus sur le MTES, le TEOS et le GPES, pour les cinq souches étudiées. Pour tous les tableaux présentés, le témoin solvant (ou témoin négatif) est constitué de DMSO uniquement (pas de produit à analyser). Pour chaque souche bactérienne, le produit de référence utilisé comme témoin positif est précisé dans le tableau 12-2 de l'annexe 12. « M » correspond au nombre moyen de mutants par boîte, tandis que « r » correspond à « M » divisé par le nombre moyen de mutants par boîte en présence du solvant seul.

Tableau III-28 : résultats du test d'AMES réalisé sur le MTES

| | | TA98 | | TA100 | | TA1535 | | TA1537 | | WP2 uvrA pKM101 | |
|-------------|----------------|------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|--------|--------------|-----------------|-----------------|
| | | M | r | M | r | M | r | M | r | M | r |
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 18.7 | - | 98.7 | - | 12.7 | - | 3.3 | - | 92 | - |
| | 312,5 µg | 12 | 0.6 | 93 | 0.9 | 11.7 | 0.9 | 4 | 1.2 | 66.3 | 0.7 |
| | 625 µg | 15 | 0.8 | 105.7 | 1.1 | 9.3 | 0.7 | 6 | 1.8 | 76.7 | 0.8 |
| | 1250 µg | 14.3 | 0.7 | 103.7 | 1 | 12 | 0.9 | 3.7 | 1.1 | 83.3 | 0.9 |
| | 2500 µg | 11.7 | 0.6 | 88.3 | 0.9 | 9 | 0.7 | 4.7 | 1.4 | 87 | 0.9 |
| | 5000 µg | 16.7 | 0.9 | 78 | 0.8 | 8.3 | 0.6 | 4.3 | 1.3 | 66.3 | 0.7 |
| | Témoin positif | 406 | 21.7 | 705 | 7.1 | 464 | 36.5 | 374 | 113.3 | >2000 | >21.7 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 15 | - | 97.3 | - | 9.3 | - | 5 | - | 92 | - |
| | 312,5 µg | 17 | 1.1 | 120.7 | 1.2 | 10 | 1.1 | 6 | 1.2 | 90.7 | 1 |
| | 625 µg | 18.3 | 1.2 | 113.7 | 1.2 | 9.7 | 1 | 6 | 1.2 | 85 | 0.9 |
| | 1250 µg | 19 | 1.3 | 111.7 | 1.1 | 10.3 | 1.1 | 4.3 | 0.9 | 90.3 | 1 |
| | 2500 µg | 14.3 | 0.9 | 89.7 | 0.9 | 8.3 | 0.9 | 5.7 | 1.1 | 97.7 | 1.1 |
| | 5000 µg | 18.3 | 1.2 | 102.7 | 1 | 9.3 | 1 | 4 | 0.8 | 93.7 | 1 |
| | Témoin positif | 1100 | 73.3 | 1467 | 15.1 | 236.7 | 25.4 | 197.7 | 39.5 | >1000 | >10.9 |

Tableau III-29 : résultats du test d'AMES réalisé sur le TEOS

| | | TA98 | | TA100 | | TA1535 | | TA1537 | | WP2 uvrA pKM101 | |
|-------------|----------------|-------|-------------|-------|------------|--------|------------|--------|------------|-----------------|-----------------|
| | | M | r | M | r | M | r | M | r | M | r |
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 28.7 | - | 110.3 | - | 19.3 | - | 11 | - | 85.3 | - |
| | 312,5 µg | 31 | 1.1 | 123.3 | 1.1 | 15.7 | 0.8 | 13.7 | 1.2 | 78.7 | 0.9 |
| | 625 µg | 28 | 1 | 134.3 | 1.2 | 16 | 0.8 | 11.3 | 1 | 73.3 | 0.9 |
| | 1250 µg | 33.3 | 1.2 | 168 | 1.5 | 13.3 | 0.7 | 11.3 | 1 | 76.3 | 0.9 |
| | 2500 µg | 30 | 1 | 148.7 | 1.3 | 15 | 0.8 | 12.3 | 1.1 | 64 | 0.8 |
| | 5000 µg | 29.3 | 1 | 133.7 | 1.2 | 15.7 | 0.8 | 13 | 1.1 | 51.7 | 0.8 |
| | Témoin positif | 225.3 | 7.8 | 784 | 7.1 | 800 | 7.8 | 243 | 22 | >2000 | >21.7 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 21.3 | - | 144 | - | 14.7 | - | 4.7 | - | 92 | - |
| | 312,5 µg | 21.3 | 1 | 120.7 | 0.8 | 14.3 | 1 | 5.7 | 1.2 | 94 | 1 |
| | 625 µg | 19 | 0.9 | 142 | 1 | 13 | 0.9 | 6 | 1.3 | 94.7 | 1 |
| | 1250 µg | 22 | 1 | 120.3 | 0.8 | 9.3 | 0.6 | 4.3 | 0.9 | 90.3 | 0.9 |
| | 2500 µg | 19.3 | 0.9 | 149.7 | 1.1 | 12 | 0.8 | 8.7 | 1.8 | 94 | 1 |
| | 5000 µg | 25.7 | 1.2 | 143.3 | 1 | 13 | 0.9 | 9 | 1.9 | 78.3 | 0.8 |
| | Témoin positif | 324.7 | 15.2 | 629 | 4.4 | 121.3 | 8.2 | 41 | 8.7 | >1000 | >10.9 |

Tableau III-30 : résultats du test d'AMES réalisé sur le GPTES

| | | TA98 | | TA100 | | TA1535 | | TA1537 | | WP2 uvrA pKM101 | |
|-------------|----------------|------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|--------|--------------|-----------------|-----------------|
| | | M | r | M | r | M | r | M | r | M | r |
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 18.7 | - | 98.7 | - | 12.7 | - | 3.3 | - | 92 | - |
| | 312,5 µg | 12 | 0.6 | 124.3 | 1.2 | 21.7 | 1.7 | 4.7 | 1.4 | 79.7 | 0.9 |
| | 625 µg | 12.3 | 0.6 | 134.7 | 1.4 | 31.3 | 2.5 | 4.7 | 1.4 | 98.7 | 1.1 |
| | 1250 µg | 13.3 | 0.7 | 179.3 | 1.8 | 64.3 | 5.1 | 7.7 | 2.3 | 95.7 | 1 |
| | 2500 µg | 14 | 0.7 | 286.7 | 2.9 | 96.7 | 7.6 | 6.7 | 2 | 133.7 | 1.4 |
| | 5000 µg | 18 | 0.9 | 465 | 4.7 | 124 | 9.8 | 6.7 | 2 | 149 | 1.6 |
| | Témoin positif | 406 | 21.7 | 705 | 7.1 | 464 | 36.5 | 374 | 113.3 | >2000 | >21.7 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 32.3 | - | 144.7 | - | 19.3 | - | 13 | - | 92 | - |
| | 312,5 µg | 30 | 0.9 | 469 | 3.2 | 399 | 20.7 | 12.3 | 0.9 | 149.7 | 1.6 |
| | 625 µg | 31.3 | 1 | 677.3 | 4.7 | 624 | 32.3 | 11.3 | 0.9 | 202 | 2.2 |
| | 1250 µg | 32 | 1 | 943.3 | 6.5 | 1273 | 65.9 | 12.3 | 0.9 | 273 | 3 |
| | 2500 µg | 29.7 | 0.9 | 1129 | 7.8 | 1893 | 98.1 | 15.7 | 1.2 | 368 | 4 |
| | 5000 µg | 29 | 0.9 | 1575 | 10.9 | 1890 | 97.9 | 17.3 | 1.3 | 498.7 | 5.4 |
| | Témoin positif | 1157 | 35.8 | 1426 | 9.8 | 356.7 | 18.5 | 147.3 | 11.3 | >1000 | >10.9 |

A la lecture des deux premiers tableaux, le MTES et le TEOS, n'ont induit, en absence et en présence d'activation métabolique, aucune augmentation significative du nombre de révertants vis à vis des 5 souches étudiées, quelle que soit la concentration.

Concernant le GPTES, aucune augmentation biologiquement significative du nombre de révertants vis à vis des souches TA98 et TA1537, en absence et en présence d'activation métabolique, n'est induite par ce produit. De même, mais uniquement en absence d'activation métabolique, aucune augmentation biologiquement significative du nombre de révertants vis à vis de la souche WP2 uvrA pKM101 n'a été notée en présence de GPTES.

Par contre, une augmentation proportionnelle à la dose et biologiquement significative du nombre de mutants est observée aussi bien en l'absence d'activation métabolique (pour des concentrations de 1250, 2500 et 5000µg de GPTES dans 100µL de DMSO) qu'en présence d'activation métabolique (pour toutes les concentrations testées) vis-à-vis des souches TA100 et TA1535 et uniquement en présence de S9 mix (pour des concentrations de 625, 1250, 2500 et 5000µg de GPTES dans 100µL de DMSO) vis-à-vis de la souche WP2 uvrA pKM101.

On peut donc conclure en disant qu'au cours de l'essai de screening d'Ames réalisé sur 5 souches bactériennes, sans répétition, le MTES et le TEOS n'ont induit aucune activité mutagène significative tant en absence qu'en présence d'activation métabolique, ce qui est de bon augure pour une utilisation dans le domaine de l'alimentaire. Le GPTES, lui, s'est révélé mutagène par substitution de bases tant en l'absence qu'en présence d'activation métabolique. Il faut donc s'assurer de sa bonne réticulation au sein du réseau de silice, voire de son attache covalente avec le PC via sa fonction époxy afin d'éviter sa libération dans l'eau de cuisson lors de l'utilisation du cuiseur vapeur.

Echantillons avec revêtement :

Des études toxicologiques ont été réalisées sur les revêtements issus des sols A2-2 et A8-2, déposés à t=2j sur du PC non traité.

MIGRATION GLOBALE :

Avant de pouvoir réaliser des tests biologiques, il faut étudier la migration globale des revêtements, qui comme son nom l'indique, consiste à étudier la migration de matière de l'échantillon lors de simulations d'utilisation. Ce test a été réalisé sur les revêtements issus des sols A2-2 et A8-2 ainsi que sur le PC non revêtu, afin d'avoir une référence.

Principe :

Un test de migration globale consiste à plonger un échantillon de PC revêtu dans un liquide simulateur et à mesurer la quantité de matière libérée à la fin de l'essai.

Une quantification de la matière (en mg de migrat par dm² de matière analysée) ayant migré dans les liquides simulants est ensuite réalisée pour chaque essai.

Le principe de ce test ainsi que son mode opératoire sont décrits plus en détails dans l'annexe 13.

Décision :

Les limites maximales de migration autorisées sont de 10mg/dm².

Résultats :

Les résultats de migration globale obtenus sur les revêtements issus des systèmes A2-2 ou A8-2 ainsi que sur le PC non revêtu (référence) sont donnés dans le Tableau III-31.

Tableau III-31 : résultats des tests de migration globale réalisés sur le PC non revêtu, revêtu A2-2 et revêtu A8-2

| Liquide simulant | Conditions | PC non revêtu (valeur moyenne) | PC revêtu A2-2 (valeur moyenne) | PC revêtu A8-2 (valeur moyenne) |
|-------------------|------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Acide acétique 3% | 1h à 100°C | 0.7 | 0.7 | 3.5 |
| Ethanol 10% | 1h à 100°C | 0.4 | 0.7 | 8.3 |
| Ethanol 95% | 3h à 60°C | 2.6 | 0.9 | 1.8 |
| Isooctane | 1h à 60°C | 0.4 | 2.7 | 0.2 |
| Huile d'olive | 1h à 100°C | <1 | - | 4 |

A la lecture du Tableau III-31, on pourrait être surpris au premier abord de voir que la migration globale du PC non revêtu ne dépasse pas les limites autorisées : en effet, le PC est connu pour libérer du bisphénol A (un de ses constituants) lors de son utilisation en milieu chaud et humide. Cependant, il est important de comprendre que ce problème n'a lieu qu'après un nombre de cycles d'utilisation important du PC. Le test de migration globale ayant ici été réalisé sur du PC neuf, il n'est pas étonnant que la migration globale du PC soit en dessous des limites autorisées.

Le Tableau III-31 permet de voir que la migration globale du PC revêtu du système A2-2 ou A8-2 dans les liquides simulateurs retenus, est inférieure aux limites fixées par la réglementation. Les revêtements issus du sol A2-2 ou A8-2 sont donc très peu sensibles à la dépolymérisation, dans ces conditions. Cependant, comme pour le PC non revêtu, il serait intéressant de refaire le même test sur ces revêtements après un contact prolongé avec de la vapeur d'eau (pour simuler un nombre élevé de cycles d'utilisation du cuiseur-vapeur) afin de s'assurer de la bonne durabilité des revêtements dans le temps. Cependant, la première étape que constitue le test de migration globale par rapport à une industrialisation des revêtements dans le milieu alimentaire est validée.

L'étape suivante consiste à réaliser des tests biologiques (Ames, micronoyau et perturbation endocrinienne) sur les migrants recueillis pour chaque revêtement. Pour chaque test, les conditions de contact donnant le résultat de migration le plus élevé ont été retenues pour évaluer la toxicité des extraits correspondants :

- Pour le système A2-2, l'extrait par immersion dans l'isooctane a été retenu.
- Pour le système A8-2, l'extrait par immersion dans l'éthanol 10% a été retenu.

TEST D'AMES :

Le protocole opératoire est le même que pour les produits purs (cf annexe 12). Seules les concentrations changent : 25 µL ; 50 µL et 100 µL de migrats ont été prélevés et mélangés (si nécessaire) au complément à 100 µL d'isooctane pour le système A2-2 et d'éthanol à 10% pour le système A8-2, pour obtenir le mélange de 100 µL de produit à analyser.

Les résultats sont donnés dans le Tableau III-32 et le Tableau III-33 ci-dessous.

Tableau III-32 : résultats du test d'AMES réalisé sur le PC revêtu du système A2-2

| | | TA98 | | TA100 | | TA1535 | | TA1537 | | WP2 uvrA pKM101 | |
|-------------------|----------------|------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------------------|----------------|
| | | M | r | M | r | M | r | M | r | M | r |
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 20 | - | 97 | - | 16.3 | - | 8 | - | 152.7 | - |
| | 25 µL | 20 | 1 | 115 | 1.2 | 15.3 | 0.9 | 9.3 | 1.2 | 149 | 0.9 |
| | 50 µL | 29 | 1.4 | 110.3 | 1.1 | 17.7 | 1.1 | 9 | 1.1 | 147.7 | 0.9 |
| | 100 µL | 29.7 | 1.5 | 111.3 | 1.1 | 15 | 0.9 | 9.3 | 1.2 | 146.3 | 0.9 |
| | Témoin positif | 671 | 33.6 | 935 | 9.6 | 774.5 | 47.5 | 618.5 | 77.3 | >2000 | >13 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 25.7 | - | 118 | - | 11.3 | - | 4 | - | 173.7 | - |
| | 25 µL | 21 | 0.8 | 115 | 0.9 | 14.3 | 1.3 | 5.7 | 1.4 | 168.7 | 0.9 |
| | 50 µL | 25.7 | 1 | 137.7 | 1.2 | 14 | 1.2 | 4 | 1 | 172.3 | 1 |
| | 100 µL | 22.7 | 0.9 | 116 | 0.9 | 11.3 | 1 | 3 | 0.8 | 179.3 | 1 |
| | Témoin positif | 1125 | 43.8 | 1193 | 10.1 | 125.5 | 12.1 | 77.5 | 19.4 | >1000 | >5.7 |

Tableau III-33 : résultats du test d'AMES réalisé sur le PC revêtu du système A8-2

| | | TA98 | | TA100 | | TA1535 | | TA1537 | | WP2 uvrA pKM101 | |
|-------------------|----------------|--------|-------------|-------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------------------|----------------|
| | | M | r | M | r | M | r | M | r | M | r |
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 27 | - | 109.3 | - | 19.7 | - | 5.3 | - | 135.7 | - |
| | 25 µL | 30 | 1.1 | 106.3 | 0.9 | 16 | 0.8 | 6.3 | 1.2 | 149 | 1.1 |
| | 50 µL | 25 | 0.9 | 112.7 | 1 | 14.7 | 0.7 | 8.3 | 1.6 | 165.3 | 1.2 |
| | 100 µL | 26.7 | 0.9 | 113.3 | 1 | 15.3 | 0.8 | 6 | 1.1 | 144.7 | 1.1 |
| | Témoin positif | 671 | 33.6 | 935 | 9.6 | 774.5 | 47.5 | 618.5 | 77.3 | >2000 | >13 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 22.3 | - | 116 | - | 10.7 | - | 3.7 | - | 157 | - |
| | 25 µL | 26 | 1.2 | 124.7 | 1.1 | 11.3 | 1.1 | 4.7 | 1.3 | 192.7 | 1.2 |
| | 50 µL | 23.7 | 1.1 | 122.3 | 1.1 | 10.7 | 1 | 5.7 | 1.5 | 199 | 1.3 |
| | 100 µL | 25 | 1.1 | 125.7 | 1.1 | 10 | 0.9 | 6.3 | 1.7 | 180.7 | 1.1 |
| | Témoin positif | 1120.5 | 43.8 | 1193 | 10.1 | 125.5 | 12.1 | 77.5 | 19.4 | >1000 | >5.7 |

Selon le critère de décision, les deux migrats testés (chacun issu d'un système différent, A2-2 ou A8-2), n'ont induit, en absence et en présence d'activation métabolique, aucune augmentation significative du nombre de révertants vis à vis des 5 souches étudiées.

On peut donc conclure en disant qu'au cours de l'essai de screening d'Ames réalisé sur 5 souches bactériennes, sans répétition, les extraits au solvant organique du revêtement issu du système A2-2 et du revêtement issu du système A8-2 n'ont induit aucune activité mutagène significative tant en absence qu'en présence d'activation métabolique.

Ce résultat n'est pas surprenant pour le système A2-2 dans la mesure où aucune activité mutagène significative n'avait été détectée chez le MTES. En revanche, l'absence d'activité mutagène significative du système A8-2 montre que le GPTES n'a pas été libéré dans le migrant (ou sous une forme différente, non mutagène) puisque le produit pur est mutabène. Cette observation permet de confirmer la bonne réticulation du GPTES dans le réseau de silice, qui tend à montrer que cette molécule pourrait entrer dans la composition de matériau à contact alimentaire, sous réserve de s'assurer de sa réticulation.

TEST DU MICRONOYAU :

Ce test permet d'évaluer l'activité génotoxique (clastogène* ou aneugène*) des produits à analyser. Il fait l'objet d'une ligne directrice de l'OCDE, n°487 depuis le 22 juillet 2010.

Principe :

Le test consiste à traiter des cellules avec le produit à analyser, puis bloquer la division cellulaire et enfin dénombrer le nombre de cellules binucléées comportant des micronoyaux induits

L'augmentation, par rapport au taux spontané, du nombre de micronoyaux est une indication de l'activité génotoxique du produit testé.

De même que pour le test d'Ames, des témoins négatifs et positifs sont effectués dans les mêmes conditions.

Le principe de ce test ainsi que son mode opératoire sont décrits plus en détails dans l'annexe 14.

Expression des résultats

Deux comptages différents sont réalisés :

- Un premier, sur 500 cellules, permet de mesurer la cytotoxicité du produit : on évalue le pourcentage des cellules avec 1, 2 ou plusieurs noyaux, ce qui permet de définir un indice de prolifération (CBPI, Cytokinesis-Block Proliferation Index) qui indique le nombre moyen de cycles cellulaires par cellule effectués au cours de la période d'exposition à la cytochalasine B et est défini ainsi :

$$\text{CBPI} = \frac{\text{nbre de } \phi \text{ mononucléées} + (2 \times \text{nbre de } \phi \text{ binucléées}) + (3 \times \text{nbre de } \phi \text{ plurinucléées})}{\text{nombre total de cellules}}$$

Puis, la cytotoxicité est estimée par la formule suivante :

$$\% \text{ de cytotoxicité} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{CBPI}_{\text{culture traitée}} - 1}{\text{CBPI}_{\text{culture témoin}} - 1} \right)$$

- Un second comptage permet d'évaluer la fréquence des micronoyaux dans au moins 1000 cellules binucléées par lame.

Décision :

Les comptages de micronoyaux ne sont valables que pour les concentrations couvrant un domaine allant d'une cytotoxicité nulle ou légère à une cytotoxicité maximale de $55 \pm 5\%$.

Un produit est classé comme étant génotoxique vis-à-vis des cellules HepG2 humaines en culture s'il induit une augmentation significative du nombre de micronoyaux par rapport au témoin, si cette augmentation comporte au moins un doublement par rapport au témoin et s'il existe une relation dose-effet.

Un produit est classé comme n'étant pas génotoxique vis-à-vis des cellules HepG2 humaines en culture si les résultats ne répondent à aucun des 3 critères définis ci-dessus.

Résultats :

Les résultats obtenus sur les extraits obtenus sur les systèmes A2-2 et A8-2 sont donnés ci-dessous (Tableau III-34, Tableau III-35,

Tableau III-36 et Tableau III-37).

Tableau III-34 : résultats du test de micronoyau : comptage n°1 réalisé sur les extraits obtenus sur le système A2-2

| | | ϕ 1N | ϕ 2N | ϕ >2N | Nb tot ϕ | CBPI | %cytotoxicité | |
|-------------|---------------------------|------|------|-------|----------|------|---------------|-------|
| Sans S9 mix | Témoin solvant | 70 | 383 | 48 | 501 | 1.96 | 0 | |
| | A2-2 | 1% | 100 | 356 | 45 | 501 | 1.89 | 6.89 |
| | | 0.5% | 83 | 382 | 35 | 500 | 1.90 | 5.45 |
| | Témoin négatif | 72 | 389 | 40 | 501 | 1.94 | 0 | |
| | Témoin positif clastogène | 198 | 282 | 40 | 500 | 1.64 | 31.21 | |
| | Témoin positif aneugène | 82 | 372 | 46 | 500 | 1.93 | 0.87 | |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | 27 | 341 | 133 | 501 | 2.21 | 0 | |
| | A2-2 | 1% | 52 | 317 | 131 | 500 | 2.16 | 4.42 |
| | | 0.5% | 43 | 384 | 73 | 500 | 2.06 | 12.51 |
| | Témoin négatif | 39 | 336 | 126 | 501 | 2.17 | 0 | |
| | Témoin positif clastogène | 66 | 372 | 62 | 500 | 1.99 | 15.48 | |

Tableau III-35 : résultats du test de micronoyau : comptage n°2 réalisé sur les extraits obtenus sur le système A2-2

| | | Nbre ζ binucléées (1 ou plusieurs micronoyaux) | Nbre total de ζ binucléées | |
|-------------|---------------------------|--|-------------------------------------|------|
| Sans S9 mix | Témoin solvant | | 19 | 1000 |
| | A2-2 | 1% | 18 | 1000 |
| | | 0.5% | 17 | 1000 |
| | Témoin négatif | | 19 | 1000 |
| | Témoin positif clastogène | | 194 | 1000 |
| | Témoin positif aneugène | | 63 | 1000 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | | 14 | 1000 |
| | A2-2 | 1% | 20 | 1000 |
| | | 0.5% | 17 | 1000 |
| | Témoin négatif | | 17 | 1000 |
| | Témoin positif clastogène | | 58 | 1000 |

Tableau III-36 : résultats du test de micronoyau : comptage n°1 réalisé sur les extraits obtenus sur le système A8-2

| | | ζ 1N | ζ 2N | ζ >2N | Nb tot ζ | CBPI | %cytotoxicité | |
|-------------|---------------------------|------------|------------|-------------|----------------|------|---------------|-------|
| Sans S9 mix | Témoin solvant | | 81 | 386 | 34 | 501 | 1.91 | 0 |
| | A8-2 | 1% | 96 | 370 | 34 | 500 | 1.88 | 3.33 |
| | | 0.5% | 91 | 388 | 21 | 500 | 1.86 | 5.1 |
| | Témoin négatif | | 72 | 389 | 40 | 501 | 1.94 | 0 |
| | Témoin positif clastogène | | 198 | 282 | 40 | 500 | 1.64 | 31.21 |
| | Témoin positif aneugène | | 82 | 372 | 46 | 500 | 1.93 | 0.87 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | | 42 | 376 | 83 | 501 | 2.08 | 0 |
| | A8-2 | 1% | 62 | 426 | 88 | 576 | 2.05 | 3.39 |
| | | 0.5% | 54 | 382 | 64 | 500 | 2.02 | 5.72 |
| | Témoin négatif | | 39 | 336 | 126 | 501 | 2.17 | 0 |
| | Témoin positif clastogène | | 66 | 372 | 62 | 500 | 1.99 | 15.48 |

Tableau III-37 : résultats du test de micronoyau : comptage n°2 réalisé sur les extraits obtenus sur le système A8-2

| | | Nbre ζ binucléées (1 ou plusieurs micronoyaux) | Nbre total de ζ binucléées | |
|-------------|---------------------------|--|-------------------------------------|------|
| Sans S9 mix | Témoin solvant | | 17 | 1000 |
| | A8-2 | 1% | 16 | 1000 |
| | | 0.5% | 18 | 1000 |
| | Témoin négatif | | 19 | 1000 |
| | Témoin positif clastogène | | 194 | 1000 |
| | Témoin positif aneugène | | 63 | 1000 |
| Avec S9 mix | Témoin solvant | | 18 | 1000 |
| | A8-2 | 1% | 19 | 1000 |
| | | 0.5% | 16 | 1000 |
| | Témoin négatif | | 17 | 1000 |
| | Témoin positif clastogène | | 58 | 1000 |

La lecture du Tableau III-34 et du Tableau III-36 montre que la cytotoxicité mesurée en présence de l'extrait A2-2 ou de l'extrait A8-2 respectivement (à la concentration maximale ainsi qu'à une concentration à 50% de l'extrait) est largement inférieure à 55% aussi bien en présence qu'en absence d'activation. Concernant l'évaluation de la génotoxicité, renseignée dans le Tableau III-35 et le Tableau III-37 pour les extraits A2-2 et A8-2 respectivement, aucune augmentation significative du nombre de micronoyaux n'a été mise en évidence au cours des essais réalisés en absence ou en présence d'activation métabolique, pour les deux concentrations.

En conclusion, au cours d'un essai de screening du test du micronoyau *in vitro* réalisé sur la lignée cellulaire HepG2 et sans répétition, les extraits A2-2 et A8-2 n'ont présenté aucune activité clastogène ou aneugène significative aussi bien en absence qu'en présence d'activation métabolique.

TEST DE PERTURBATION ENDOCRINIENNE :

Les matériaux à contact alimentaire étant de nature préférentiellement oestrogéniques, ce test est très utile pour évaluer le degré de perturbation endocrinienne induit par les molécules issues de nos revêtements et libérées lors des tests de migration globale^[142,143].

Principe :

C'est un test d'activation transcriptionnelle* à court terme qui permet une évaluation du potentiel perturbateur endocrinien de type oestrogénique d'une substance. Il est basé sur l'induction de la transcription d'un gène rapporteur suite à l'activation d'un récepteur par sa liaison à une substance chimique.

Là encore, des témoins négatifs et positif de référence sont effectués en parallèle dans les mêmes conditions.

Le principe de ce test ainsi que son mode opératoire sont décrits plus en détails dans l'annexe 15.

Dosages

Trois dosages différents sont réalisés : dosage de la luciférase, dosage de la β -galactosidase et dosage des protéines.

L'activité transcriptionnelle normalisée (ATN) est alors calculée :

$$ATN = \frac{\text{dosage luciférase} \times \text{dosage protéines}}{\text{dosage } \beta - \text{galactosidase}}$$

Décision :

Les résultats s'appuient sur trois essais indépendants.

Un résultat est déclaré positif si le niveau maximum de réponse induite par un produit, exprimé en pourcentage de la réponse induite par 10 nM de 17- β -oestradiol sur la même microplaque, est supérieur ou égal à 10% dans au moins deux essais sur trois.

Un résultat est négatif si le niveau maximum de réponse induite par un produit demeure inférieur à 10% de la réponse du témoin positif dans deux essais sur trois.

Résultats :

Les résultats obtenus sur les extraits obtenus sur les systèmes A2-2 et A8-2 sont respectivement donnés dans le Tableau III-38 et le Tableau III-39.

Tableau III-38 : résultats du test de perturbation endocrinienne obtenus sur les extraits du système A2-2

| | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | |
|------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif |
| Témoin positif | 17460.5 | 100% | 133274 | 100% | 11597 | 100% |
| Témoin négatif (éthanol 95%) | 587 | 3.4% | 2982.7 | 2.2% | 321 | 2.8% |
| Extrait A2-2 | 825.3 | 4.7 | 10350.3 | 7.8 | 364.3 | 3.1% |

Tableau III-39 : résultats du test de perturbation endocrinienne obtenus sur les extraits du système A8-2

| | Essai 1 | | Essai 2 | | Essai 3 | |
|------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif | ATN moyenne | Activité relative au témoin positif |
| Témoin positif | 10948 | 100% | 7534.7 | 100 | 9373 | 100% |
| Témoin négatif (éthanol 10%) | 406 | 3.7% | 365 | 4.8% | 342 | 3.6% |
| Extrait A8-2 | 635.3 | 5.8% | 298.3 | 3.9% | 706.3 | 7.5% |

Les tableaux ci-dessus montrent que pour chacun des extraits (A2-2 ou A8-2), l'activité transcriptionnelle mesurée est inférieure à 10% de la réponse du témoin positif dans les trois essais. Ainsi, dans les conditions de l'essai, ni l'extrait A2-2 ni l'extrait A8-2 ne présentent une activité oestrogénique.

En conclusion,

- le test d'Ames sur les produits purs a permis de montrer que parmi les produits analysés (GPTES, MTES et TEOS), seul le GPTES possède un effet mutagène. Le même test réalisé sur PC non traité revêtu, a permis de montrer que les échantillons revêtus du système A2-2 sont logiquement non mutagènes. En revanche, malgré l'effet mutagène du GPTES, nous avons également observé la non-mutagénicité des échantillons de PC revêtus du système A8-2, qui contiennent du GPTES et du TEOS. Cette observation nous permet donc de penser que (en particulier) le GPTES réticule avec le réseau et ne se dépolymérise pas facilement.
- Le test du micronoyau réalisé sur les échantillons de PC non traité revêtus des systèmes A2-2 ou A8-2 a montré qu'aucune activité génotoxique n'est détectée.
- Le test de perturbation endocrinienne réalisé sur les échantillons de PC non traité revêtus des systèmes A2-2 ou A8-2 a montré que ces derniers n'ont pas d'activité oestrogénique.

Les tests toxicologiques, réalisés par des laboratoires spécialistes du sujet sur nos échantillons de PC (non traité) revêtus des systèmes A2-2 ou A8-2, vérifient les critères toxicologiques fixés dans la réglementation européenne. Ces matériaux semblent donc potentiellement utilisables pour la fabrication de matériaux à contact alimentaire.

Conclusion générale

Le travail décrit tout au long de ce manuscrit a comme origine une demande industrielle du Groupe SEB pour le développement d'un nouvel outil de cuisson. Dans ce programme vaste, notre objectif était de mettre au point un revêtement protecteur déposé sur polycarbonate pour une utilisation en environnement chaud et humide dans le domaine de l'alimentaire. Ce revêtement, en plus d'être à contact alimentaire, doit protéger le PC d'un vieillissement prématuré : sollicitations mécaniques de l'utilisateur, exposition à l'hydrolyse pendant son utilisation, au lave-vaisselle lors de son nettoyage...

Dans ce projet, toutes les étapes du développement du revêtement ont été étudiées, de la synthèse, caractérisation et optimisation des sols, jusqu'aux tests industriels en conditions réelles des échantillons revêtus dans les usines du Groupe SEB, en passant par la mise en forme du revêtement, l'étude de son recuit thermique et sa caractérisation chimique, mécanique et toxicologique. La durée du projet de 36 mois était bien trop courte pour permettre d'aboutir à un produit industrialisable, mais ce projet a permis d'explorer de nombreuses pistes et de mieux cerner le niveau de performances auquel on peut s'attendre avec des revêtements hybrides à base de silice déposés sur PC.

L'étude a débuté par la synthèse de sols : il s'agit d'un travail extrêmement long puisque le procédé sol-gel met en jeu des réactions chimiques nombreuses et complexes, qui dépendent de nombreux paramètres, qu'il n'est pas toujours trivial de contrôler et qui conduisent très souvent à des problèmes de reproductibilité, qu'il faut maîtriser. Nous avons, dès cette étape, essayé de remplir les critères esthétiques non négociables établis par le Groupe SEB pour l'aspect marketing, à savoir que le revêtement doit être parfaitement homogène et transparent, afin de ne pas perdre la propriété de transparence initiale du PC et de pouvoir continuer à observer la cuisson des aliments au sein du cuiseur-vapeur depuis l'extérieur. Ainsi, la mise au point des systèmes sol-gel reproductibles A2 et A8, stables pendant au moins 5 jours, et aboutissant à des revêtements très transparents (colorés ou non) a nécessité plus d'un an de recherche expérimentale. Dans le but de maximiser les chances d'obtenir un revêtement non-toxique, le choix des précurseurs a été fait dans la liste des molécules autorisées pour la fabrication de matériaux à contact alimentaires chaque fois que cela était possible. L'acide acétique, la silice colloïdale, et l'isopropanol sont sur cette liste positive et ont donc été utilisés de façon récurrente (respectivement) comme catalyseur, renfort, et solvant dans nos sols. Bien que la toxicité de la quasi-totalité des organoalcoxysilanes ne soit pas encore évaluée à ce jour, le choix de n'utiliser que des organoéthoxysilanes (et non des organométhoxysilanes) a permis de garantir la non formation de méthanol lors de la réaction d'hydrolyse, molécule dont la toxicité est en débat. Nous avons ensuite choisi deux précurseurs de base : deux organoalcoxysilanes pouvant jouer deux rôles différents au sein du réseau ; il s'agit du MTES et du GPTES, connus respectivement comme modificateur et formateur de réseau. Grâce à la RMN liquide multinoyaux et la spectroscopie infra-rouge, nous avons montré que l'hydrolyse complète des précurseurs est très rapide (moins de 12h) alors que la réaction de condensation est plus longue. Ainsi, un délai de maturation de sol de 24h est nécessaire entre la synthèse des sols et le premier dépôt de film, afin que la réaction d'hydrolyse soit complète et la condensation initiée.

Les dépôts ont ensuite été réalisés par dip-coating : le choix de cette technique a été fait pour sa simplicité de mise en œuvre et sa grande reproductibilité. Le passage au spray-coating, technique pressentie pour les dépôts à l'échelle industrielle, ne sera qu'un transfert de technologie qui

nécessitera entre autres une adaptation de la viscosité des sols, ainsi qu'une optimisation des paramètres de spray.

Une étude approfondie des propriétés finales du PC revêtu en fonction des paramètres de synthèse et de préparation des revêtements a été réalisée. Les techniques de caractérisation utilisées ont été définies par rapport aux propriétés attendues pour le revêtement. En plus de son aspect visuel satisfaisant, le revêtement doit être adhérent au PC et le plus résistant possible aux sollicitations extérieures : résistance à la rayure et dureté élevées pour les sollicitations dues à l'utilisateur, résistance à l'hydrolyse pour les sollicitations dues à la cuisson, et enfin résistance au lave-vaisselle et hydrophobie de surface pour les sollicitations dues au nettoyage de l'appareil.

Ces caractéristiques ont été évaluées par de nombreuses techniques, certaines très générales (spectroscopie infra-rouge, MEB, mesures d'angle de contact, XPS...), d'autres plus spécifiques à la caractérisation de films en couche mince (ellipsométrie, XRR, nanoindentation, DCB, scratch-test...) et enfin certaines moins courantes, mais nécessaires en vue d'une application alimentaire, comme les tests de toxicité ou de résistance au lave-vaisselle. Dans le but de répondre au mieux au cahier des charges, l'influence de trois paramètres a essentiellement été étudiée : la composition du sol (en termes de types de précurseurs et de ratio silice colloïdale/organoalcoxysilanes), le vieillissement du sol au moment du dépôt, et les conditions de recuit des échantillons.

D'un point de vue général, dès lors que le PC est revêtu par un film de silice hybride renforcé avec des nanoparticules de silice colloïdale, les propriétés mécaniques sont améliorées en comparaison avec le PC nu. En effet, la dureté, directement reliée à la résistance à la rayure, ainsi que le module d'Young augmentent considérablement grâce au revêtement. Ces observations, montrées qualitativement par les résultats de scratch-test, ont ensuite été quantifiées par nanoindentation et Analyse Mécanique Dynamique (DMA).

Ces propriétés mécaniques ont également été évaluées selon la composition du sol, à savoir selon la quantité de silice colloïdale contenue dans le revêtement : il apparaît que la résistance à la rayure diminue avec le taux de silice colloïdale qui augmente. Ce résultat, qui paraît illogique au premier abord (la silice colloïdale étant plus dure que la silice issue des organoalcoxysilanes, on devrait observer la tendance inverse) peut s'expliquer par l'épaisseur du revêtement qui diminue avec le taux de silice colloïdale qui augmente, ou encore par des différences d'adhésion au PC. En effet, les liaisons covalentes entre PC et revêtement se font essentiellement grâce aux fonctions organiques ; ainsi, plus le taux de silice colloïdale est élevé, moins il y a d'organoalcoxysilanes et donc de fonctions organiques disponibles à l'interface PC/revêtement.

A composition identique, l'effet de la température de recuit a également été étudié : nous avons pu montrer que, dans la gamme de température étudiée ($T_{\text{recuit max}} = 135^{\circ}\text{C}$), les propriétés mécaniques s'améliorent avec l'augmentation de la température de recuit. A plus haute température ($T > 300^{\circ}\text{C}$), ce résultat n'est probablement plus vérifié car on assiste à la dégradation de la partie organique du film.

Les résultats de scratch-test nous ont également permis d'évaluer l'adhésion des films. En particulier, nous avons mis en évidence que les propriétés mécaniques des films se dégradent avec le vieillissement du sol (et donc la réaction de condensation) qui avancent, et qu'un dépôt du sol immédiatement après le délai d'attente pré-requis de 24h permet d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. Dans certains cas, il peut être très utile de réaliser un traitement de surface sur PC avant

dépôt du revêtement : la formation de nouvelles liaisons ou nouveaux radicaux en surface induits par le traitement peut, selon leur nature, réagir avec les précurseurs du sol déposé. Nous avons ainsi pu améliorer l'adhésion du sol contenant des fonctions époxy par la réaction de ces dernières avec des fonctions azotées formées grâce à un traitement plasma, azoté également, sur PC. Après avoir mis cela en évidence par scratch-tests, ces résultats ont été quantifiés par DCB : les échantillons de PC prétraités par plasma azotés et revêtus du sol contenant du GPTES présentent une adhésion entre 3 et 10 fois supérieure à celle des mêmes échantillons sans traitement plasma.

La densité ainsi que la porosité ont ensuite été étudiées afin de juger de la capacité « barrière » du revêtement à la vapeur d'eau dans un sens, à la libération de bisphénol A dans l'autre. La XRR a permis de montrer que, quelles que soient la composition du sol et la température de recuit, les revêtements ont une densité environ 1.3 fois supérieure à celle du PC nu. De plus, le taux de porosité des films, déterminé par électrochimie, est de l'ordre de quelques pourcents, ce qui est relativement faible aux vues de la faible gamme de températures de recuits utilisée (135°C maximum). Ce résultat a été corroboré par des mesures de volume poreux et de tailles de pores par ellipsométrie spectroscopique, qui nous a appris que le volume poreux total (débouchant et non débouchant) est inférieur à 1% et que la grande majorité des pores sont des micropores (diamètre < 2nm). L'effet de la température de recuit a été étudié par XRR et électrochimie : il apparaît que la densité augmente légèrement et que la porosité diminue tout aussi légèrement avec la température de recuit qui augmente. En revanche, le vieillissement du sol n'a pas d'effet notable sur le taux de porosité. Pour finir, l'effet de composition a été mis en évidence par XRR : la densité du revêtement augmente avec le taux de silice colloïdale qui augmente, grâce à la densité plus élevée de cette dernière par rapport à la silice issue des organoalcooxysilanes (recuits à seulement 135°C). La présence des fonctions organiques gêne probablement l'empilement parfait des liaisons Si-O de la silice pure, provoquant ainsi la création de défauts.

Un mode de recuit original et prometteur a été appliqué sur ces films de silice hybride : il s'agit du recuit au four RTA, qui irradie la surface de rayonnements IR. Par l'utilisation de ce mode de recuit, nous avons montré qu'il est possible de recuire les échantillons de PC à une température supérieure à la T_g du PC sans abîmer ce dernier, en réalisant des flashes de température. Ainsi, la silice absorbe les IR et protège le PC d'un éventuel surchauffage, qui provoquerait sa détérioration. Cependant, la grande différence de coefficient de dilatation thermique du PC et de la silice aboutit à la formation de fissures lors des flashes de température : le profil thermique reste donc à optimiser. Les premiers tests mécaniques réalisés sur ces échantillons recuits au four RTA sont très encourageants, puisqu'à propriétés mécaniques équivalentes, la durée de recuit quatre fois plus courte au four RTA par rapport à un four résistif.

Concernant les propriétés de résistance à l'hydrolyse en milieu de vapeur d'eau ainsi qu'en milieu alcalin qu'il est nécessaire de conférer à nos revêtements, des améliorations sont à apporter : en effet, sur les deux revêtements étudiés, seul celui issu du système A2 vérifie les critères énoncés par SEB, à savoir résister à 50 cycles de lave-vaisselle au minimum. Cependant, on observe tout de même une perte de propriétés mécaniques ainsi que la dégradation de l'aspect visuel du revêtement au fur et à mesure des cycles de lave-vaisselle. Une amélioration possible consiste à incorporer de la zircone dans le réseau de silice par la formation de liaisons Si-O-Zr, très résistantes à l'hydrolyse, et en particulier en milieu basique, caractéristique du milieu de nettoyage du lave-vaisselle. Nous avons pu mettre en évidence que l'incorporation de précurseurs de zircone est relativement difficile sous atmosphère non contrôlée. L'ajout de nanoparticules stabilisées dans un milieu alcoolique est en

revanche plus aisé. L'évaluation des propriétés de résistance en milieu chaud et humide des revêtements avec zircon est en cours.

Enfin, la caractérisation de la toxicité des deux revêtements mis au point au cours de cette thèse a été réalisée par le DERTTECH ainsi que le LNE : les tests de migration globale, puis les tests d'AMES, du micronoyau et de perturbation endocrinienne réalisés sur les migrats sont de bon augure : dans les conditions fixées par la législation européenne, aucune des valeurs mesurées ne dépasse les limites maximales fixées. Des tests complémentaires seront cependant nécessaires avant de pouvoir obtenir l'autorisation de la mise sur le marché de ces nouveaux revêtements sur PC.

Perspectives :

De nombreuses perspectives peuvent être proposées pour la suite de ce travail. Tout d'abord, concernant les deux sols mis au point, de nombreux paramètres de synthèse peuvent encore être optimisés : quantité d'eau, taux de dilution, nature des précurseurs etc. De nombreux autres systèmes méritent également d'être étudiés. Ensuite, pour un système donné, l'optimisation du ratio silice colloïdale / organoalcoxysilanes est primordiale : si la silice colloïdale permet d'apporter les propriétés mécaniques élevées, la présence de fonctions organiques est également requise afin d'éviter d'obtenir un revêtement fragile et afin d'avoir une bonne adhésion du film au substrat. Des mesures particulièrement intéressantes consisteraient à mesurer par DCB l'adhésion de films avec différents ratios de composition afin de vérifier l'hypothèse des fonctions organiques qui se lient au PC et de déterminer le ratio optimal.

D'autres améliorations concernent le traitement de surface du PC avant dépôt du revêtement : si l'association plasma azoté / fonction organique du GPTEs a permis une nette amélioration de l'adhésion des films A8 au substrat, d'autres associations de plasma et de précurseurs peuvent être étudiées afin de maximiser l'énergie d'adhésion, critère non négociable pour les échantillons de PC revêtus.

Par ailleurs, les modifications proposées pour les sols classiques (A2-2, A8-2) afin d'améliorer certaines caractéristiques (coloration, ajout de zircon, ajout d'organoalcoxysilanes hydrophobes, recuit RTA) ont été réalisées de façon concrète (expérimentalement), ce qui représente déjà une avancée. Cependant, la nature des réactifs ajoutés, leur quantité, ainsi que leur recuit ne sont pas encore optimisés. De plus, les échantillons préparés n'ont pas encore été entièrement caractérisés. Enfin, ces modifications ont été réalisées une par une, séparément : il serait donc très intéressant d'essayer de les combiner et d'étudier les propriétés qui en découlent.

Il serait également très intéressant d'évaluer la toxicité des revêtements vieillis, puisqu'il a été mis en évidence que les propriétés mécaniques des revêtements vieillis évoluent avec les tests d'utilisation de ces derniers en conditions réelles.

Enfin, il serait important de réaliser prochainement des tests à l'échelle industrielle sur des cuves de cuiseur-vapeur pour permettre de juger si les propositions avancées sont utiles et suffisantes pour satisfaire le cahier des charges initial et entreprendre une étude de transfert de technologie au niveau industriel.

Annexes

ANNEXES TECHNIQUES

Annexe 1 : calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique d'analyse thermique. Son principe repose sur la mesure de la différence d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (souvent Al_2O_3) lors d'un balayage en température, permettant de mettre en évidence toutes les transitions de phase d'un échantillon. Les transitions les plus couramment mesurées sont la transition vitreuse, la fusion (événement endothermique), et la cristallisation (exothermique).

Dans notre cas, cette technique nous a permis de déterminer de façon très précise la température de transition vitreuse du polycarbonate de référence fourni par l'industriel.

Annexe 2 : scratch-test

Le scratch-test est un test mécanique permettant de caractériser de façon qualitative la résistance à la rayure de matériaux. Dans notre cas, cette technique a été utilisée sur PC nu ainsi que sur PC revêtu, afin d'évaluer la résistance à la rayure, directement reliée à la dureté, ainsi que l'adhésion au substrat (dans le cas du PC revêtu) des différents échantillons testés.

Le test consiste à placer une pointe de diamant au contact de la surface à analyser, puis de faire déplacer la pointe en ligne droite, le long de la surface (Figure 2-1).

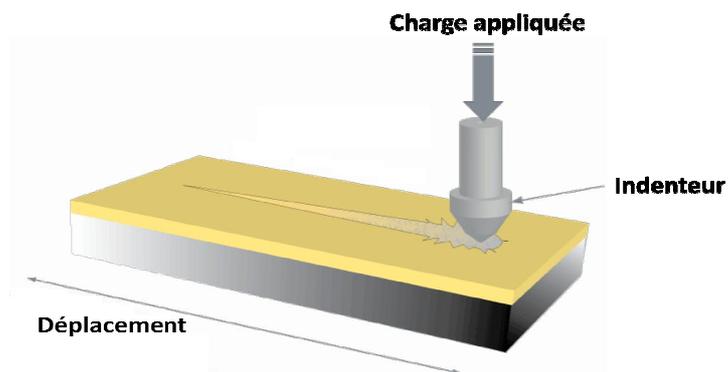


Figure 2-1 : illustration d'un scratch-test

La force appliquée par la pointe ainsi que sa vitesse de déplacement sont définies par l'opérateur. Lorsque la pointe atteint une valeur de charge critique, des endommagements sont initiés à la surface du revêtement. Ces derniers sont ensuite observés et analysés par microscopie optique (Figure 2-2).

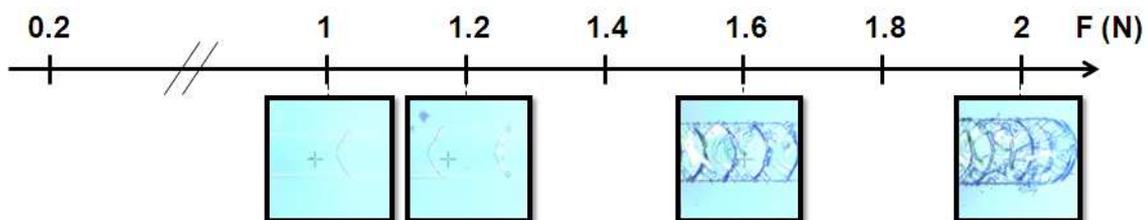


Figure 2-2 : illustration de résultats de scratch-test, observés par microscopie optique

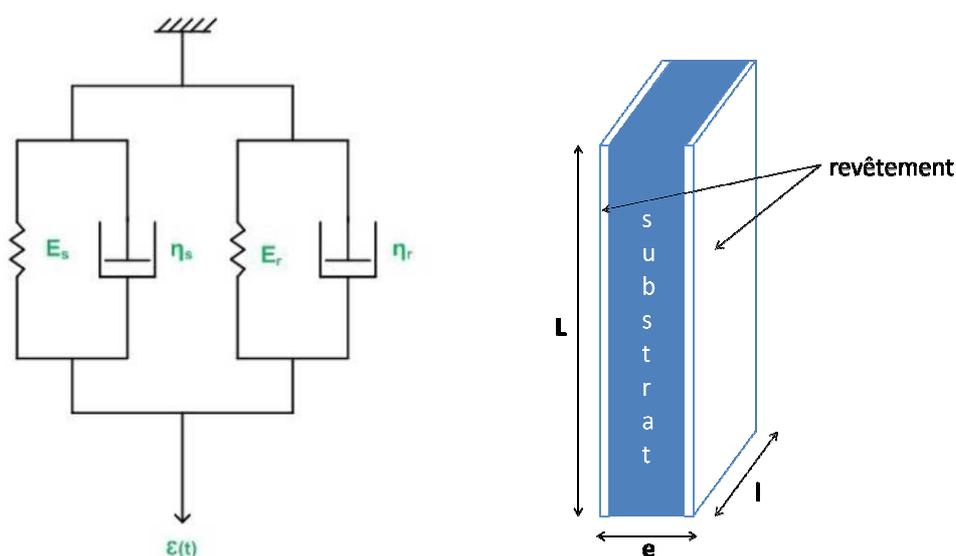
L'adhésion d'un revêtement au substrat est estimée par l'observation de la forme des endommagements (fissure, éclat ou délamination) ainsi que par la zone de leur apparition (zone sollicitée par l'indenteur uniquement, ou bien également l'extérieur de cette zone). La dureté des différents échantillons peut être comparée en regard de la largeur du sillon formé par l'indenteur, à charge égale. Enfin, la fragilité des revêtements est associée à la LC_1 (valeur de charge pour laquelle on a apparition de la première fissure), également dénommée résistance à la rayure. Lorsque l'adhésion des films est faible, on définit également LC_2 et LC_3 , qui sont les valeurs de charge pour lesquelles on obtient respectivement le premier éclat, et la délamination complète de revêtement.

Annexe 3 : analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'obtenir des informations sur la viscoélasticité du matériau testé : un effort cyclique est appliqué à ce dernier et on étudie la réponse du matériau en fonction de la température, de la fréquence, ou de la contrainte appliquée.

Nous utilisons ici cette technique pour déterminer le module de Young (en température) du PC seul ainsi que des échantillons de PC revêtus. Dans tous les cas, l'échantillon est sollicité en flexion, avec une fréquence de sollicitation et une amplitude de déplacement fixes.

Lors des essais réalisés sur le PC revêtu, les valeurs de module de Young obtenues sont celles de l'ensemble (PC + film). Afin de s'affranchir de la contribution du substrat et de déterminer le module de Young intrinsèque au film, on modélise l'échantillon revêtu par le modèle de Kelvin (figure 3-1) :



σ, ε : contrainte appliquée à l'échantillon et déformation correspondante

E : module d'Young de l'échantillon

η : module de perte de l'échantillon

l, L, e : largeur, longueur et épaisseur de l'échantillon

Lorsque l'indice « s » est ajouté : cela correspond aux mêmes grandeurs, pour le substrat nu

Lorsque l'indice « r » est ajouté : cela correspond aux mêmes grandeurs, pour le revêtement seul

Figure 3-1 : Illustration du modèle rhéologique de Kelvin

A partir du modèle, on a :

$$\sigma = r_r \sigma_r + r_s \sigma_s$$

$$\text{où } r_s = 1 - r_r = \frac{\text{volume du substrat}}{\text{volume du substrat} + \text{volume du revêtement}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r = \varepsilon_s$$

Avec :

$$\begin{aligned}\sigma_r &= (E_r + i\eta_r)\varepsilon & \text{et} & \quad \varepsilon = \varepsilon_0 e^{-it} \\ \sigma_s &= (E_s + i\eta_s)\varepsilon & \sigma &= (E + i\eta)\end{aligned}$$

on peut finalement écrire :
$$\mathbf{E}_r = \frac{E - r_s E_s}{1 - r_s}$$

Ainsi, en mesurant le module d'Young du substrat seul puis du substrat revêtu, on peut ensuite calculer le module du revêtement seul (sans contribution du substrat).

r_s est déterminé par mesure des dimensions du substrat seul, et du revêtement (via son épaisseur).

Pour nos éprouvettes, $r_s = 99,6\%$

Annexe 4 : réflectivité des Rayons X

La réflectivité des rayons X (XRR) est une technique qui permet de mesurer la densité électronique ainsi que l'épaisseur de films en couche mince.

Une mesure de réflectivité consiste à diriger un faisceau incident de rayons X sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence θ , et à recueillir l'intensité réfléchie spéculairement, comme indiqué sur la figure 4-1.

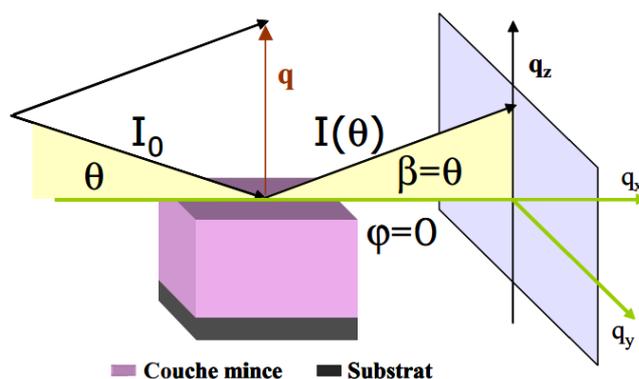


Figure 4-1 : Schéma de réflectivité spéculaire

La réflectivité d'un matériau est alors le rapport entre l'intensité réfléchie spéculairement par ce matériau et l'intensité du faisceau incident :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$$

Il existe un angle critique θ_c pour lequel le faisceau incident n'est plus totalement réfléchi, mais commence à pénétrer dans le matériau. Cet angle dépend uniquement de l'indice de réfraction de chaque milieu (c'est-à-dire de ceux de l'air et du matériau à étudier).

En utilisant les relations de Fresnel et de Snell-Descartes, on peut écrire :

$$R(\theta) = \left| \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \right|^2$$

Or, en considérant θ petit (incidence rasante), on a : $\sin \theta = \theta$ et $\cos^2 \theta = 1 - \theta^2$,

De plus à l'angle critique, $n = 1 - \theta_c^2$

d'où, pour $\theta \geq \theta_c$, on peut écrire $R(\theta) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2$

Au final :

$$R(\theta) = \begin{cases} R=1 & \text{quand } \theta \leq \theta_c \\ \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2 & \text{quand } \theta \geq \theta_c \end{cases}$$

La figure 4-2 présente une courbe typiquement obtenue en XRR (intensité mesurée en fonction de l'angle du faisceau) :

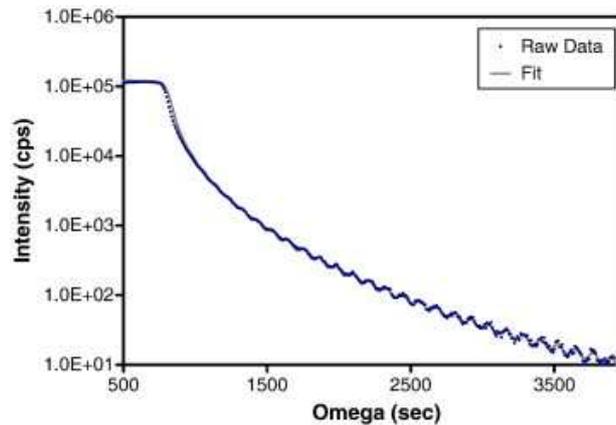


Figure 4-2 : scan obtenu par XRR

L'intensité est constante (et maximale) jusqu'à l'angle critique, à partir duquel elle décroît. On observe des oscillations lors de la décroissance, appelées franges de Kiessig, dont la périodicité est directement liée à l'épaisseur de la couche étudiée. Dans notre cas, l'épaisseur des films est trop importante et nous n'observons pas de franges de Kiessig. La XRR nous permet donc uniquement de déterminer la densité électronique de nos revêtements par la formule :

$$\rho = \left(\frac{\theta_c}{\lambda} \right)^2 \times \frac{\pi}{r_e} \times \frac{A}{Z} \times N_0$$

Avec

ρ : densité électronique (g/cm^3)

θ_c : angle critique (rad)

λ : longueur d'onde des RX (cm)

r_e : rayon classique de l'électron (cm)

$\frac{A}{Z}$: rapport moyen du nombre de masse sur le numéro atomique, calculé avec la composition moyenne de la couche

N_0 : nombre d'Avogadro

Annexe 5 : RMN du solide ^{29}Si

Le noyau ^{29}Si a une valeur de spin de $\frac{1}{2}$, une abondance naturelle de 4.7% et un rapport gyromagnétique par rapport à celui du proton $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{Si}}=5$. Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) afin de s'affranchir des interactions résiduelles (non moyennées par le mouvement brownien comme en RMN à l'état liquide).

L'observation des hétéronoyaux en RMN à l'état solide se fait traditionnellement de deux façons complémentaires : par acquisition directe *via* la séquence de découplage haute puissance (aussi appelée HPDec) et celle utilisant le couplage dipolaire ^1H - ^{29}Si et que l'on appelle séquence de polarisation croisée (ou CP).

La séquence de découplage haute puissance représentée sur la figure 5-1, consiste en l'acquisition directe du signal d'un hétéronoyau X (comme le ^{29}Si) au cours de laquelle est appliquée une séquence de découplage dipolaire hétéronucléaire.

Les spectres obtenus permettent alors l'observation des environnements chimiques du noyau présents au sein l'échantillon et ce, dans leurs proportions respectives : c'est une séquence qui peut être quantitative sous réserve de choisir des temps de recyclage D1 adaptés. Néanmoins, l'efficacité de cette séquence, et par là même la durée de l'acquisition, dépendent directement de la sensibilité du noyau observée, de sa concentration dans l'échantillon, et de la durée de la relaxation longitudinale T_1 en général longue pour le silicium-29.

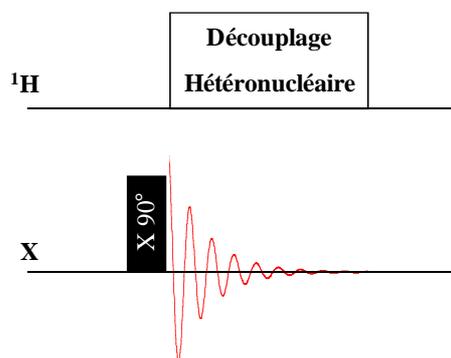


Figure 5-1 : séquence d'acquisition directe avec découplage haute puissance

Afin d'améliorer le rapport signal / bruit des spectres RMN des hétéronoyaux de faible abondance naturelle, on utilise la séquence de polarisation croisée^[144,145] présentée sur la figure 5-2.

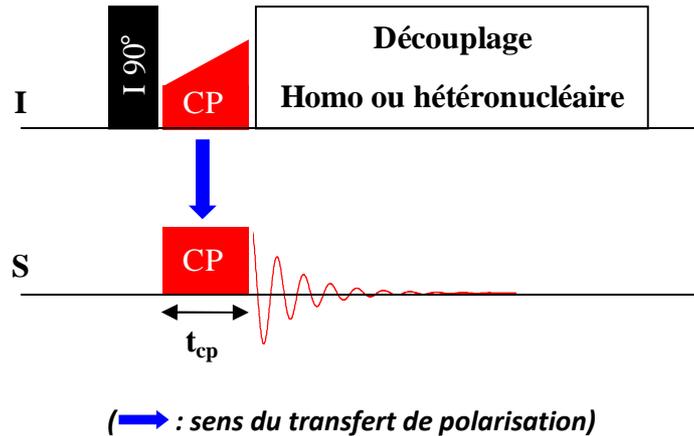


Figure 5-2 : Représentation de la séquence de Polarisation Croisée

Conceptuellement, cette séquence consiste en un transfert d'aimantation, pendant un temps de contact noté t_{cp} , d'un noyau abondant I (ici ^1H) vers un noyau rare S (ici ^{29}Si) par le biais du couplage dipolaire I-S.

L'efficacité du transfert d'aimantation est directement liée à la force du couplage dipolaire entre les noyaux I et S.

Cette séquence présente de nombreux avantages :

- Elle permet d'augmenter le signal des spins rares S (dans un rapport γ_I/γ_S)
- Le temps de répétition n'est ici plus géré par le temps de relaxation longitudinal T_1 du spin rare S mais par celui du ^1H généralement plus court. Le rapport signal sur bruit s'en voit alors amélioré pour une durée d'acquisition donnée.
- Une information sur la dynamique locale du système peut être déduite de l'efficacité du transfert d'aimantation. En effet, plus le système sera mobile et moins ce transfert sera efficace. On remarque ici la complémentarité HPDec / CP du fait que la séquence HPDec est indépendante de mobilité du système ce qui éventuellement pourra permettre de mettre en évidence différents régimes dynamiques au sein du matériau

Annexe 6 : viscosimétrie

La viscosimétrie à chute de bille est une méthode précise et simple permettant de mesurer la viscosité d'un fluide. Elle a été utilisée afin de mesurer la viscosité de nos sols.

Elle repose sur le principe d'Höppler : on mesure le temps nécessaire à la chute d'une bille soumise à la gravité dans un tube rempli du fluide à analyser.

Les billes utilisées sont calibrées. Selon la gamme de viscosité mesurée, on utilise des billes plus ou moins lourdes et de diamètre plus ou moins grands. Grâce à la mesure du temps que met la bille à parcourir une portion bien définie du tube, on remonte à la viscosité grâce à la formule suivante :

$$v = t(\rho_2 - \rho_1) \times K$$

v : viscosité du fluide (mPa.s)

t : temps de chute de la bille (s)

ρ_1 : densité du fluide (g/cm³)

ρ_2 : densité de la bille (g/cm³)

K : constante associée à la bille (mPa.cm³/g)

Annexe 7 : Spectrométrie Photoélectron X (XPS)

Egalement appelée ESCA, l'analyse XPS consiste à irradier de rayons X la surface de l'échantillon à étudier, et à exploiter la réponse de ce dernier (figure 7-1).

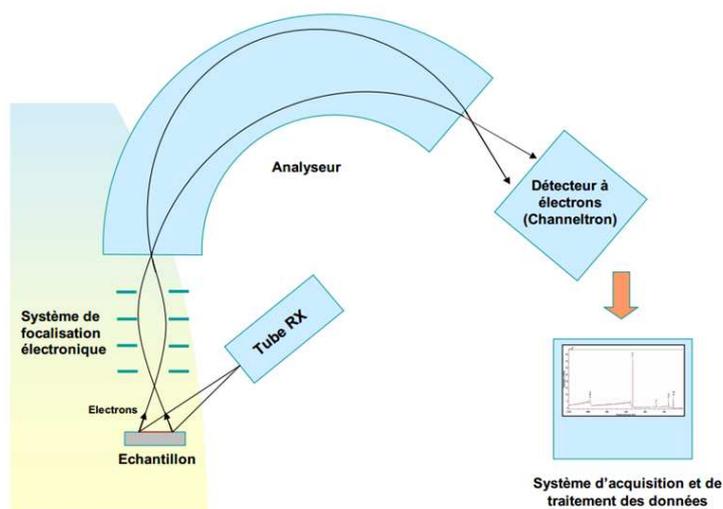


Figure 7-1 : schéma de fonctionnement de l'XPS

L'analyse de l'interaction photons X/matière permet d'obtenir la composition chimique en surface (sur une épaisseur de 1 à 10 nm) de l'échantillon. L'énergie des photons X ($=h\cdot\gamma$, connue) peut, si elle est suffisante, provoquer l'ionisation des atomes de surface. Une partie de l'énergie sert à rompre la liaison entre les électrons et le noyau de l'atome concerné (E_L), tandis que le complément est transféré aux électrons sous forme d'énergie cinétique (E_C).

On a alors $h\cdot\gamma = E_C + E_L$

Par la mesure de l'énergie cinétique de ces électrons, on est donc capable de remonter à leur énergie de liaison (valeur unique pour chaque électron, donc permettant d'identifier de quel atome il provient). En déterminant le nombre d'électrons collectés, on peut alors tracer un spectre représentant ce nombre d'électron mesuré pour chaque énergie de liaison mesurée, ce qui se traduit par des signaux d'intensité variable aux énergies correspondant aux atomes détectés (figure 7-2).

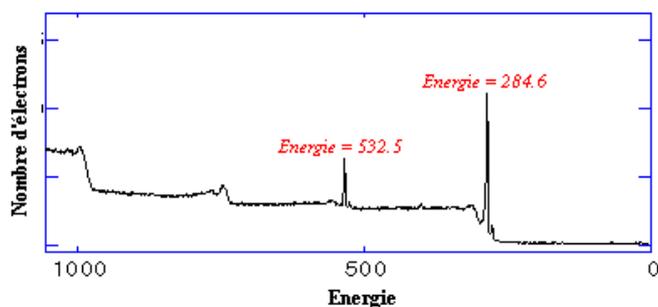


Figure 7-2 : Nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie de liaison (eV).

En calculant l'intégrale de ces signaux, l'analyse devient quantitative : on connaît alors les différentes proportions des éléments identifiés.

L'analyse XPS permet d'aller encore plus loin en déterminant l'environnement des atomes détectés, c'est-à-dire en déterminant à quels types d'atomes l'élément détecté est lié de façon covalente. En agrandissant le signal correspondant à un élément, on s'aperçoit le plus souvent qu'il n'est pas bien symétrique et qu'en réalité il y a convolution de plusieurs pics (très légèrement décalés), comme illustré sur la figure 7-3.

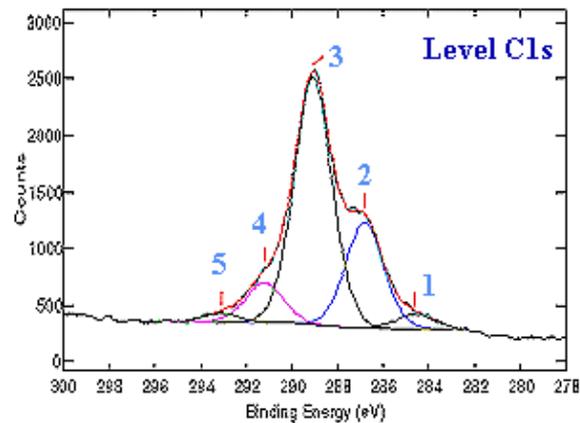


Figure 7-3 : zoom sur le pic d'énergie moyenne de 289 eV (correspondant à l'élément carbone).

En réalisant une déconvolution, on parvient alors à déterminer l'énergie de liaison de chacun de ces pics. Ces derniers diffèrent par l'environnement de l'atome de carbone : selon la nature de l'atome auquel le carbone est lié, l'énergie de liaison de ses électrons est très légèrement différente. La détermination de l'énergie de chacun des pics permet alors déterminer à quel(s) atome(s) sont liés les différents atomes de carbone détectés à la surface de l'échantillon analysé. L'analyse peut également ici devenir quantitative en mesurant l'aire de chaque pic déconvolué.

Dans ce travail, cette technique a été utilisée afin de caractériser finement la surface du PC avant dépôt du revêtement et de voir l'influence des différents traitements de surface, mais également pour caractériser finement la surface des différents revêtements.

Annexe 8 : Double Cantilever Beam

Le Double Cantilever Beam (DCB) est une technique de mécanique de la rupture qui consiste à faire propager une fissure en mode 1 (figure 8-1) à une interface substrat/revêtement et à déterminer le taux de restitution d'énergie (G , en J/m^2) par la mesure de la complaisance de la structure (C , en m/N) ainsi que la charge critique (P_c , en N) pour laquelle il y a rupture.

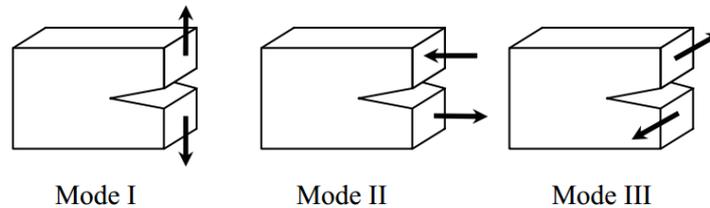


Figure 8-1 : différents modes de rupture. La DCB utilise le mode I (ouverture)

Le calcul de G (aussi appelé énergie de rupture) est réalisé sur la base du critère de Griffith : lorsqu'une fissure est présente à l'intérieur d'un matériau, ce critère permet de déterminer la charge critique à partir de laquelle la fissure va se propager et donc pour laquelle il y aura rupture. Grâce à ce critère, les équations de la mécanique de la rupture permettent de déterminer les deux relations qui sont ensuite utiles pour calculer l'énergie d'adhésion G :

$$G = \frac{12 \times P_c \times a_c^2}{E \times B^2 \times h^3} \quad \text{avec} \quad a_c = \left(\frac{C \times E \times B \times h^3}{8} \right)^{1/3}$$

- a_c (m) : longueur de fissure critique
- P_c (N) : charge critique à partir de laquelle la fissure se propage
- E (Pa) : module d'Young du substrat
- B (m) : largeur de l'éprouvette
- h (m) : épaisseur de l'éprouvette
- C (m/N) : complaisance de l'éprouvette

Equation 8-1 : relations utilisées en DCB pour déterminer l'énergie d'adhésion

Cette technique nécessite au préalable une préparation d'échantillons extrêmement méticuleuse, dont le mode opératoire est décrit ci-dessous.

Mode opératoire :

Le revêtement est déposé sur un substrat de PC de 7cm de longueur et 1cm de largeur ($e=2mm$). On vient ensuite coller, du côté du film, un substrat de la même taille, mais non revêtu (cf figure 8-2, éprouvette du haut).



Figure 8-2 : échantillons de DCB avant polissage (haut) et après polissage (bas)

Lorsque la colle a séché, on polit les bords de l'échantillon afin de supprimer tout excédent de colle ayant pu déborder de l'interface substrat/revêtement. On obtient alors un échantillon propre et transparent (cf figure 8-2, éprouvette du bas).

L'étape suivante consiste à créer un début de fissure à l'interface substrat/revêtement (en pointillés rouge sur la figure 8-3).

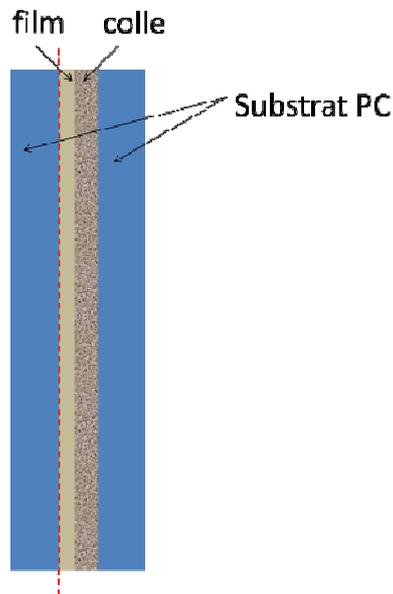


Figure 8-3 : schéma d'un échantillon de DCB. La propagation de fissure doit avoir lieu à l'interface en pointillés rouge.

Pour initier la fissure, on réalise une entaille à extrémité de l'éprouvette (photo de gauche de la figure 8-4), puis on crée la fissure *via* cette entaille (photo de droite de la figure 8-4).

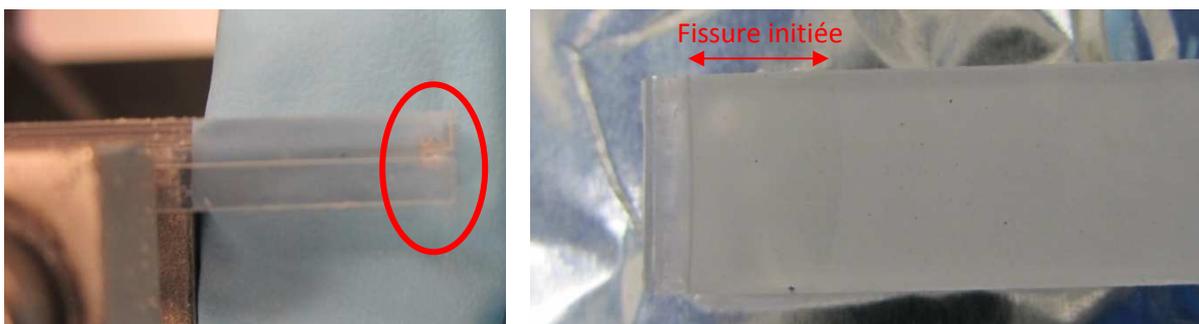


Figure 8-4 : Photo de gauche : entaille réalisée dans l'éprouvette Photo de droite : initiation de fissure à l'interface substrat/revêtement

Ensuite, de petites pièces métalliques de support sont collées de part et d'autre de l'échantillon (au niveau de la fissure), avant d'introduire l'éprouvette dans l'appareil de mesure (figure 8-5) :

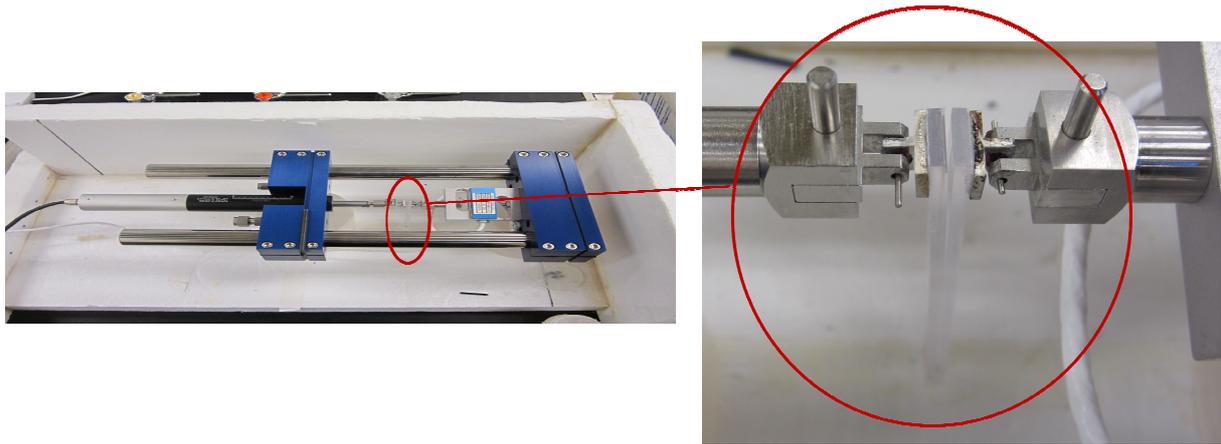


Figure 8-5 : éprouvette de DCB en cours de test

On réalise alors des cycles de charge/décharge : pour chaque cycle, on augmente la force de traction jusqu'à ce que la fissure se propage, puis on se place en compression afin de stopper la propagation, avant de commencer le cycle suivant. Le graphe représentant la charge appliquée en fonction du déplacement (écartement des substrats) est tracé par le logiciel (figure 8-6).

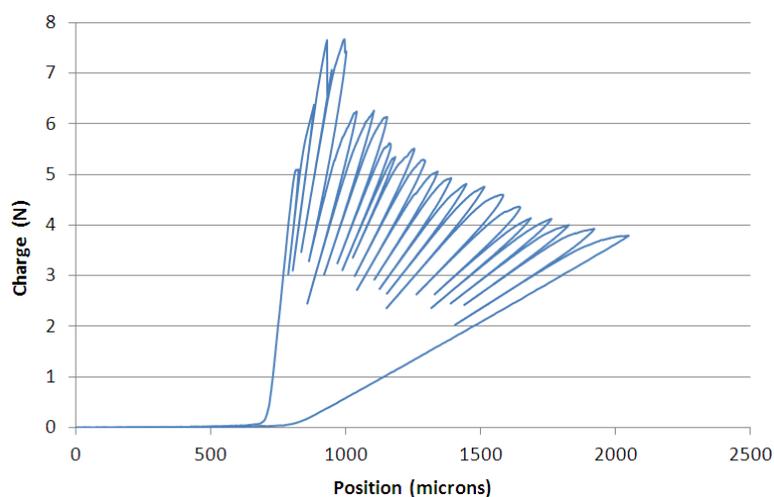


Figure 8-6 : courbe typique obtenue par DCB

Sur le graphe, chaque boucle correspond à un cycle de charge/décharge. Lorsque la charge augmente, on observe d'abord une augmentation linéaire du déplacement, puis l'évolution s'éloigne de la linéarité : la charge critique est atteinte et on assiste à la propagation de la fissure. Pour chaque cycle, on détermine sur le graphe la charge critique P_c ainsi que la pente de la partie linéaire associée qui correspond à l'inverse de la complaisance, et l'énergie d'adhésion G est ensuite calculée grâce à l'équation 8-1.

En calculant la moyenne des valeurs de G déterminées pour chaque cycle, on obtient la valeur finale d'énergie d'adhésion du film.

Annexe 9 : nanoindentation

La nanoindentation est une technique qui permet de quantifier la dureté ainsi que le module de Young d'un matériau. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de films en couche mince^[146]. Elle consiste à mettre un indenteur au contact de la surface à étudier, puis d'observer l'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur, pour différentes charges (Figure 9-1).

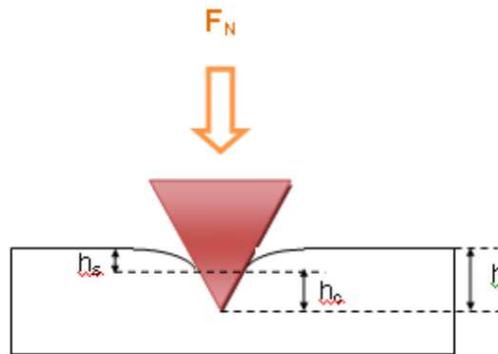


Figure 9-1 : schéma de principe de la nanoindentation

Comme son nom l'indique, la nanoindentation permet de solliciter le matériau sur une épaisseur nanométrique en appliquant des charges très faibles (de l'ordre du μN). Cette technique est donc particulièrement adaptée pour étudier des films supportés puisqu'elle permet de minimiser la contribution du substrat.

Chaque essai consiste à monter en charge, rester chargé pendant 5 secondes, avant de revenir à une charge nulle (Figure 9-2). La partie « charge » de la courbe traduit la déformation élasto-plastique du matériau, tandis que la décharge rend compte de la restitution d'énergie élastique au matériau.

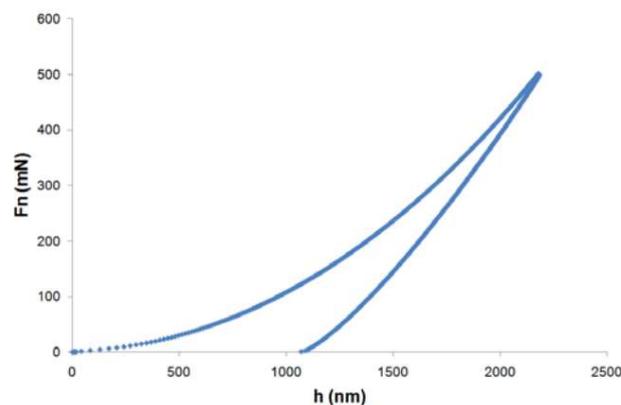


Figure 9-2 : courbe charge-déplacement typiquement obtenue en nanoindentation

Une expérience complète de nanoindentation consiste à réaliser des essais à différentes charges, avec plusieurs essais par charge.

Mesure de dureté :

Après la décharge, la matière indentée ne revient pas à sa position initiale : la différence de hauteur correspond à la profondeur de contact. Par la détermination de l'aire d'indentation résiduelle A_c , on obtient la dureté de l'échantillon en divisant la charge maximale F_{max} appliquée par A_c :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c}$$

Détermination du module de Young :

On s'intéresse ici à la partie linéaire de la décharge (tous les échantillons, même ceux présentant une déformation plastique à la charge, présentent une décharge élastique). La pente $\frac{\partial F}{\partial h}$ correspond à la raideur S de l'échantillon directement reliée au module d'Young par la formule suivante :

$$E_c = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{avec } A_c : \text{aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon}$$

β : constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur

Le module composite vaut $\frac{1}{E_c} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s}$ avec

E_s : module du matériau

ν_s : coefficient de poisson du matériau

E_i : module de l'indenteur (1141 GPa pour le diamant)

ν_i : coefficient de poisson de l'indenteur (0.07 pour le diamant)

Ainsi, connaissant les caractéristiques de l'indenteur, on peut déduire le module d'indentation réduit E_r du matériau :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s}$$

Il est à noter que la détermination de l'aire d'indentation A_c n'est pas triviale : en effet, tout indenteur possède un défaut de pointe, dont il est nécessaire de s'affranchir. Dans notre cas, le défaut de pointe est pris en compte par une calibration de l'indenteur sur un échantillon revêtu de référence, en appliquant la méthode d'Oliver et Pharr^[147]. Cette dernière permet de déterminer l'aire de contact de l'indenteur sous charge, qu'il est nécessaire de connaître pour déterminer la dureté et le module de Young des échantillons.

Annexe 10 : mesure de porosité par électrochimie

Cette technique repose sur un rapport de densité de courant de corrosion d'un substrat nu et revêtu^[129]. Adapté à tout type de revêtement, elle est particulièrement adaptée à notre cas pour lequel le substrat est conducteur (acier) et le revêtement isolant.

L'échantillon à analyser est plongé dans un électrolyte constitué d'eau salée à 30g/L aéré pendant trente minutes afin d'atteindre son potentiel d'équilibre E_{corr} , comme illustré sur la figure 10-1 pour l'acier nu et un échantillon d'acier revêtu A8-2.

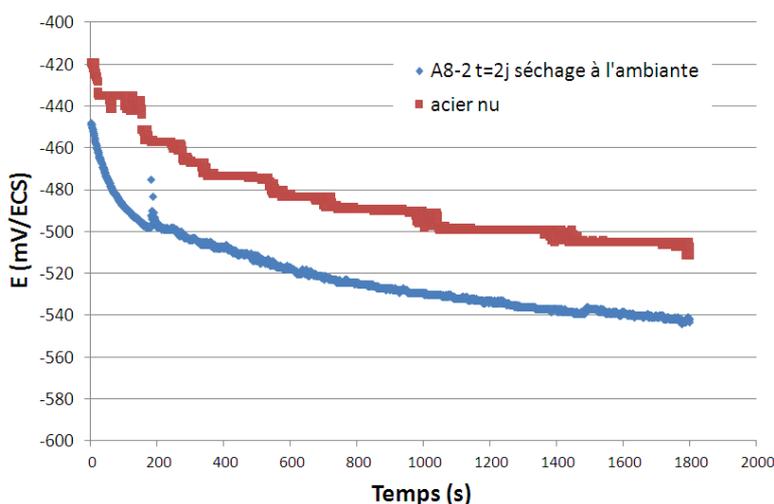


Figure 10-1 : courbes potentiel-temps typiquement obtenues

La figure 10-1 montre que, pour l'acier nu ou revêtu, le potentiel tend bien à se stabiliser au bout de 30 minutes : cette durée est donc suffisante pour atteindre E_{corr} , quel que soit l'échantillon. D'autre part, les valeurs de potentiels des deux échantillons sont très proches et laissent donc penser que le revêtement ne modifie pas les caractéristiques électrochimiques intrinsèques du substrat. Il est à noter que cet état stationnaire obtenu après 30 minutes d'immersion est avéré pour l'ensemble des échantillons testés.

L'échantillon est ensuite soumis à un potentiel qui varie de -200 à +300 mV/ E_{corr} afin de déterminer son potentiel et sa densité de courant de corrosion E_{corr} et i_{corr} .

Pour ce faire, on utilise un montage comportant une électrode de référence (électrode au calomel saturée) ainsi qu'une contre-électrode (qui mesure la densité de courant), reliées à un potentiostat (figure 10-2).



Figure 10-2 : photo du montage utilisé

Bien que les formes de corrosion qui existent soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique (figure 10-3). Ils résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal-solution et mettant en jeu des électrons et des espèces chimiques.

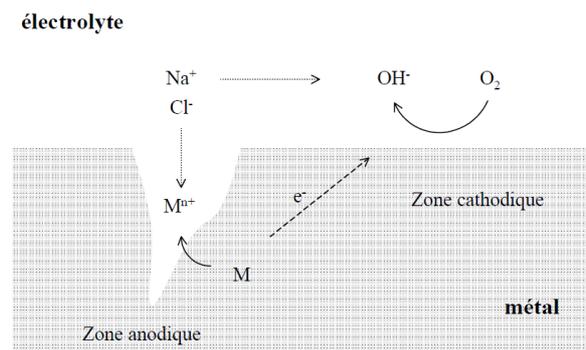


Figure 10-3 : Représentation graphique d'un processus électrochimique de corrosion

Dans notre cas, on a :

Réaction anodique (dissolution du métal) : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Réaction cathodique (réduction de l'oxygène) : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Les échanges de courant électrique à l'interface métal-électrolyte sont régis par une différence de potentiel. Pour un métal en équilibre avec une solution, le courant total est nul, c'est-à-dire que le courant cathodique, I_c et le courant anodique, I_a s'annulent : le potentiel correspondant est dit potentiel d'équilibre, dénommé E_{corr} . Lorsque $E < E_{\text{corr}}$, la réaction cathodique régit la corrosion tandis que pour $E > E_{\text{corr}}$, c'est la réaction anodique qui est dominante (figure 10-4).

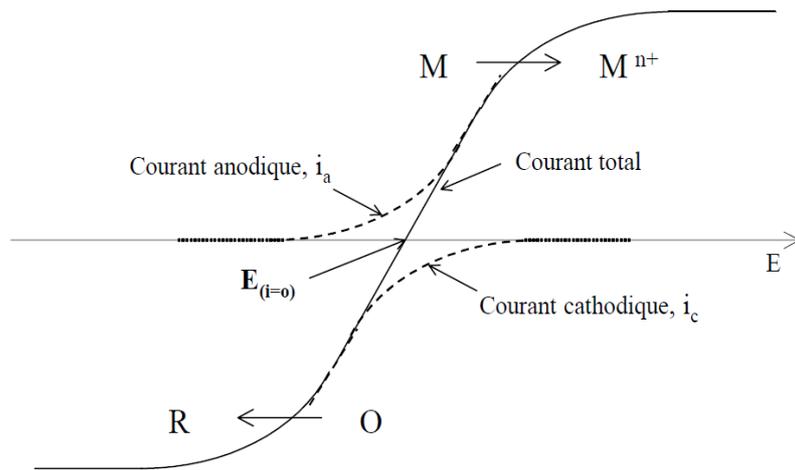


Figure 10-4 : Diagramme intensité-potentiel

La représentation de $\log(i)=f(E)$, permet ensuite d'en déduire i_{corr} (qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite de Tafel de la branche cathodique pour $E=E_{\text{corr}}$).

Par la mesure de la densité de courant de corrosion du substrat nu $i_{\text{corr ref}}$ et du substrat revêtu i_{corr} , on peut calculer le taux de porosité (p) défini par le rapport $i_{\text{corr}}/i_{\text{corr ref}}$.

Annexe 11 : ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse optique complexe particulièrement adaptée pour l'étude des films en couche mince. Elle permet, entre autres, d'obtenir des informations sur l'épaisseur et la porosité de la couche, *via* son indice de réfraction.

La technique consiste à envoyer une onde lumineuse monochromatique de polarisation rectiligne, et à analyser le changement de polarisation après réflexion sur la surface à analyser. La polarisation après réflexion est aléatoire et donc généralement elliptique, sauf cas particulier (figure 11-1).

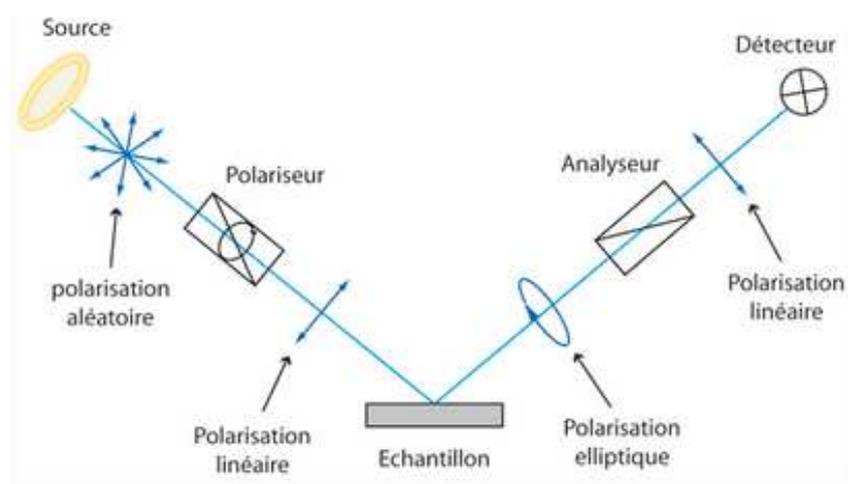


Figure 11-1 : état de polarisation de la lumière après les différents éléments de l'ellipsomètre traversés

L'ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la matière et l'intensité du rayonnement réfléchi.

L'analyse de l'ellipse se fait par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients parallèle et perpendiculaire : on a $\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i(\delta_{r_s} - \delta_{r_p})} = \tan \Psi e^{i\Delta}$ (figure 11-2).

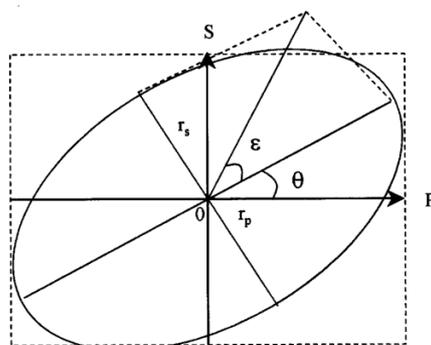


Figure 11-2 : schéma de l'ellipse parcourue par le rayon lumineux après réflexion sur la surface à analyser

L'ellipse est caractérisée par :

- son ellipticité, c'est-à-dire par le rapport entre le petit et le grand axe de l'ellipse, qui est reliée à $\tan \Psi$
- son angle de rotation θ entre le grand axe de l'ellipse et l'axe de polarisation P, relié à Δ (différence de phase introduite par la réflexion)

On a : $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ et $\Delta = \delta_{r_s} - \delta_{r_p}$

Les angles Ψ et Δ sont donc mesurés, puis des modèles d'interactions ondes-matière permettent de déterminer les paramètres de l'échantillon recherchés (indice de réfraction et épaisseur entre autres).

En réalisant ces mesures dans une atmosphère où l'on fait varier le taux d'humidité relative (RH) de 0% à 100%, on obtient ainsi l'évolution des paramètres étudiés en fonction de RH, que l'on peut directement relier à la porosité du revêtement étudié en utilisant l'approximation du milieu effectif de Bruggemann^[133] qui permet d'attribuer les évolutions observées entre 0% et 50% d'humidité relative aux micropores, entre 50% et 80% aux mesopores et enfin entre 80% et 100% aux macropores.

Annexe 12 : Test d'AMES

Ce test consiste à étudier le comportement de différentes souches bactériennes de *Salmonella typhimurium* et d'*Escherichia coli*, portant des mutations dans les gènes nécessaires à la synthèse de l'histidine* et du tryptophane* respectivement, au contact du produit à analyser. Les produits mutagènes sont mis en évidence par les mutations reverses* qu'ils induisent au niveau du locus* his- des souches de *Salmonella typhimurium* auxotrophes* pour l'histidine (TA1535, TA1537, TA98, TA100) et du locus trp- de la souche d'*Escherichia coli* auxotrophe pour le tryptophane (WP2 uvrA pKM101).

Un extrait de foie de rat (dénommé « S9 mix ») peut être ajouté au milieu afin de stimuler l'effet du métabolisme*. Pour notre étude, les produits ont été testés à la fois en l'absence et en présence du S9 mix.

L'augmentation, par rapport au taux spontané, du nombre de révertants non exigeants en l'acide aminé requis (prototrophes*) se développant en présence d'un produit à étudier dans un milieu pauvre en histidine ou tryptophane est une indication de l'activité mutagène de ce dernier.

Les souches de *Salmonella typhimurium* ont été directement commandées à Mr Ames au département Biochimie de l'Université de Californie (Berkeley, USA). La souche d'*Escherichia coli* provient de chez Trinova Biochem (Giessen, Allemagne).

Le génotype spécifique des différentes souches d'essai est donné dans le tableau 12-1. Il nous informe sur les gènes affectés et sur les types de mutations attendues selon la souche bactérienne.

Tableau 12-1 : génotype spécifique des souches bactériennes utilisées pour le test Ames

| Souches | Gènes affectés | Mutations additionnelles | | Plasmide | Type de mutation détectée |
|-----------------|----------------|--------------------------|---------------------|----------|---------------------------|
| | | Réparation de l'ADN | Lipopolysaccharide* | | |
| TA98 | hisD3052 | uvrB- | rfa | pKM101 | Frameshift |
| TA100 | hisG46 | uvrB- | rfa | pKM101 | Substitution de bases |
| TA1535 | His G46 | uvrB- | rfa | - | Substitution de bases |
| TA1537 | hisC3076 | uvrB- | rfa | - | Frameshift |
| WP2 uvrA pKM101 | trpE | uvrA- | Non applicable | pKM101 | Substitution de bases |

Mode opératoire :

Pour chacune des souches à étudier, le produit à analyser est étudié en 6 concentrations différentes. Ainsi, 312.5 ; 625 ; 1250 ; 2500 ou 5000 µg du produit à analyser sont préalablement dissous dans 100 µL de diméthylsulfoxyde (DMSO). Ces 100 µL de mélanges contenant le produit à analyser ainsi que 100 µL d'une suspension bactérienne provenant d'une culture agitée (100 rpm) pendant 12

heures à 37°C sont ajoutés successivement à 2 ml de gélose de recouvrement, auxquels ont été ajoutés 10% d'une solution d'histidine biotine à 0.5 mM, maintenue en surfusion à 45°C. Le contenu de chaque tube est agité puis étalé dans une boîte de Pétri contenant 20 mL de gélose de fond.

Dans le cas d'essais avec activation métabolique, la méthodologie est la même, sauf qu'immédiatement avant étalement, 500 µL du système d'activation métabolique S9 mix sont ajoutés à la gélose de recouvrement.

Chaque point expérimental est effectué en triple.

Parallèlement, des témoins négatifs (contenant 100 µL de DMSO mais pas de produit à analyser) sont effectués dans les mêmes conditions.

Le test est également effectué sur des témoins positifs de référence, qui sont des molécules connues pour faire réagir positivement le test. Ainsi, si l'on obtient des résultats négatifs pour ces produits, on sait que le test n'a pas fonctionné correctement et que les résultats obtenus sont erronés. Les produits de référence appropriés et les concentrations utilisés pour ces témoins positifs sont regroupés dans le tableau 12-2 ci-dessous.

Tableau 12-2 : produits de références utilisés pour les témoins positifs nécessaires au test d'Ames

| | Souches | Nom du produit | Dose (µg/boîte) |
|--|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| <i><u>Témoin positif sans activation métabolique</u></i> | TA98 | 2-nitrofluorène | 2 |
| | TA100 | Azide de sodium | 1 |
| | TA1535 | Azide de sodium | 1 |
| | TA1537 | Acridine | 1 |
| | WP2 uvrA pKM101 | 4-oxyde de nitroquineoline | 1 |
| <i><u>Témoin positif avec activation métabolique</u></i> | TA98 | 2-anthramine | 2.5 |
| | TA100 | 2-anthramine | 2.5 |
| | TA1535 | 2-anthramine | 2.5 |
| | TA1537 | 2-anthramine | 2.5 |
| | WP2 uvrA pKM101 | 2-anthramine | 25 |

Après 48 heures environ d'incubation à l'étuve à 37°C, les colonies de mutants prototrophes* qui se sont développées dans les boîtes sont dénombrées à l'aide d'un compteur de colonies.

Annexe 13 : test de migration globale

Un test de migration globale consiste à plonger un échantillon de PC revêtu dans un liquide simulateur et à mesurer la quantité de matière libérée dans le simulant à la fin de l'essai.

Concernant les matériaux à contact alimentaire, la réglementation est différente s'il s'agit de céramiques ou de polymères. Nos revêtements étant un savant mélange des deux, nous avons décidé de les considérer comme des polymères, la réglementation étant plus stricte.

Mode opératoire :

Selon la norme NF EN 1186 – 1, pour des matériaux destinés à être au contact de produits aqueux, acides, alcoolisés et gras, 5 liquides simulants sont utilisés : acide acétique à 3% (1h à 100°C), éthanol à 95% (3h à 60°C), éthanol à 10% (1h à 100°C), isooctane (1h à 60°C), et huile d'olive (1h à 100°C). Pour chaque essai, une surface de revêtement d'1 dm² est mise au contact de 100mL de liquide simulant (la durée et la température sont spécifiées ci-dessus pour chaque simulant). Chaque point expérimental est effectué en triple.

Une quantification de la matière (en mg de migrat par dm² de matière analysée) ayant migré dans les liquides simulants est ensuite réalisée pour chaque essai.

Annexe 14 : Test du micronoyau

Ce test permet d'évaluer l'activité génotoxique (clastogène* ou aneugène*) des produits à analyser. Il fait l'objet d'une ligne directrice de l'OCDE, n°487 depuis le 22 juillet 2010.

Principe :

Le principe du test consiste à traiter des cellules humaines (cellules HepG2) par le produit à analyser, et lors de la division cellulaire, à bloquer le clivage du cytoplasme par l'action de la cytochalasine B. Ce blocage conduit à la formation d'une cellule binucléée qui a subi une seule division, et au cours de laquelle des micronoyaux induits peuvent se former.

Les cellules recueillies subissent un choc hypotonique* puis sont fixées, étalées sur lames et enfin colorées. Seuls les micronoyaux des cellules binucléées sont dénombrés au microscope. L'essai est effectué avec et sans activation métabolique.

L'augmentation, par rapport au taux spontané, du nombre de micronoyaux est une indication de l'activité génotoxique du produit testé.

Parallèlement, des témoins négatifs (solvant uniquement, pas de produit à analyser) sont effectués dans les mêmes conditions.

Des témoins positifs de référence appropriés sont également effectués. Les produits de référence et les concentrations utilisés pour ces témoins positifs sont regroupés dans le tableau 15-1 ci-dessous.

NB : à l'heure actuelle, il n'existe pas de produit de référence aneugène actif après métabolisation.

Tableau 14-1 : produits de références utilisés pour les témoins positifs nécessaires au test du micronoyau

| | | Effet | Solvant | Concentration |
|-------------|------------------|------------|---------|---------------|
| Sans S9 mix | Mitomycine C | Clastogène | DMSO | 25 ng/mL |
| | Vinblastine | Aneugène | DMSO | 0.625 ng/mL |
| Avec S9 mix | Cyclophosphamide | Clastogène | DMSO | 10 µg/mL |
| | ? | Aneugène | ? | ? |

Mode opératoire :

L'extrait obtenu par migration globale réalisée sur le système A2-2 étant dans de l'isooctane qui se révèle cytotoxique pour les cellules HepG2, ce solvant a été remplacé après évaporation sous vide par de l'éthanol à 95%. La quantité maximale d'extrait ajoutée dans le solvant organique ne pouvant dépasser 1% (v/v) dans le milieu de culture complet, les deux extraits A2-2 et A8-2 ont été concentrés 100 fois. Les extraits ont ensuite été testés soit en l'état (non dilué, soit 1% dans le milieu de culture complet), soit dilué (dilution ½, soit 0.5% dans le milieu de culture complet).

1) Culture

- Essai sans activation métabolique

A J0 (au départ de la culture), les cellules HepG2 sontensemencées dans le milieu de culture. L'incubation dure 24 heures à 37°C dans une atmosphère à 5% de CO₂.

A J0 + 24 heures, les cellules sont traitées par le produit à étudier ou le solvant ou le produit de référence positif pendant 24 heures.

A J0 + 48 heures, les cellules sont lavées 2 fois par du PBS* (pour éliminer le produit), puis, 2mL de milieu complet contenant de la cytochalasine B est ajouté. La culture dure 44 heures.

A J0 + 92 heures, les cellules sont lavées 2 fois par du PBS (pour éliminer la cytochalasine B), puis, du milieu complet est ajouté. Les cellules sont remises en incubation à 37°C.

A J0 + 96 heures, les cellules sont trypsinées* et récoltées par centrifugation (300 rpm, 5 minutes).

- Essai avec activation métabolique

La seule différence avec l'essai sans activation métabolique concerne le traitement : les cellules sont traitées à J0 + 24 heures par le produit à étudier ou le solvant ou le produit de référence positif pendant seulement 4 heures et en présence de S9.

2) Fixation des cellules.

Les cellules recueillies par centrifugation sont soumises à un choc hypotonique* doux puis fixées immédiatement par ajout de 2 ml d'un mélange de Carnoy*. Après une nouvelle centrifugation, les cellules sont fixées une deuxième fois avec 4 ml du mélange de Carnoy et conservées à 4°C pendant 24 heures.

3) Préparation et coloration des lames

Les cellules sont étalées sur lames et laissées sécher à l'air libre, puis colorées pendant 2 minutes dans un bain d'acridine orange. L'acridine orange est un colorant qui émet une fluorescence différente selon qu'il se fixe sur l'ADN (les noyaux et micronoyaux apparaissent en vert) ou l'ARN (le cytoplasme apparaît en orange rouge).

4) Lecture des lames

Les étalements sont examinés au microscope à fluorescence (x40). La lecture commence à un angle de la lame et se termine à l'angle opposé. Une ligne (verticale ou horizontale) est suivie jusqu'au bord opposé puis la lecture se fait alors en sens inverse et ainsi de suite jusqu'à atteindre le nombre de cellules à lire ou la fin de la lame. Les critères de lecture des cellules binucléées et des micronoyaux sont définis très précisément par Fenech^[148].

5) Expression des résultats

Deux comptages différents sont réalisés :

- Un premier, sur 500 cellules, permet de mesurer la cytotoxicité du produit : on évalue le pourcentage des cellules avec 1, 2 ou plusieurs noyaux, ce qui permet de définir un indice de prolifération (CBPI, Cytokinesis-Block Proliferation Index) qui indique le nombre moyen de cycles cellulaires par cellule effectués au cours de la période d'exposition à la cytochalasine B et est défini ainsi :

$$\text{CBPI} = \frac{\text{nbre de } \phi \text{ mononucléées} + (2 \times \text{nbre de } \phi \text{ binucléées}) + (3 \times \text{nbre de } \phi \text{ plurinucléées})}{\text{nombre total de cellules}}$$

Puis, la cytotoxicité est estimée par la formule suivante :

$$\% \text{ de cytotoxicité} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{CBPI}_{\text{culture traitée}} - 1}{\text{CBPI}_{\text{culture témoin}} - 1} \right)$$

- Un second comptage permet d'évaluer la fréquence des micronoyaux dans au moins 1000 cellules binucléées par lame.

Annexe 15 : Test de perturbation endocrinienne

Il s'agit d'un test d'activation transcriptionnelle* à court terme qui permet une évaluation du potentiel perturbateur endocrinien de type oestrogénique d'une substance.

Le plasmide* ERE-TK-Luc (contenant le gène de la luciférase*) et celui contenant le gène de ER α sont transfectés* dans des cellules HepG2 (cellules humaines d'origine hépatique rendant plus pertinente l'évaluation du risque chez l'Homme). Un troisième plasmide, pCMVGal, est également transfecté : s'exprimant de manière non inductible, il permet de prendre en compte l'efficacité de la transfection. Le test d'activation transcriptionnelle est alors réalisé : il est basé sur l'induction de la transcription d'un gène rapporteur (luciférase) suite à l'activation du récepteur ER α par sa liaison à une substance chimique.

Mode opératoire :

De même que pour le test du micronoyau, l'isooctane de l'extrait A2-2 a été remplacé par de l'éthanol à 95%. La quantité maximale d'extrait ajoutée dans le solvant organique ne pouvant dépasser 1% dans le milieu de culture complet, les deux extraits ont été concentrés 100 fois.

1) Ensemencement des cellules HepG2:

Les cellules sontensemencées dans les puits d'une microplaque contenant du milieu MEM (Minimum Essential Medium) enrichi, selon le protocole de Soto et Sonnenshein (1992). Les cellules sont mises en culture pour 24 h.

2) Transfection transitoire et traitement:

Les mélanges d'ADN (mix de plasmide ERE-TK-Luc, ER α et pCMVGal) sont préalablement réalisés, et incubés pendant 10 min, à température ambiante. Puis ils sont ajoutés à du milieu MEM. Les puits de la microplaque sont ensuite remplis avec 300 μ L de milieu de transfection. La microplaque est ensuite incubée 1 h à 37°C. Après cette incubation, les puits sont vidés puis 1 mL de produit à analyser est déposé. La plaque est remise à l'incubateur. Après 24 heures de traitement, les puits sont vidés et les cellules sont lysées*. Les plaques sont placées au congélateur à -80 °C pendant 20 minutes minimum puis les puits sont grattés pour récupérer la totalité des lysats.

Trois cycles de congélation (azote liquide) et décongélation (bain-marie à 37°C) sont effectués puis les lysats sont centrifugés. Les différents dosages sont alors réalisés.

Parallèlement, des témoins négatifs (solvant uniquement, pas de produit à analyser) sont effectués dans les mêmes conditions. Pour le système A2-2, l'éthanol à 95% a été utilisé, pour le système A8-8, l'éthanol à 10%.

Un témoin positif de référence est également effectué avec le 17- β -oestradiol à 10nM.

3) Dosages

Trois dosages différents sont réalisés :

-dosage de la luciférase : le principe est de mesurer l'activité enzymatique de la luciférase en ajoutant, dans le milieu, son substrat, la Luciférine. La mesure de cette activité illustre alors la capacité d'un ligand du récepteur aux oestrogènes à initier la transcription du gène rapporteur.

-dosage de la β -galactosidase : Le principe est de mesurer l'activité enzymatique de la β -Gal en ajoutant, dans le milieu, son substrat, le CPRG. Le gène de la β -gal s'exprimant de manière non inductible, cette étape permet de tenir compte des variations d'efficacité de transfection entre les puits.

-dosage des protéines : cette étape permet de tenir compte des éventuelles variations du nombre de cellules par puits. Les protéines sont dosées par la méthode de Bradford.

L'activité transcriptionnelle normalisée (ATN) est alors calculée :

$$ATN = \frac{\text{dosage luciférase} \times \text{dosage protéines}}{\text{dosage } \beta - \text{galactosidase}}$$

ANNEXES RESULTATS

Annexe 16 : résultats XPS sur PC avec différent traitements de surface

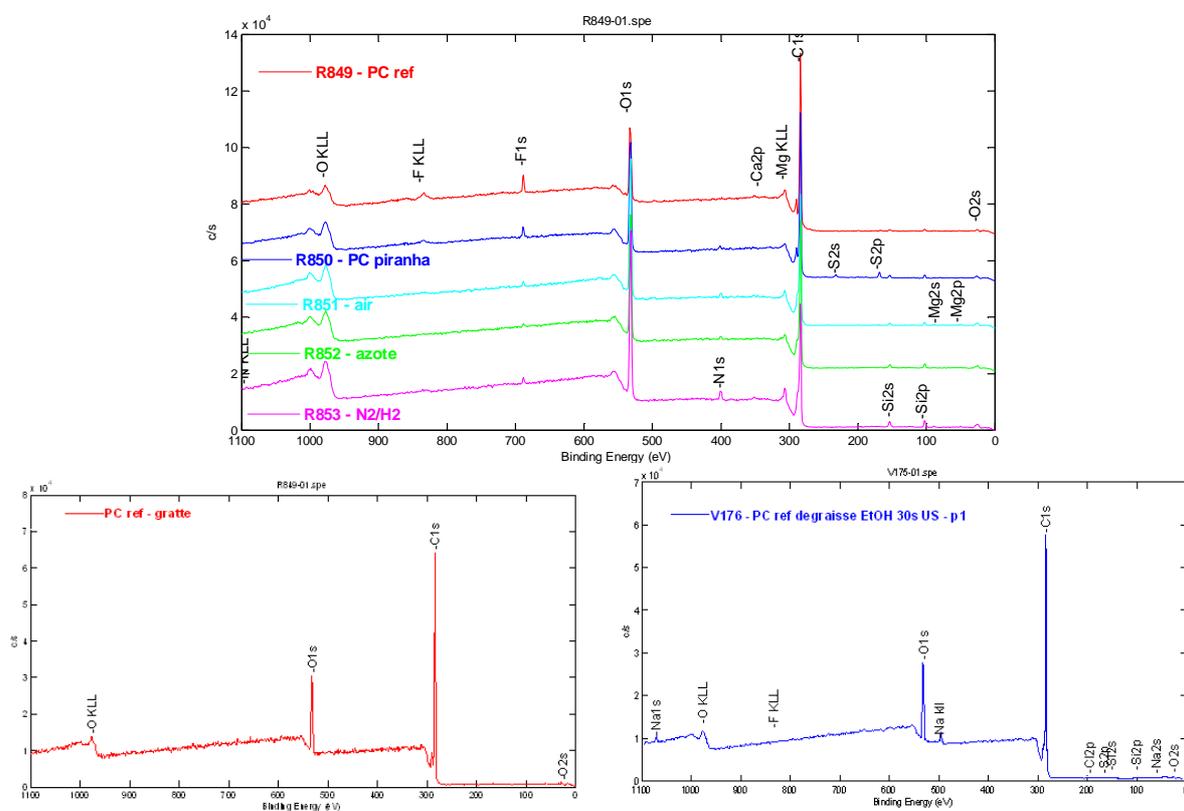


Figure 16-1 : spectre de survol de chacun des échantillons

Tableau 16-1 : pourcentage atomique des éléments détectés à la surface de chaque échantillon

| | C | O | N | S | F | Si | Mg | Cl | Na | Ca | O/C |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 1) PC référence | 77.9 | 18.2 | 0.5 | 0.2 | 1.7 | 0.9 | 0.6 | - | - | - | 0.23 |
| 2) PC gratté | 84.2 | 15.8 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.19 |
| 3) PC dégraissé Et-OH | 83.7 | 15.4 | - | 0.2 | - | <0.1 | - | 0.1 | 0.6 | - | 0.18 |
| 4) PC piranha | 70.8 | 23.6 | 1.1 | 1.1 | 1.8 | 1.3 | 0.3 | - | - | - | 0.33 |
| 5) PC plasma AIR | 68.1 | 28.2 | 1.2 | <0.1 | 0.5 | 1.1 | 0.5 | - | - | 0.3 | 0.41 |
| 6) PC plasma N₂ | 70.0 | 26.2 | 1.3 | - | 0.2 | 1.9 | 0.2 | - | - | 0.2 | 0.37 |
| 7) PC plasma N₂/H₂ | 61.8 | 31.2 | 3.0 | <0.1 | 0.6 | 2.8 | 0.6 | - | - | - | 0.50 |
| <i>Polycarbonate théorique</i> | 84.2 | 15.8 | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.19 |

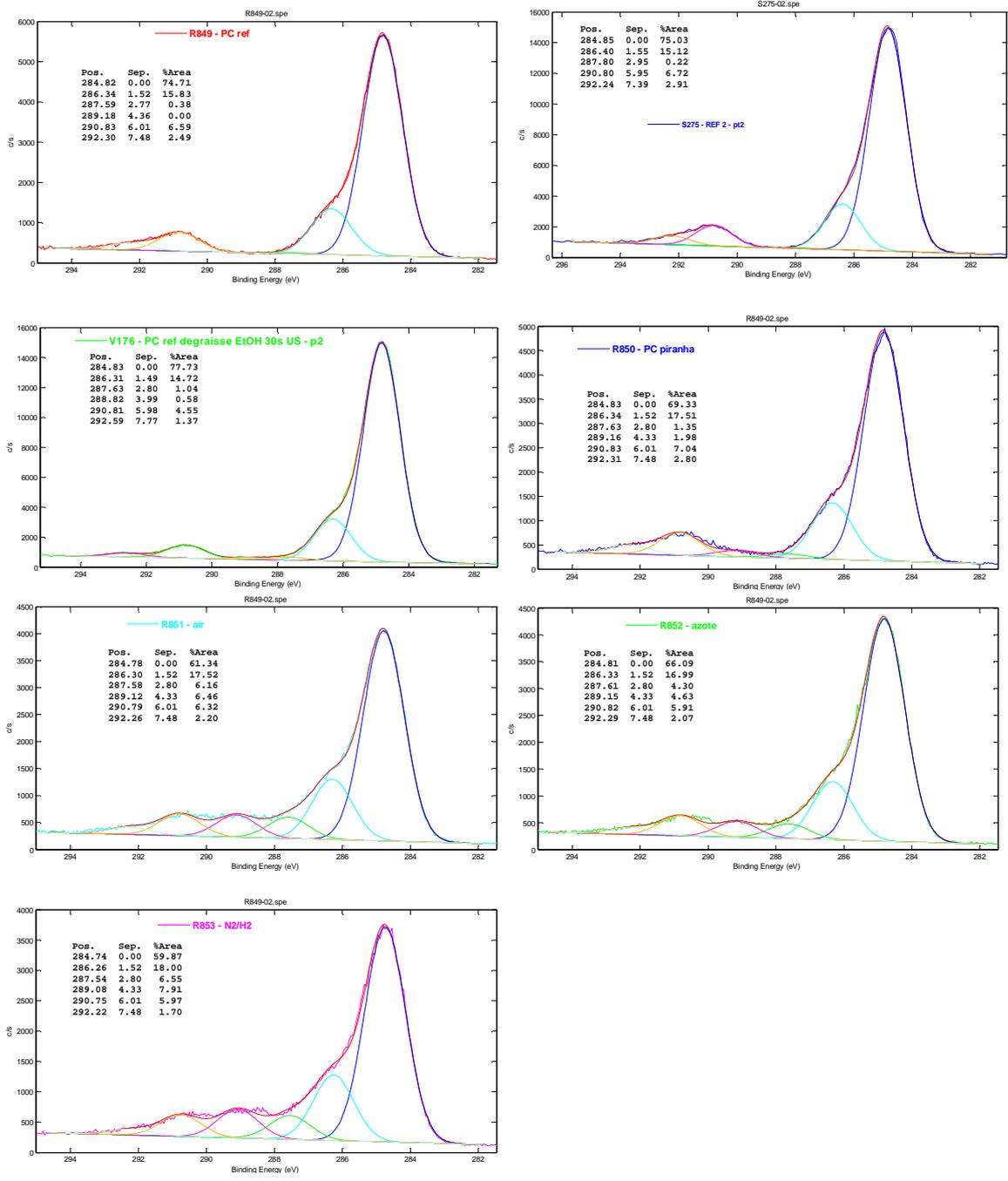


Figure 16-2 : déconvolution des pics C1s des différents échantillons

Tableau 16-2 : Formes chimiques du carbone C1s détecté

| | C-C/C-H | | C-O/C-N | | O-C-O/C=O | | O-C=O | | CO ₃ | | CF ₂ | |
|---|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-----------------|---------|-----------------|---------|
| | propor tion | % atom. | propor tion | % atom. | propor tion | % atom. |
| 1) PC ref | 74.7 | 58.2 | 15.8 | 12.3 | 0.4 | 0.3 | - | - | 6.6 | 5.1 | 2.5 | 2.0 |
| 2) PC gratté | 77.3 | 65.1 | 15.6 | 13.1 | 0.2 | 0.2 | - | - | 6.9 | 5.8 | - | - |
| 3) PC dégraissé Et-OH | 78.8 | 66.0 | 14.9 | 12.5 | 1.1 | 0.9 | 0.6 | 0.5 | 4.6 | 3.8 | - | - |
| 4) PC piranha | 69.3 | 49.0 | 17.5 | 12.4 | 1.4 | 1.0 | 2.0 | 1.4 | 7.0 | 5.0 | 2.8 | 2.0 |
| 5) PC plasma Air | 61.3 | 41.7 | 17.5 | 11.9 | 6.2 | 4.2 | 6.5 | 4.4 | 6.3 | 4.3 | 2.2 | 1.5 |
| 6) PC plasma Azote | 66.1 | 46.3 | 17.0 | 11.9 | 4.3 | 3.0 | 4.6 | 3.2 | 5.9 | 4.1 | 2.1 | 1.5 |
| 7) PC plasma N ₂ /H ₂ | 59.8 | 37 | 18.0 | 11.1 | 6.6 | 4.1 | 7.9 | 4.9 | 6.0 | 3.7 | 1.7 | 1.0 |
| Polycarbonate théorique | 81.0 | 68.2 | 13.0 | 10.9 | - | - | - | - | 6.0 | 5.1 | - | - |

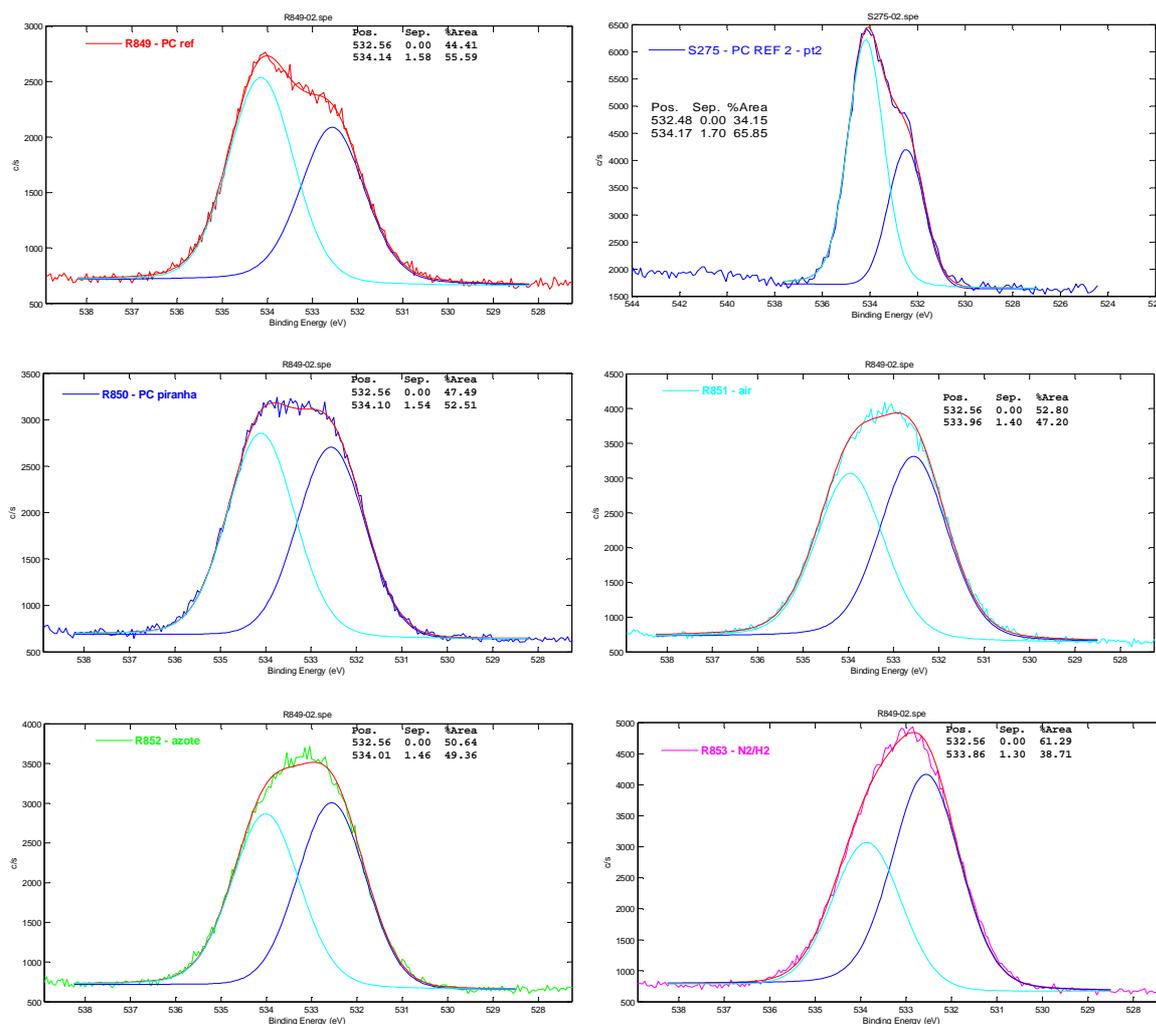


Figure 16-3 : déconvolution des pics O1s des différents échantillons

Tableau 16-3 : Formes chimiques de l'oxygène O1s détecté

| | O=C / O-Si | | O-C | |
|---|------------|------------|------------|------------|
| | proportion | % atomique | proportion | % atomique |
| 1) PC ref | 44.4 | 8.1 | 55.6 | 10.1 |
| 2) PC gratté | 34.2 | 5.4 | 65.8 | 10.4 |
| 3) PC dégraissé Et-OH | | | | |
| 4) PC piranha | 47.5 | 11.2 | 52.5 | 12.4 |
| 5) PC plasma AIR | 52.8 | 14.9 | 47.2 | 13.3 |
| 6) PC plasma Azote | 50.6 | 13.3 | 49.4 | 12.9 |
| 7) PC plasma N ₂ /H ₂ | 61.3 | 19.1 | 38.7 | 12.1 |
| <i>Polycarbonate théorique</i> | 33.0 | 5.2 | 67.0 | 10.6 |

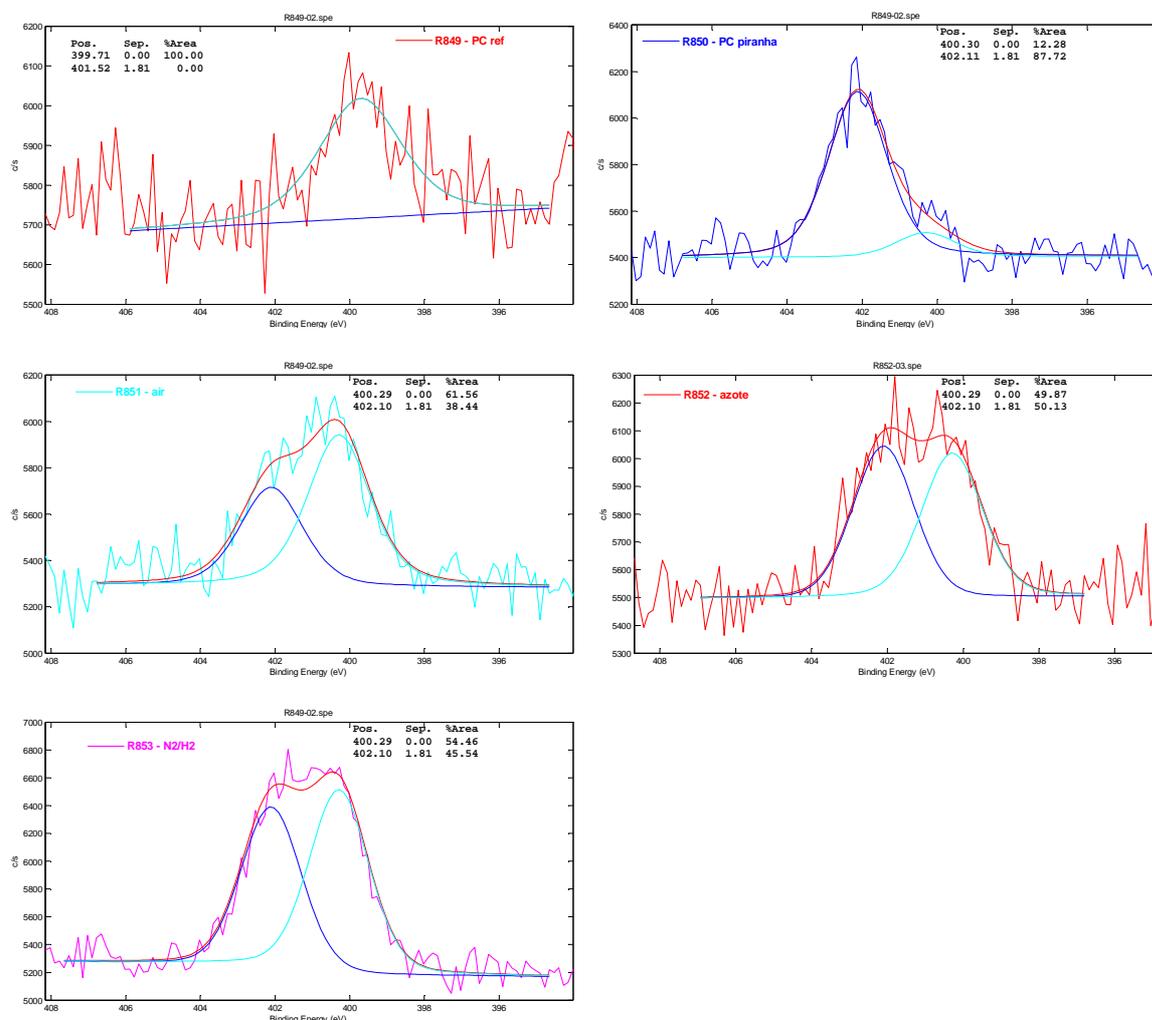


Figure 16-4 : déconvolution des pics N1s des échantillons (sauf le PC gratté, qui ne contient pas d'azote).

Tableau 16-4 : Formes chimiques de l'azote N1s détecté

| | N-C | | N=O / NH ₃ | |
|---|------------|------------|-----------------------|------------|
| | proportion | % atomique | proportion | % atomique |
| 1) PC ref | 100 | 0.5 | - | - |
| 2) PC gratté | - | - | - | - |
| 3) PC dégraissé Et-OH | - | - | - | - |
| 4) PC piranha | 12.3 | 0.1 | 87.7 | 1.0 |
| 5) PC plasma AIR | 61.6 | 0.7 | 38.4 | 0.5 |
| 6) PC plasma Azote | 49.9 | 0.6 | 50.1 | 0.7 |
| 7) PC plasma N ₂ /H ₂ | 54.5 | 1.6 | 45.5 | 1.4 |
| <i>Polycarbonate théorique</i> | - | - | - | - |

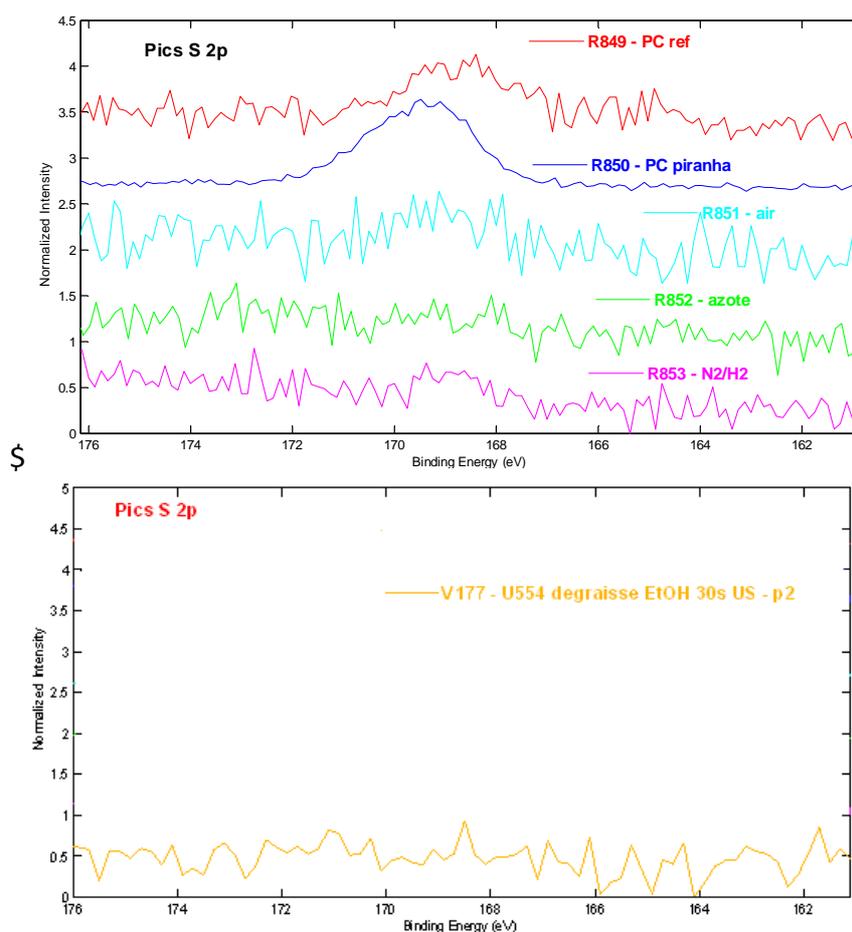


Figure 16-5 : pics correspondant au soufre S2p détecté sur chacun des échantillons qui en contient
 En surface de PC piranha, le pic S2p est centré à 169.4 eV, ce qui correspond à une forme sulfate.

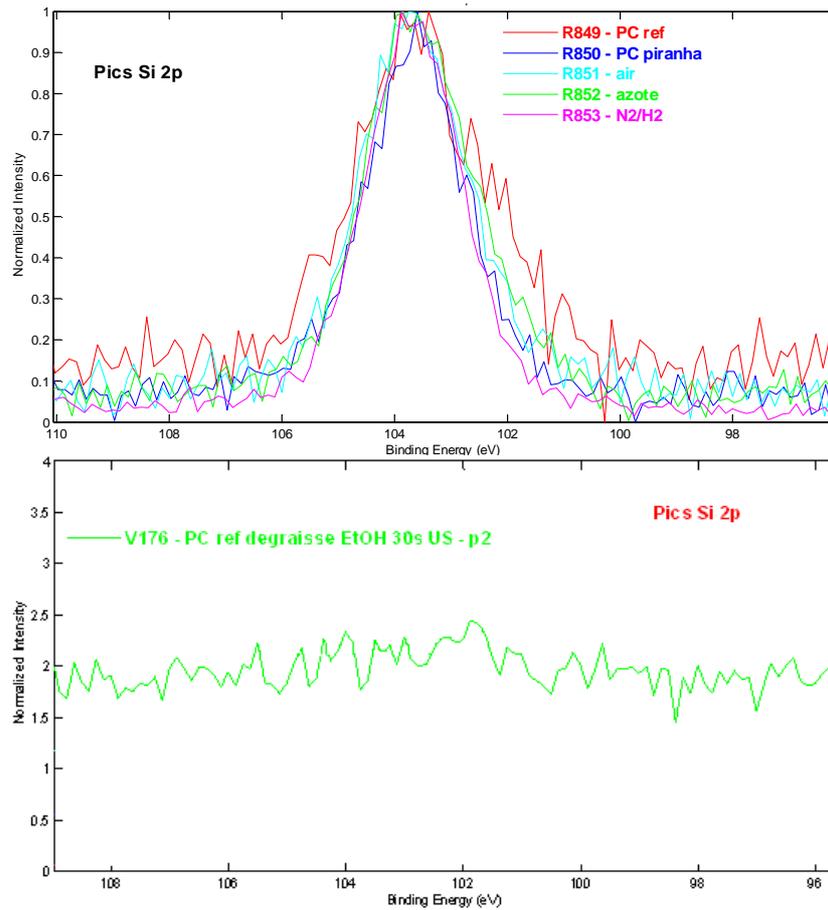


Figure 16-6 : pics correspondant au silicium Si2p détecté sur chacun des échantillons qui en contient

Le pic Si2p centré à 103.6 eV correspond à Si-O, l'épaule à 102.4 eV à Si-C.

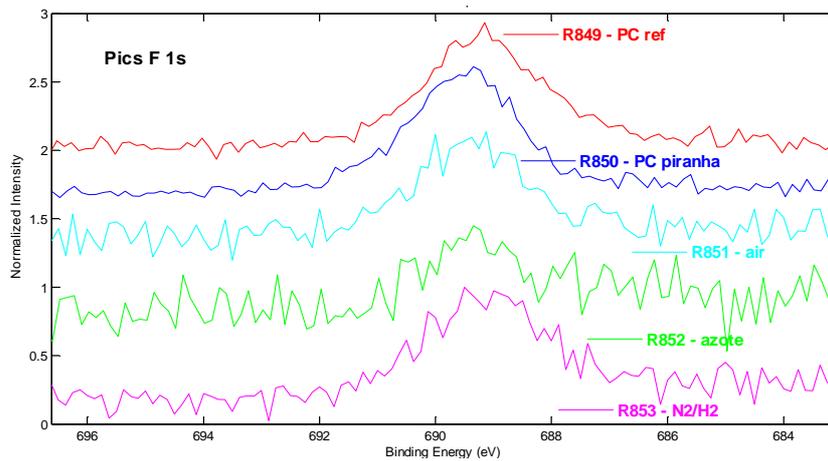


Figure 16-7 : pics correspondant au fluor F1s détecté sur chacun des échantillons qui en contient

Le pic F1s est centré à 689.2 eV, ce qui correspond à du fluor organique (liaisons F-C).

Annexe 17 : retrait des contributions en carbone et en oxygène des agents démoulants sur des échantillons de PC avec différents traitements plasma ou un traitement piranha

- **PC traité plasma air :**

Contribution acide perfluorosulfonique :

- $13 \times F \rightarrow 0,5\%$
- $6 \times C \rightarrow 0,2\%$
- $3 \times O \rightarrow 0,1\%$

Contribution benzotriazole :

Le pourcentage d'azote mesuré après traitement plasma air a beaucoup augmenté par rapport au PC de référence. L'air étant largement composé d'azote, des réactions entre l'air et la surface du PC expliquent probablement cette augmentation de taux d'azote. Cette hypothèse est d'ailleurs validée par la nature des différentes liaisons azotées détectées : alors que pour le PC de référence l'azote était à 100% sous forme N-C, on le trouve à 61,6% sous forme N-C et à 38,4% sous forme N=O ou NH₃ pour le PC traité plasma air, témoignant de l'apparition de nouvelles liaisons. Ces dernières ont donc été formées lors du traitement plasma. Cependant, ce traitement a peut-être également créé des liaisons N-C. Plaçons-nous dans le pire des cas et supposons que ce ne soit pas le cas (c'est-à-dire que toutes les liaisons N-C soient dues à la benzotriazole) :

- $3 \times N \rightarrow 61,6\% \times 1,2 = 0,74\%$
- $6 \times C \rightarrow 1,48\%$

Contribution SiO₂ :

- $1 \times Si \rightarrow 1,1\%$
- $2 \times O \rightarrow 2,2\%$

$$\text{D'où } \frac{O^*}{C^*} = \frac{28,2-0,1-2,2}{68,1-0,2-1,48} = 0,39$$

- **PC traité plasma azote :**

Contribution acide perfluorosulfonique :

- $13 \times F \rightarrow 0,2\%$
- $6 \times C \rightarrow 0,1\%$
- $3 \times O \rightarrow 0,05\%$

Contribution benzotriazole :

Le même raisonnement que pour le traitement plasma air est appliqué.

- $3 \times N \rightarrow 49,9\% \times 1,3 = 0,65\%$
- $6 \times C \rightarrow 1,3\%$

Contribution SiO₂ :

- $1 \times Si \rightarrow 1,9\%$
- $2 \times O \rightarrow 3,8\%$

D'où $\frac{O^*}{C^*} = \frac{26,2-0,05-3,8}{70,0-0,1-1,3} = 0,33$

- **PC traité plasma N₂/H₂ :**

Contribution acide perfluorosulfonique :

- $13 \times F \rightarrow 0,6\%$
- $6 \times C \rightarrow 0,3\%$
- $3 \times O \rightarrow 0,15\%$

Contribution benzotriazole :

Le même raisonnement que pour le traitement plasma air est appliqué.

- $3 \times N \rightarrow 54,5\% \times 3 = 1,64\%$
- $6 \times C \rightarrow 3,28\%$

Contribution SiO₂ :

- $1 \times Si \rightarrow 2,8\%$
- $2 \times O \rightarrow 5,6\%$

D'où $\frac{O^*}{C^*} = \frac{31,2-0,15-5,6}{61,8-0,3-3,28} = 0,44$

- **PC traité solution piranha (H₂O₂/H₂SO₄) :**

Contribution acide perfluorosulfonique :

- $13 \times F \rightarrow 1,8\%$
- $6 \times C \rightarrow 0,8\%$
- $3 \times O \rightarrow 0,4\%$

Contribution benzotriazole :

Le même raisonnement que pour le traitement plasma air est appliqué.

- $3 \times N \rightarrow 12,3\% \times 1,1 = 0,14\%$
- $6 \times C \rightarrow 0,28\%$

Contribution PDMS :

- $1 \times Si \rightarrow 1,3 \%$
- $1 \times C \rightarrow 1,3\%$
- $1 \times O \rightarrow 1,3\%$

Dans le cas du PC traité piranha (traitement chimique), il faut également soustraire la contribution des molécules résiduelles de la solution piranha, que l'on retrouve en surface du PC après traitement. En particulier, le taux de soufre augmente fortement, passant de 0,2% avant traitement (PC ref) à 1,1% après traitement piranha. Le surplus de soufre ($1,1-0,2=0,9\%$) est ici attribué à l'acide sulfurique contenu dans la solution piranha.

Contribution H_2SO_4 :

- $1 \times S \rightarrow 0,9\%$
- $4 \times O \rightarrow 3,6\%$

D'où
$$\frac{O^*}{C^*} = \frac{23,6-0,4-1,3-3,6}{70,8-0,8-0,28-1,3} = 0,27$$

Glossaire :

Retrait : différence relative entre les dimensions intérieures du moule et les dimensions extérieures de la pièce.

Choc Charpy : essai destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette du matériau que l'on souhaite tester, préalablement entaillée.

Proticité : un solvant est dit protique s'il peut former des liaisons hydrogène.

Silice pyrogénique : silice provenant de la pyrolyse de SiCl_4 , aboutissant à des grains amorphes, et poreux de grande surface spécifique.

Valeur onset : température de début de transition vitreuse (\neq midpoint, milieu de la transition vitreuse)

Génotoxicité : Propriété de produire des mutations affectant le patrimoine génétique des organismes exposés

Mutagène : se dit d'un agent qui provoque des mutations au niveau du matériel génétique

Réversion : retour d'un caractère à un état primitif se manifestant par une mutation génique dans l'ADN permettant de retrouver les fonctions d'un gène après qu'il les a perdues suite à une première mutation.

Locus : emplacement physique précis et invariable sur un chromosome.

Clastogène : se dit d'un agent qui provoque des cassures de chromosomes.

Aneugène : se dit d'un agent qui provoque des anomalies dans le nombre de chromosomes.

Transcription : processus biologique permettant de copier les séquences codantes de l'ADN en molécules d'ARN.

Histidine : acide aminé

Tryptophane : acide aminé

Auxotrophie : incapacité d'un organisme vivant de synthétiser un composé organique nécessaire à son développement.

Métabolisme : ensemble des transformations moléculaires et énergétiques qui se déroulent de manière ininterrompue dans la cellule ou l'organisme vivant.

Prototrophie : capacité d'un organisme vivant de synthétiser un composé organique nécessaire à son développement (contraire de l'auxotrophie).

Lipopolysaccharide (LPS) : composant essentiel de la membrane externe des bactéries à Gram négatif (comme *Escherichia Coli* et *Salmonella Typhimurium*) : les mutants sans LPS sont entre autres plus perméables aux agents mutagènes, c'est pourquoi on les utilise pour le test d'Ames.

Choc hypotonique : action de faire gonfler puis éclater une cellule.

PBS : tampon phosphate sodium (Phosphate-Buffered Saline)

Trypsiner : action d'ajouter de la trypsine (enzyme) afin de détacher des cellules de leur milieu.

Mélange de Carnoy : éthanol/acide acétique (3 :1)

Plasmide : molécule d'ADN circulaire naturelle ou modifiée artificiellement dans le but de l'utiliser en recherche biologique.

Luciférase : enzyme

Transfection : transfert de gènes

Lyse : destruction de l'intégrité physique de la membrane plasmique de cellules par l'action d'un agent physique, chimique ou biologique et menant à la mort de la cellule.

Références bibliographiques

1. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>.
2. http://www.bisphenol-a-europe.org/uploads/Lay_FR_Socio-economic%20contribution_090909.pdf.
3. http://ingemeca.org/docs/genie_mecanique/Mat%E9riaux/Plastiques%20et%20composites/Polycarbonates%20PC.pdf.
4. <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/polycarbonate.aspx>.
5. Schmidhauser, J. C.; Longley, K. L., The effect of bisphenol monomer structure on the gas-permeability of aromatic polycarbonates. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *39* (10), 2083-2096.
6. Rivaton, A., Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *49* (1), 163-179.
7. Huang, R.; Van Zyl, A. Polycarbonate graft copolymers. WO2012037461, 2012.
8. Xia, H.; Suo, Z. Y.; Qiang, G. J.; Chang, C. J., Synthesis, characterization, and degradation of a novel L-tyrosine-derived polycarbonate for potential biomaterial applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *110* (4), 2168-2178.
9. Fabbri, P.; Leonelli, C.; Messori, M.; Pilati, F.; Toselli, M.; Veronesi, P.; Morlat-Therias, S.; Rivaton, A.; Gardette, J. L., Improvement of the surface properties of polycarbonate by organic-inorganic hybrid coatings. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *108* (3), 1426-1436.
10. Hwang, D. K.; Moon, J. H.; Shul, Y. G.; Jung, K. T.; Kim, D. H.; Lee, D. W., Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26* (1-3), 783-787.
11. Zhang, H.; Tang, L.; Zhang, Z.; Gu, L.; Xu, Y.; Eger, C., Wear-resistant and transparent acrylate-based coating with highly filled nanosilica particles. *Tribology International* **2010**, *43* (1-2), 83-91.
12. Aegerter, M. A.; Almeida, R.; Soutar, A.; Tadanaga, K.; Yang, H.; Watanabe, T., Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *47* (2), 203-205.
13. Hegemann, D.; Oehr, C.; Vohrer, U., Silica coating imparts scratch resistance to plastics. *Kunststoffe-Plast Europe* **1998**, *88* (11), 2034-2036.
14. Pedrosa, P.; Alves, A.; Barradas, N. P.; Fiedler, P.; Haueisen, J.; Vaz, F.; Fonseca, C., TiN_x coated polycarbonate for bio-electrode applications. *Corrosion science* **2012**, *56*, 49-57.
15. Yuasa, M.; Fukumoto, Y.; Uehara, T.; Noguchi, K. Metal oxide-coated plastics. JP03188264 1991.
16. Checchetto, R.; Miotello, A.; Chayahara, A., Structure and optical properties of boron nitride thin films deposited by radio-frequency sputtering on polycarbonate. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2000**, *12* (44), 9215-9220.
17. Ohya, T.; Nagahama, H.; Yokoyama, S.-I., Preparation of SiO₂-ZrO₂ thin film on polymer substrate. *Shinku* **1999**, *42* (3).
18. Saaem, I.; Ma, K.-S.; Alam, S. M.; Tian, J., Fabrication of plastic biochips. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2010**, *28* (4), 963-968.
19. Lackner, J. M.; Waldhauser, W.; Schwarz, M.; Mahoney, L.; Major, L.; Major, B., Polymer pre-treatment by linear anode layer source plasma for adhesion improvement of sputtered TiN coatings. *Vacuum* **2008**, *83* (2), 302-307.
20. Hall, W. L.; Humphrey, J. S. Coating a polycarbonate substrate with glass. US4190681, 1980.
21. Dobler, H. R.; Eichinger, R. Anti-reflection coatings on optical elements made of transparent organic polymers. US3984581 1976.
22. Xi, J. Q.; Schubert, M. F.; Kim, J. K.; Schubert, E. F.; Chen, M.; Lin, S.-Y.; Liu, W.; Smart, J. A., Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nature Photonics* **2007**, *1* (3), 176-179.

23. Schulz, U.; Lau, K.; Kaiser, N., Antireflection coating with UV-protective properties for polycarbonate. *Applied Optics* **2008**, *47* (13), C83-C87.
24. Jakobs, S.; Schulz, U.; Duparre, A.; Kaiser, N., Characterization of SiO₂ protective coatings on polycarbonate. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1997**, *358* (1-2), 242-244.
25. Katsamberis, D.; Browall, K.; Iacovangelo, C.; Neumann, M.; Morgner, H., Highly durable coatings for automotive polycarbonate glazing. *Progress in Organic Coatings* **1998**, *34* (1-4), 130-134.
26. Shinoda, M.; Nishide, T.; Shichi, Y., Adhesion between polycarbonate substrate and SiO₂ film formed from silane and nitrous-oxide by plasma-enhanced chemical-vapor- deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1994**, *12* (3), 746-750.
27. Schaepekens, M.; Selezneva, S.; Moeleker, P.; Iacovangelo, C. D., High-rate deposition of abrasion resistant coatings using a dual-source expanding thermal plasma reactor. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **2003**, *21* (4), 1266-1271.
28. Theil, J. A.; Tsu, D. V.; Watkins, M. W.; Kim, S. S.; Lucovsky, G., Local bonding environments of Si-OH groups in SiO₂ deposited by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water-vapor. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1990**, *8* (3), 1374-1381.
29. Zajickova, L.; Bursikova, V.; Kucerova, Z.; Franta, D.; Dvorak, P.; Smid, R.; Perina, V.; Mackova, A., Deposition of protective coatings in rf organosilicon discharges. *Plasma Sources Science & Technology* **2007**, *16* (1), S123-S132.
30. Damasceno, J. C.; Camargo, S. S.; Cremona, M., Deposition and evaluation of DLC-Si protective coatings for polycarbonate materials. *Thin Solid Films* **2002**, *420*, 195-199.
31. Bursikova, V.; Dvorak, P.; Zajickova, L.; Franta, D.; Janca, J.; Bursik, J.; Sobota, J.; Klapetek, P.; Blahova, O.; Perina, V., Deposition and characterisation of nanostructured silicon-oxide containing diamond-like carbon coatings. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications* **2007**, *1* (10), 491-495.
32. Nowling, G. R.; Yajima, M.; Babayan, S. E.; Moravej, M.; Yang, X.; Hoffman, W.; Hicks, R. F., Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic. *Plasma Sources Science & Technology* **2005**, *14* (3), 477-484.
33. Caldwell, R. Material and process for electrochemical deposition of nanolaminated brass alloys. WO012789, 2012.
34. Dossier technique : le procédé sol-gel. <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>.
35. Cojocariu, A. M.; Mutin, P. H.; Dumitriu, E.; Aboulaich, A.; Vioux, A.; Fajula, F.; Hulea, V., Non-hydrolytic SiO₂-TiO₂ mesoporous xerogels-Efficient catalysts for the mild oxidation of sulfur organic compounds with hydrogen peroxide. *Catalysis Today* **2010**, *157* (1-4), 270-274.
36. Yoshino, H.; Kamiya, K.; Nasu, H., IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, *126* (1-2), 68-78.
37. Brunet, F.; Lux, P.; Virlet, J., New NMR tools for the characterization of hybrid systems. *New Journal of Chemistry* **1994**, *18* (10), 1059-1064.
38. Volksen, W.; Miller, R. D.; Dubois, G., Low Dielectric Constant Materials. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (1), 56-110.
39. Artaki, I.; Zerda, T. W.; Jonas, J., Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, *81* (3), 381-395.
40. Livage, J.; Sanchez, C., Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *145* (1-3), 11-19.
41. CERTECH Cahier technologique sol-gel. <http://recherche-technologie.wallonie.be/servlet/Repository/cahier-techno-sol-gel.pdf?IDR=6297&saveFile=true>.
42. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3559-3592.
43. Etienne, P.; Sempere, R., Une application industrielle du procédé sol-gel en couches minces : la protection contre la rayure des verres organiques à usage ophtalmique. *Verre* **1998**, *4*.

44. Sanchez, C.; Livage, J., Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New Journal of Chemistry* **1990**, *14* (6-7), 513-521.
45. Sanchez, C.; Ribot, F., Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry* **1994**, *18* (10), 1007-1047.
46. Iwashita, K.; Tadanaga, K.; Minami, T., Water permeation properties of SiO₂-RSiO(3/2) (R=methyl, vinyl, phenyl) thin films prepared by the sol-gel method on nylon-6 substrate. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61* (12), 2173-2177.
47. Lee, M. S.; Jo, N. J., Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistance. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2002**, *24* (2), 175-180.
48. Wu, L. Y. L.; Chwa, E.; Chen, Z.; Zeng, X. T., A study towards improving mechanical properties of sol-gel coatings for polycarbonate. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (6), 1056-1062.
49. Brusatin, G.; Innocenzi, P.; Guglielmi, M.; Babonneau, F., Basic catalyzed synthesis of hybrid sol-gel materials based on 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26* (1-3), 303-306.
50. Robertson, M. A.; Rudkin, R. A.; Parsonage, D.; Atkinson, A., Mechanical and thermal properties of organic/inorganic hybrid coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26* (1-3), 291-295.
51. Li, C. H.; Wilkes, G. L., Silicone/amine resin hybrid materials as abrasion resistant coatings. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (10), 3663-3668.
52. Wu, L. Y. L.; Soutar, A. M.; Zeng, X. T., Increasing hydrophobicity of sol-gel hard coatings by chemical and morphological modifications. *Surface & Coatings Technology* **2005**, *198* (1-3), 420-424.
53. Lakshmi, R. V.; Bharathidasan, T.; Basu, B. J., Superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings with enhanced hardness. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (24), 10421-10426.
54. Basu, B. J.; Hariprakash, V.; Aruna, S. T.; Lakshmi, R. V.; Manasa, J.; Shruthi, B. S., Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *56* (3), 278-286.
55. Huang, S.-I.; Shen, Y.-J.; Chen, H., Study on the hydrophobic surfaces prepared by two-step sol-gel process. *Applied Surface Science* **2009**, *255* (15), 7040-7046.
56. Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Tao, X. M., Synthesis and characterization of hydrophobic silica nanocomposites. *Applied Surface Science* **2006**, *252* (15), 5368-5371.
57. Cardiano, P.; Lo Schiavo, S.; Piraino, P., Hydrorepellent properties of organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, *356* (18-19), 917-926.
58. Wang, H.; Fang, J.; Cheng, T.; Ding, J.; Qu, L.; Dai, L.; Wang, X.; Lin, T., One-step coating of fluoro-containing silica nanoparticles for universal generation of surface superhydrophobicity. *Chemical Communications* **2008**, (7), 877-879.
59. Yang, T.; Tian, H.; Chen, Y., Preparation of superhydrophobic silica films with honeycomb-like structure by emulsion method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *49* (2), 243-246.
60. Rao, A. V.; Lathe, S. S.; Nadargi, D. Y.; Hirashima, H.; Ganesan, V., Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *332* (2), 484-490.
61. Kamitani, K.; Teranishi, T., Development of water-repellent glass improved water-sliding property and durability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *26* (1-3), 823-825.
62. Glaubitt, W.; Loebmann, P., Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: Principles and applications. *Journal of the European Ceramic Society* **2012**, *32* (11), 2995-2999.
63. Jiang, H.; Zhao, W.; Li, C.; Wang, Y., Polymer nanoparticle-based porous antireflective coating on flexible plastic substrate. *Polymer* **2011**, *52* (3), 778-785.
64. Prado, R.; Beobide, G.; Marcaide, A.; Goikoetxea, J.; Aranzabe, A., Development of multifunctional sol-gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, *94* (6), 1081-1088.
65. Cannavale, A.; Fiorito, F.; Manca, M.; Tortorici, G.; Cingolani, R.; Gigli, G., Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses. *Building and Environment* **2010**, *45* (5), 1233-1243.

66. Schulz, U.; Schallenberg, U. B.; Kaiser, N., Antireflection coating design for plastic optics. *Applied Optics* **2002**, *41* (16), 3107-3110.
67. Schulz, U., Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers. *Applied Optics* **2006**, *45* (7), 1608-1618.
68. Li, X.; Shen, J., A scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by sol-gel method. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (19), 6236-6240.
69. Ye, H.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Ye, L.; Xiao, B.; Lv, H.; Jiang, B., Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95* (8), 2347-2351.
70. Zhang, Y.; Zhang, X.; Ye, H.; Xiao, B.; Yan, L.; Jiang, B., A simple route to prepare crack-free thick antireflective silica coatings with improved antireflective stability. *Materials Letters* **2012**, *69*, 86-88.
71. Floch, H. G.; Belleville, P., A Scratch-Resistant Single-Layer Antireflective Coating by a Low Temperature Sol-Gel Route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, *1*.
72. Lay, E.; Wu, D.-S.; Lo, S.-Y.; Horng, R.-H.; Wei, H.-F.; Jiang, L.-Y.; Lee, H.-U.; Chang, Y.-Y., Permeation barrier coatings by inductively coupled plasma CVD on polycarbonate substrates for flexible electronic applications. *Surface & Coatings Technology* **2011**, *205* (17-18), 4267-4273.
73. Chen, T. N.; Wu, D. S.; Wu, C. C.; Chiang, C. C.; Lin, H. B.; Chen, Y. P.; Horng, R. H., Effects of plasma pretreatment on silicon nitride barrier films on polycarbonate substrates. *Thin Solid Films* **2006**, *514* (1-2), 188-192.
74. Erlat, A. G.; Wang, B. C.; Spontak, R. J.; Tropsha, Y.; Mar, K. D.; Montgomery, D. B.; Vogler, E. A., Morphology and gas barrier properties of thin SiO_x coatings on polycarbonate: Correlations with plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions. *Journal of Materials Research* **2000**, *15* (3), 704-717.
75. Letierrier, Y., Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers - Internal stresses. *Progress in Materials Science* **2003**, *48* (1), 1-55.
76. Jang, K.; Kim, H., The gas barrier coating of 3-aminopropyltriethoxysilane on polypropylene film. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, *41* (1), 19-24.
77. Tadanaga, K.; Iwashita, K.; Minami, T.; Tohge, N., Coating and water permeation properties of SiO₂ thin films prepared by the sol-gel method on nylon-6 substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1996**, *6* (1), 107-111.
78. Bang, G.; Kim, S. W., Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18* (3), 1063-1068.
79. Toselli, M.; Marini, M.; Fabbri, P.; Messori, M.; Pilati, F., Sol-gel derived hybrid coatings for the improvement of scratch resistance of polyethylene. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, *43* (1), 73-83.
80. Tamaki, R.; Chujo, Y.; Kuraoka, K.; Yazawa, T., Application of organic-inorganic polymer hybrids as selective gas permeation membranes. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (8), 1741-1746.
81. Minelli, M.; De Angelis, M. G.; Doghieri, F.; Rocchetti, M.; Montenero, A., Barrier Properties of Organic-Inorganic Hybrid Coatings Based on Polyvinyl Alcohol With Improved Water Resistance. *Polymer Engineering and Science* **2010**, *50* (1).
82. Kim, S. W., Preparation and barrier property of poly(vinyl alcohol)/SiO₂ hybrid coating films. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2008**, *25* (5), 1195-1200.
83. Davis, S. R.; Brough, A. R.; Atkinson, A., Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *315* (1-2), 197-205.
84. Gallardo, J.; Galliano, P.; Duran, A., Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coatings: A structural analysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19* (1-3), 393-397.
85. Ramli, J., Effects of UV curing exposure time to the mechanical and physical properties of the epoxy and vinyl ester fiber glass laminates composites. *Journal of Engineering and Applied Sciences* **2011**, *6* (4).

86. Han, Y.-H.; Taylor, A.; Knowles, K. M., Scratch resistance and adherence of novel organic-inorganic hybrid coatings on metallic and non-metallic substrates. *Surface & Coatings Technology* **2009**, *203* (19), 2871-2877.
87. Soloukhin, V. A.; Posthumus, W.; Brokken-Zijp, J. C. M.; Loos, J.; de With, G., Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Polymer* **2002**, *43* (23), 6169-6181.
88. Medda, S. K.; Kundu, D.; De, G., Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *318* (1-2), 149-156.
89. Wouters, M. E. L.; Wolfs, D. P.; van der Linde, M. C.; Hovens, J. H. P.; Tinnemans, A. H. A., Transparent UV curable antistatic hybrid coatings on polycarbonate prepared by the sol-gel method. *Progress in Organic Coatings* **2004**, *51* (4), 312-320.
90. Lee, S.; Oh, K. K.; Park, S.; Kim, J.-S.; Kim, H., Scratch resistance and oxygen barrier properties of acrylate-based hybrid coatings on polycarbonate substrate. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26* (6), 1550-1555.
91. Zayat, M.; Garcia Parejo, P.; Levy, D., Preventing UV-light damage of light sensitive materials using a highly protective UV-absorbing coating. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (8), 1270-1281.
92. Garcia Parejo, P.; Zayat, M.; Levy, D., Photostability and retention of UV absorber molecules in sol-gel hybrid UV-protective coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *53* (2), 280-286.
93. Cui, H.; Zayat, M.; Garcia Parejo, P.; Levy, D., Highly efficient inorganic transparent UV-protective thin-film coating by low temperature sol-gel procedure for application on heat-sensitive substrates. *Advanced Materials* **2008**, *20* (1), 65-+.
94. He, J. Y.; Nebioglu, A.; Zong, Z. G.; Soucek, M. D.; Wollyung, K. M.; Wesdemiotis, C., Preparation of a siloxane acrylic functional siloxane colloid for UV-curable organic-inorganic hybrid films. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206* (7), 732-743.
95. Amberg-schwab, S.; Hoffman, M.; Bader, H.; Gessler, M., Inorganic-organic polymers with barrier properties for water vapor, oxygen and flavors. *Journal of sol-gel science and technology* **1998**, *13* (1-3).
96. De, G.; Kundu, D., Gold-nanocluster-doped inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate and isolation of shaped gold microcrystals from the coating sol. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (11), 4239-4246.
97. Sayilkan, H.; Sener, S.; Sener, E.; Sulu, M., The sol-gel synthesis and application of some anticorrosive coating materials. *Materials Science* **2003**, *39* (5), 733-739.
98. Tan, A. L. K.; Soutar, A. M.; Annergren, I. F.; Liu, Y. N., Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surface & Coatings Technology* **2005**, *198* (1-3), 478-482.
99. http://www.robotmaster.com/app_paint.php. http://www.robotmaster.com/app_paint.php.
100. <http://www.postech.ac.kr/ce/lamp/research3-3.html>. <http://www.postech.ac.kr/ce/lamp/research3-3.html>.
101. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S., Review of sol-gel thin-film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *147*, 424-436.
102. Chen, Z.; Wu, L. Y. L.; Chwa, E.; Tham, O., Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2008**, *493* (1-2), 292-298.
103. Laskarakis, A.; Kassavetis, S.; Gravalidis, C.; Logothetidis, S., In situ and real-time optical investigation of nitrogen plasma treatment of polycarbonate. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2010**, *268* (5), 460-465.
104. Qureshi, A.; Shah, S.; Pelagade, S.; Singh, N. L.; Mukherjee, S.; Tripathi, A.; Deshpande, U. P.; Shripathi, T., Surface Modification of Polycarbonate by Plasma Treatment. In *23rd National Symposium on Plasma Science and Technology*, Mago, V. K.; Ananthapadmanabhan, P. V.; Patil, D. S.; Das, A. K., Eds. 2010; Vol. 208.

105. Vijayalakshmi, K. A.; Mekala, M.; Yoganand, C. P.; Navaneetha Pandiyaraj, K., Studies on modification of surface properties in polycarbonate (PC) film induced by DC glow discharge plasma. *International Journal of Polymer Science* **2011**, 1.
106. Seidel, C.; Kopf, H.; Gotsmann, B.; Vieth, T.; Fuchs, H.; Reihls, K., Ar plasma treated and Al metallised polycarbonate: a XPS, mass spectroscopy and SFM study. *Applied Surface Science* **1999**, 150 (1-4), 19-33.
107. Muir, B. W.; McArthur, S. L.; Thissen, H.; Simon, G. P.; Griesser, H. J.; Castner, D. G., Effects of oxygen plasma treatment on the surface of bisphenol A polycarbonate: a study using SIMS, principal component analysis, ellipsometry, XPS and AFM nanoindentation. *Surface and Interface Analysis* **2006**, 38 (8), 1186-1197.
108. Lai, J. N.; Sunderland, B.; Xue, J. M.; Yan, S.; Zhao, W. J.; Folkard, M.; Michael, B. D.; Wang, Y. G., Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Applied Surface Science* **2006**, 252 (10), 3375-3379.
109. Kraus, R. G.; Emmons, E. D.; Thompson, J. S.; Covington, A. M., Infrared absorption spectroscopy of polycarbonate at high pressure. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008**, 46 (7), 734-742.
110. Li, C. H.; Wilkes, G. L., The mechanism for 3-aminopropyltriethoxysilane to strengthen the interface of polycarbonate substrates with hybrid organic-inorganic sol-gel coatings. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1997**, 7 (4), 203-216.
111. Zhang, X.; Wu, W.; Wang, J.; Tian, X., Direct synthesis and characterization of highly ordered functional mesoporous silica thin films with high amino-groups content. *Applied Surface Science* **2008**, 254 (9), 2893-2899.
112. Keranen, M.; Gnyba, M.; Raerinne, P.; Kololuoma, T.; Maaninen, A.; Rantala, J. T., Synthesis and characterization of optical sol-gel adhesive for military protective polycarbonate resin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, 31 (1-3), 369-372.
113. Song, K. C.; Park, J. K.; Kang, H. U.; Kim, S. H., Synthesis of hydrophilic coating solution for polymer substrate using glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 27 (1), 53-59.
114. Mirabella, F. M. J.; Harrick, N. J., *Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement*. 1985.
115. Grill, A.; Neumayer, D. A., Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics* **2003**, 94 (10), 6697-6707.
116. Zheng, C.; Lin, A. m.; Zhen, X.; Feng, M.; Huang, J.; Zhan, H., Microstructures and properties of ORMOSIL comprising methyl, vinyl, and gamma-glycidoxypropyl-substituted silica. *Optical Materials* **2007**, 29 (11), 1543-1547.
117. Alam, T. M.; Henry, M., Empirical calculations of Si-29 NMR chemical shielding tensors: A partial charge model investigation of hydrolysis in organically modified alkoxy silanes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, 2 (1), 23-28.
118. Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M., Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (26), 6686-6694.
119. Rau, C.; Kulisch, W., Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films* **1994**, 249 (1), 28-37.
120. Choi, J. Y.; Kim, C. H.; Kim, D. K., Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, 81 (5), 1184-1188.
121. Barbe, C. J.; Cassidy, D. J.; Triani, G.; Latella, B. A.; Mitchell, D. R. G.; Finnie, K. S.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L.; Collins, G. A., Sol-gel bonding of silicon wafers - Part 2. Influence of the sol-gel chemistry on bond morphology and interfacial energy. *Thin Solid Films* **2005**, 488 (1-2), 160-166.

122. Barbe, C. J.; Cassidy, D. J.; Triani, G.; Latella, B. A.; Mitchell, D. R. M.; Finnie, K. S.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L.; Collins, G. A., Low temperature bonding of ceramics by sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2000**, *19* (1-3), 321-324.
123. Zhang, X.; Hu, L.; Sun, D.; Zhao, W., Study of three-dimensional configurations of organic/inorganic hybrid nanostructural blocks: A quantum chemical investigation for cage structure of (gamma-glycidoxypropyl)silsesquioxanes. *Journal of Molecular Structure* **2008**, *872* (2-3), 197-204.
124. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3787-3811.
125. Barbe, C. J.; Cassidy, D. J.; Triani, G.; Latella, B. A.; Mitchell, D. R. G.; Finnie, K. S.; Short, K.; Bartlett, J. R.; Woolfrey, J. L.; Collins, G. A., Sol-gel bonding of silicon wafers - Part 1: Influence of the processing temperature on final bond morphology and interfacial energy. *Thin Solid Films* **2005**, *488* (1-2), 153-159.
126. Veprek, S.; Veprek-Heijman, M. G. J.; Karvankova, P.; Prochazka, J., Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films* **2005**, *476* (1), 1-29.
127. Ferchichi, A.; Calas-Etienne, S.; Smaïhi, M.; Etienne, P., Study of the mechanical properties of hybrid coating as a function of their structures using nanoindentation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354* (2-9), 712-716.
128. Benitez, F.; Martinez, E.; Galan, M.; Serrat, J.; Esteve, J., Mechanical properties of plasma deposited polymer coatings. *Surface & Coatings Technology* **2000**, *125* (1-3), 383-387.
129. Creus, J.; Idrissi, H.; Mazille, H.; Sanchette, F.; Jacquot, P., Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer. *Surface & Coatings Technology* **1998**, *107* (2-3), 183-190.
130. Kozuka, H.; Fujita, M.; Tamoto, S., Polysilazane as the source of silica: the formation of dense silica coatings at room temperature and the new route to organic-inorganic hybrids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2008**, *48* (1-2), 148-155.
131. Seco, A. M.; Goncalves, M. C.; Almeida, R. M., Densification of hybrid silica-titania sol-gel films studied by ellipsometry and FTIR. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2000**, *76* (3), 193-199.
132. Liu, Y.; Lue, C.; Li, M.; Zhang, L.; Yang, B., High refractive index organic-inorganic hybrid coatings with TiO₂ nanocrystals. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *328* (1-3), 67-72.
133. Boissiere, C.; Grosso, D.; Lepoutre, S.; Nicole, L.; Bruneau, A. B.; Sanchez, C., Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir* **2005**, *21* (26), 12362-12371.
134. Purcar, V.; Stamatin, I.; Cinteza, O.; Petcu, C.; Raditoiu, V.; Ghiurea, M.; Miclaus, T.; Andronie, A., Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process. *Surface & Coatings Technology* **2012**, *206* (21), 4449-4454.
135. Lanford, W. A.; Davis, K.; Lamarche, P.; Laursen, T.; Groleau, R.; Doremus, R. H., Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1979**, *33* (2), 249-266.
136. Harvey, K. B.; Litke, C. D.; Boase, C. A., The dissolution of a simple glass. *American Ceramic Society Bulletin* **1983**, *62* (8), 880-880.
137. Villegas, M. A., Chemical and microstructural characterization of sol-gel coatings in the ZrO₂-SiO₂ system. *Thin Solid Films* **2001**, *382* (1-2), 124-132.
138. Soler-Illia, G.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C., Designed synthesis of large-pore mesoporous silica-zirconia thin films with high mixing degree and tunable cubic or 2D-hexagonal mesostructure. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (12), 1879-1886.
139. Nouri, E.; Shahmiri, M.; Rezaie, H. R.; Talayian, F., Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol-gel process. *Surface & Coatings Technology* **2011**, *205* (21-22), 5109-5115.
140. Ames, B. N.; McCann, J.; Yamasaki, E., Methods for detecting carcinogens and mutagens with salmonella-mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Research* **1975**, *31* (6), 347-363.

141. Maron, D. M.; Ames, B. N., Revised methods for the salmonella mutagenicity test. *Mutation Research* **1983**, *113* (3-4), 173-215.
142. Knasmuller, S.; Mersch-Sundermann, V.; Kevekordes, S.; Darroudi, F.; Huber, W. W.; Hoelzl, C.; Bichler, J.; Majer, B. J., Use of human-derived liver cell lines for the detection of environmental and dietary genotoxicants; current state of knowledge. *Toxicology* **2004**, *198* (1-3), 315-328.
143. Wilkening, S.; Stahl, F.; Bader, A., Comparison of primary human hepatocytes and hepatoma cell line HEPG2 with regard to their biotransformation properties. *Drug Metabolism and Disposition* **2003**, *31* (8), 1035-1042.
144. Hartmann, S. R.; Hahn, E. L., Nuclear double resonance in rotating frame. *Physical Review* **1962**, *128* (5), 2042-&.
145. Pines, A.; Gibby, M. G.; Waugh, J. S., Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *Journal of Chemical Physics* **1973**, *59* (2), 569-590.
146. Le Bourhis, E., Indentation mechanics and its application to thin film characterization. *Vacuum* **2008**, *82* (12), 1353-1359.
147. Oliver, W. C.; Pharr, G. M., An improved technique dor determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **1992**, *7* (6), 1564-1583.
148. Fenech, M., The in vitro micronucleus technique. *Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* **2000**, *455* (1-2), 81-95.